

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

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によつて相関係を明確にし、これにまづいて NMR の吸収線形と T_1 の温度依存性（さうに T_1 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_1 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ンプ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 Helise 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を試料の中に入れてあるために、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, π に寄与する運動は並進拡散であることを π 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

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

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

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, $\times 4$ 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 Reorientation	$\Delta H^*/\text{kJmol}^{-1}$	$6.80 \pm 0.03 (T_1)$	$6.98 \pm 0.02 (T_1)$
	$\tau_0/10^{-13} \text{ s}$	$2.8 \pm 0.2 (T_1)$	$3.0 \pm 0.1 (T_1)$
Isotropic Molecular Reorientation	$\Delta H^*/\text{kJmol}^{-1}$	$38 \pm 3 (T_1)$	
		$33.4 \pm 6.0 (\delta H)$	$37.2 \pm 6.0 (\delta H)$
		τ_0/s	
		$4.8 \times 10^{-19} (T_1)$	
		$5.4 \times 10^{-17} (\delta H)$	$2.8 \times 10^{-17} (\delta H)$
		3.0×10^{-21}	4.4×10^{-21}

また、両相共に 50 K 以下で吸収線形および T_1 に $\times 4$ ル基のトン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 $\times 4$ ル基の軸性再配向運動のみが NMR の吸収線形によって観測された。 T_1 の測定は 77 K 以上で行なったので T_1 極小は得られなかったが 26.9 K に存在すると推定できた。この運動の ΔH^* と τ_0 は、それぞれ、 $2.6 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-13} \text{ s}$ であった。液相では、並進拡散の ΔH^* ($8.6 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) と融解のエントルピー ($9.24 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$) とが、ほぼ同じ値をもちこころには興味がある。

$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ と $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の柔粘性結晶については、 T_1 の温度および圧力依存性の測定を行ない、相転移に伴う T_1 のジャンプを利用し、

融解，柔粘性結晶—普通の結晶相転移の P-T

曲線と求め相図を作製した。また，この P-T

曲線は，Simon-Glatzel の経験式

$$\text{C(CH}_3)_3\text{NO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{融解} \quad \ln\{P(\text{atm}) + 4850\} = 1.003 + 1.314 \ln\{T(\text{K})\} \\ \text{転移} \quad \ln\{P(\text{atm}) + 11350\} = 0.0551 + 1.668 \ln\{T(\text{K})\} \end{array} \right.$$

$$\text{C(CH}_3)_3\text{COOH} \left\{ \begin{array}{l} \text{融解} \quad \ln\{P(\text{atm}) + 5270\} = 0.9895 + 1.323 \ln\{T(\text{K})\} \\ \text{転移} \quad \ln\{P(\text{atm}) + 5870\} = 0.2435 + 1.496 \ln\{T(\text{K})\} \end{array} \right.$$

で実測値をよく再現できた。さらに，並進拡

散および分子回転の ΔH^* ， ΔV^* を圧力・温度

の関数で

$$\text{C(CH}_3)_3\text{NO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{\text{c}}^* = 1.15 \times 10^{-1} P (\text{MPa}) + 31.5 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 90 \text{MPa}) \\ \Delta V_{\text{c}}^* = 1.55 \times 10^{-1} T (\text{K}) - 2.3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (290\text{K} - 320\text{K}) \\ \Delta H_{\text{r}}^* = 1.13 \times 10^{-2} P (\text{MPa}) + 5.74 \text{ kJmol}^{-1} \quad (90 - 150 \text{MPa}) \\ \Delta V_{\text{r}}^* = 6.88 \pm 0.58 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (276\text{K} - 288\text{K}) \end{array} \right.$$

$$\text{C(CH}_3)_3\text{COOH} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{\text{r}}^* = 7.18 \times 10^{-2} P (\text{MPa}) + 34.4 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 60 \text{MPa}) \\ \Delta V_{\text{r}}^* = 1.50 \times 10^{-1} T (\text{K}) - 18.6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (290\text{K} - 305\text{K}) \end{array} \right.$$

と求めた。C(CH₃)₃COOH の柔粘性結晶相，液相

については，¹H-NMR のみならず¹³C-NMR を用いて，

四級炭素の¹³C-NMR から緩和過程と分子運動

について考察し，¹H-NMR では除くことのでき

なかつたカルボキシルプロトンの影響を除いて分子運動を議論できた。その結果は、 ΔH_f の値として $^1\text{H-NMR}$ の常圧下での値 ($35.0 \pm 0.8 \text{ kJmol}^{-1}$) よりも大きい $56.4 \pm 6.3 \text{ kJmol}^{-1}$ を得た。液相においては、 $\times 4$ ル炭素の NOE を測定し、 τ_1 への純粋な双極子緩和の寄与を求めるとかできた。これらの結果、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ 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桁ほど小さい分子回転が、 τ_1 を支配していることがわかった。

τ_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と融解を起すことがわかった。一方、分子回転の相関時間は柔粘性結晶の融解のパラメータとはなり得ないことも明確になった。また、 $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ 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ことがわかった。さらに $C(CH_3)_3X$ 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も明らかになった。

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，なご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用圧力セル	17
-------	----------	----

2.2.2	試料の精製および圧力セルへの	
-------	----------------	--

	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	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	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_1 と分子運動	54
3.3.1.4	液相での T_1 と分子運動	67
3.3.2	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	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_1 と分子運動	82
3.3.2.4	液相での T_1 と分子運動	85
3.4	まとめ	86
付録	$\times 4$ 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 $(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ のスピンの格子緩和時間と

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 吸収線形と二次モメント 103

4.3.2 常圧下でのスピンの格子緩和時間 107

4.3.3 柔粘性結晶相でのスピンの格子

緩和時間の圧力依存性 119

4.3.4 相同 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	
	スピン格子緩和時間の温度および	
	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	相関	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	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ and $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$...	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単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、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い配向的に無秩序な結晶相（しかし、ここでは自由回転ではなく束縛回転である。）を有

するものが多い。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)] によっ
 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)] 及び Staveley [L. A. Staveley, Ann. Rev. Phys. Chem.,
13, 351 (1962)] によって、これらの物質の一般
 的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, 及び
 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、格
 子欠陥が多く (defect structure), 及び粘性 (
 molecular mobility) を示す。また、自己拡散係数
 (D) が、普通の結晶 ($D \sim 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) に比べて
 数桁大きい (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。) 。 さうに、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れる結晶状態である。

固体におけるNMRのスピン格子緩和時間(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おそ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、おそ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化エネルギーは、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とにより、分子運動の活性化過程におけるパラメータ - (ΔH^* , ΔS^* , ΔV^*) を得ることができ、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った。

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、さらに、安価にで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、 ν の圧力依存性、 ν 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クイン増幅器は、タイプ9401(Ortec Brookdeal)であり、記録計はモデルSP-H3(理研電子)である。

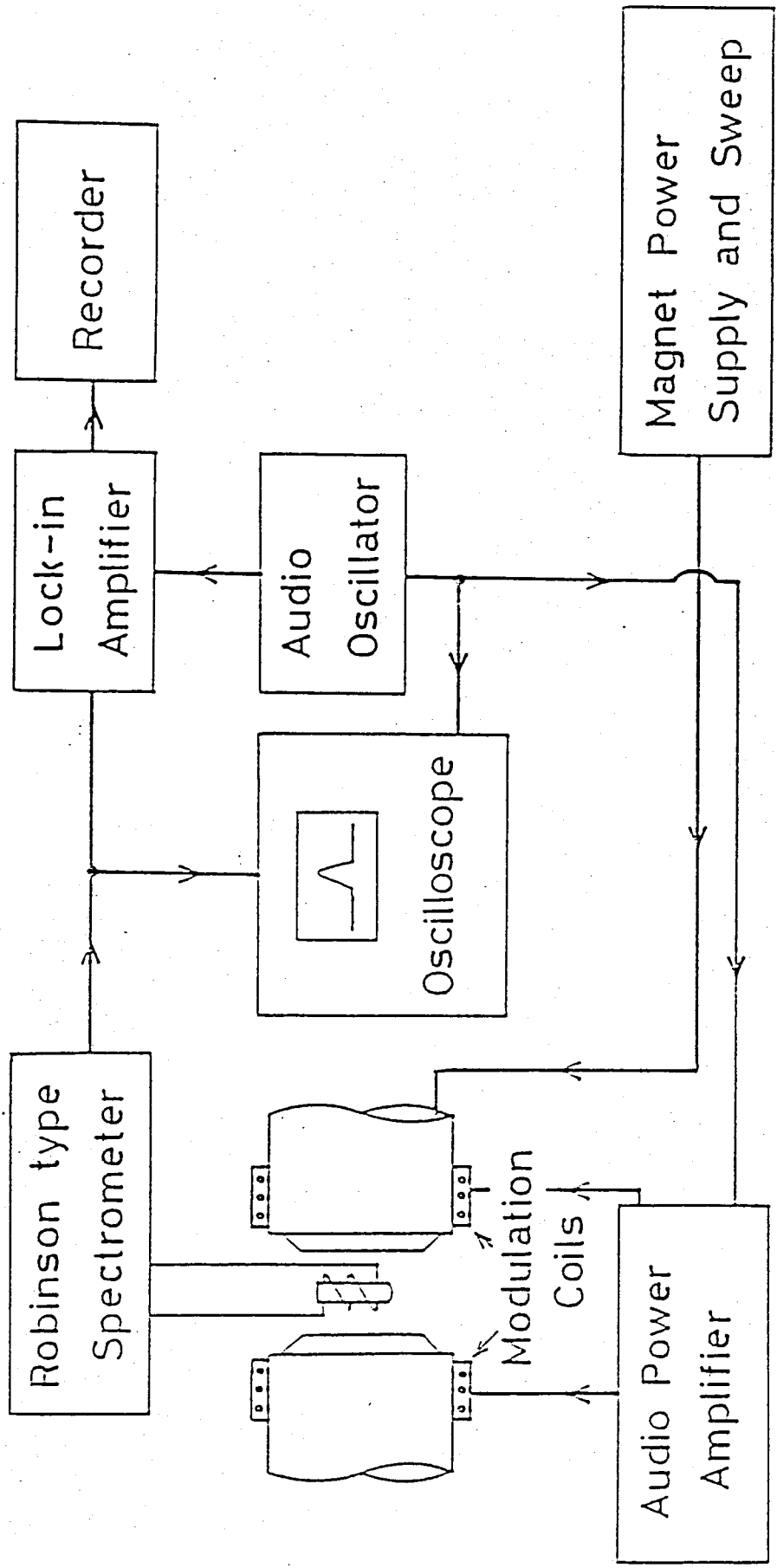


Fig. 2.1 Block Diagram of CW Apparatus

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、300 mm であり、磁極間隔は 65 mm である。スピン格子緩和時間 (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 - 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、市村氏の製作したものである。NMR の自由誘導減衰 (FID) は、プリアンプ PA-620 (Arenberg) およびビデオアンプ WA-600-E (Arenberg) を用い、コヒーレンス検出を行なった。また、用いたシンクロスコピーは、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 ($\pi - \tau - \pi/2$ パルス系列) と、多重パルス飽和法 ($(\pi/2)_{\text{comb}} - \tau - \pi/2$ パルス系列) とによって測定した。

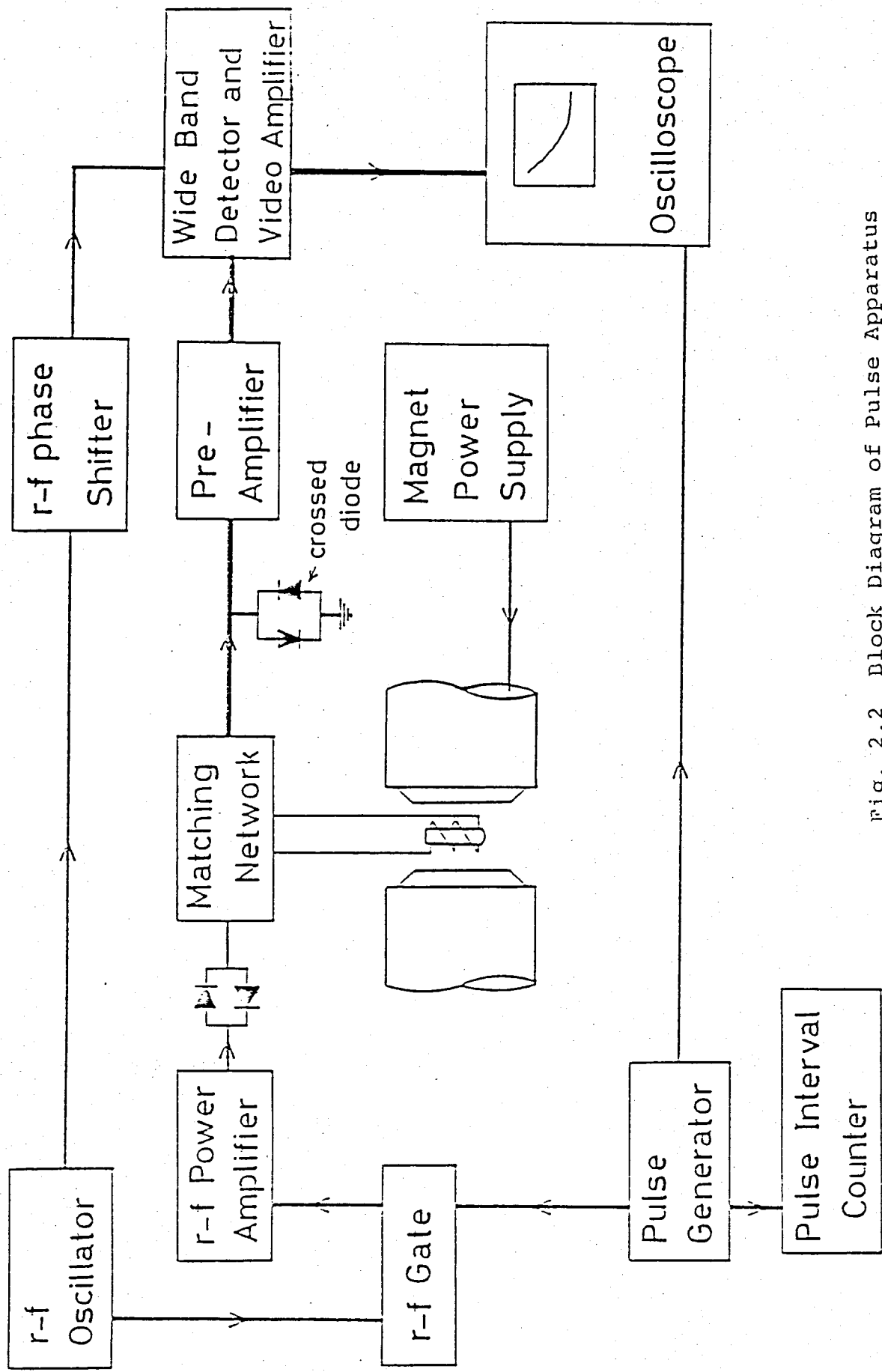


Fig. 2.2 Block Diagram of Pulse Apparatus

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っ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-コンスタンタン熱電対; 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-コンスタンタン熱電対; e, ヒーター; f, 銅製シールドカン; g, 冷却伝達用銅棒; h, 冷却用液体キッ素; i, テフロン製スパーサー; A, 熱電対; B, 分光器への接続用BNC型プラグ; C, 液体キッ素注入用管; D, 熱電対(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 $50\ \Omega$ とした。

寒剤用の液体キッ素は注入管(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 $0.2\ \text{mm}$ 、外径 $15\ \text{mm}$)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(

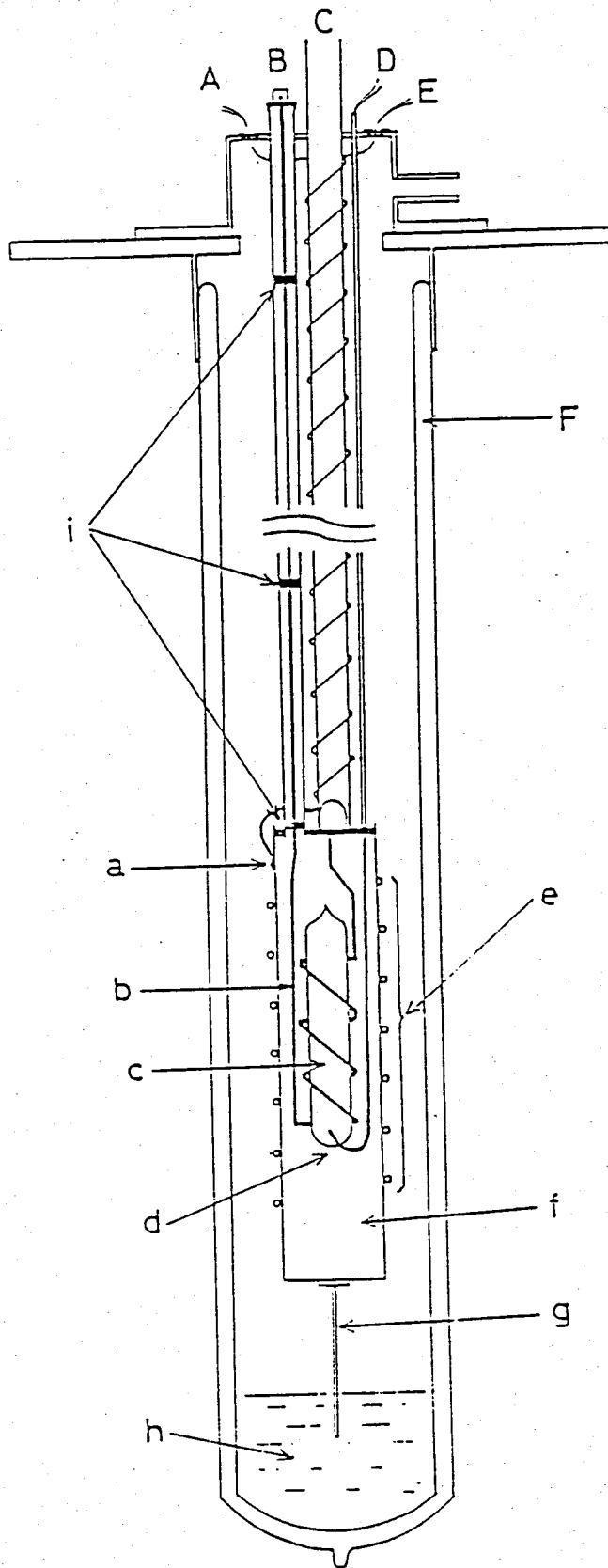


Fig. 2.3 Cryostat Assembly

厚さ 0.2 mm , 外径 10 mm のものを外側に , 外径 2 mm
 のものを内側にした同軸管) 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 - 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
 度制御のブロック図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
 ドカ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を
 用いて OP-アンプ ($\mu\text{A}741$) 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
 て液体窒素によって冷される。ヒーター用

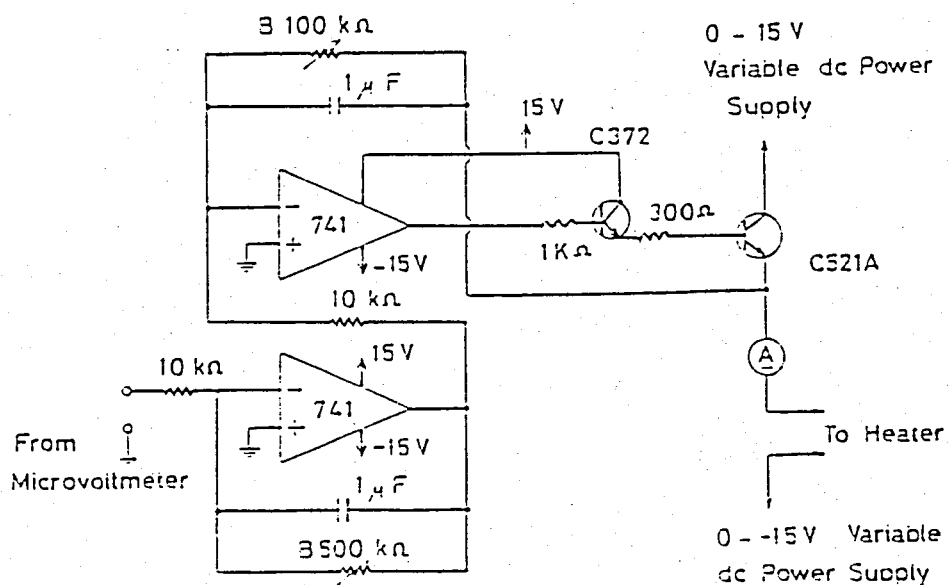
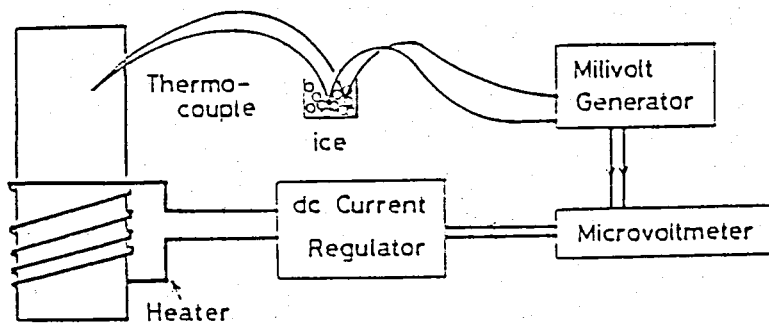


Fig. 2.4 Block Diagram of Temperature Controller System and Circuit Diagram of dc Current Regulator

電流のコントロールにはガス電流の小さく
てすむパワートランジスタ 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 のガス電流をかせい
だ。ヒーターには $0 \sim 0.6 \text{ A}$ 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。この装置によって $\pm 0.1 \text{ K}$ 以
内で温度制御を行なった。

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 NMR⁽⁴⁾ JNM-PHT-60 (日本電子) を用い、測定周波数 15.036 MHz で $C(CH_3)_3COOH$ の ^{13}C 核について行なった。 ^{13}C -NMR の測定にはプロトンカップリング法とプロトンデカップリング法を用いた。ラジオ波の周波数測定には周波数カウンタ - 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、ガスフロー法によって $\pm 1K$ 以内で制御し、デジタルマルチメータ - 3465A (Hewlett Packard) による銅コンスタント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) を用いて行なった。静磁場の固定は外径 10 mm の試料管にさすに試料を入れた外径 8 mm の試料管を入れ、こゝろ二つの試料管の間に重水を入れ、この 2H 核の NMR ロック (外部ロック) によって行なった。

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ことに留意し、分子性物質の分子運動に変化を与えるに十分な圧力 300 MPa までを目標に構造の簡単な円筒状クランプ型のセルを試作した。この NMR 用セルには非強磁性材料でかつ硬度が高い 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そ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も真空中で行なえるように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)

節でこのサンプリングの装置について説明する。

2.2.1 NMR用圧力セル

材料の Be-Cu 合金 (住友特殊金属) 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 用圧力セルの形状と構成を示す。この NMR 用圧力セルは内径 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ミリニダ - 内部の隅、角の部分は応力集中をさけるために 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熱処理を行なった。590 K の電気炉中に約 3 時間熱し、それ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 以上の引張り強度が期待できる。圧力セルの耐圧は以上のような熱処理を行なった後には内径外径比がその目安となる。この比はセルのどの部分でも 1.9 以上であ

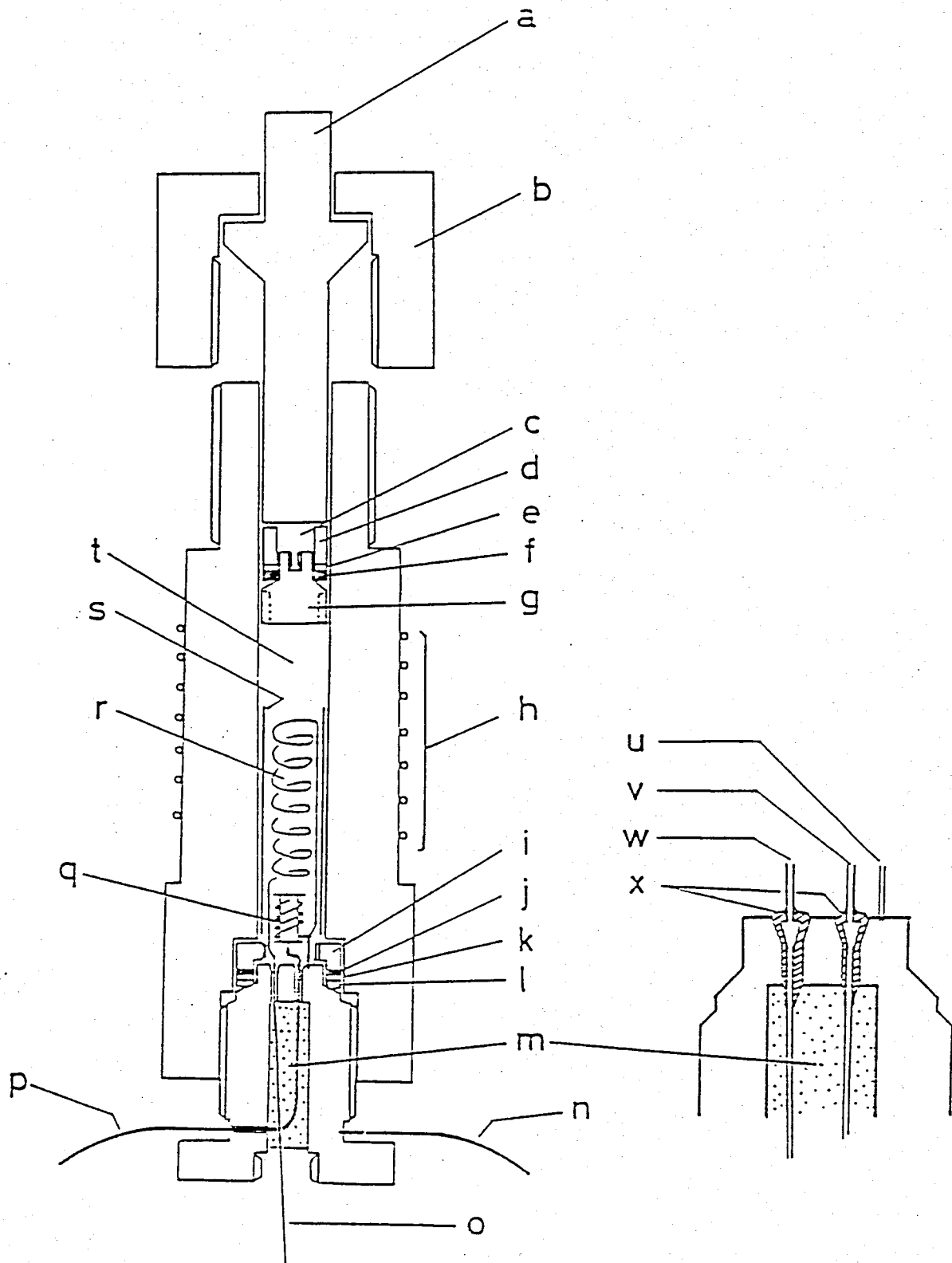


Fig. 2.5 High Pressure NMR Probe Assembly

り本研究での圧力目標までには十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も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る。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ゲージによって200MPaまでの較正を行なった。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以下で減圧方向には、最大0.03Ω程度の抵抗値の履歴をみたが

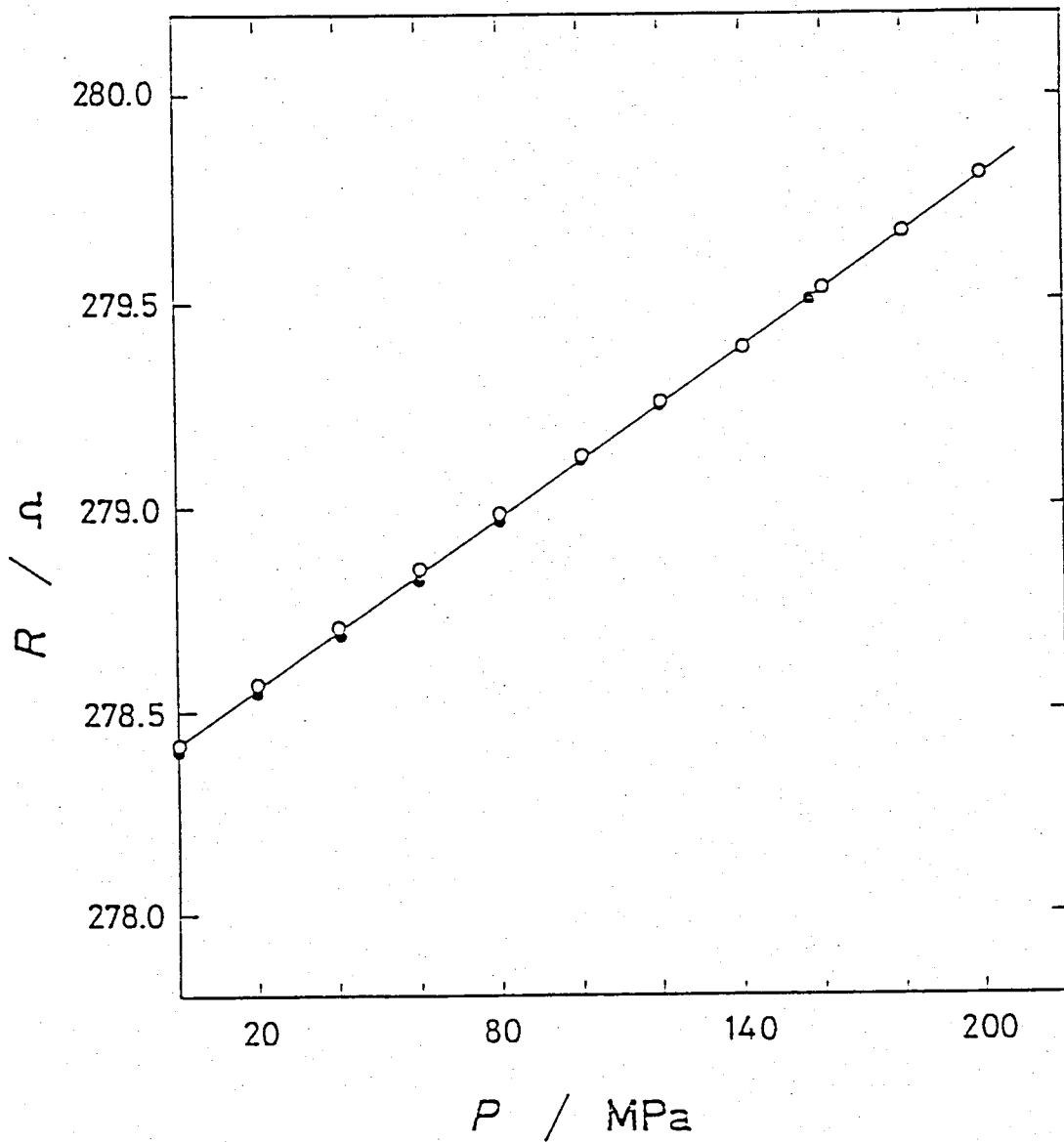


Fig. 2.6 The Relation between the Resistance of the Manganin Coil (Manganin Gauge) and Heise Gauge at Room Temperature

100 MPa 以上では可逆的であった。マニガニ
 ゲージの温度依存性は室温付近ではあまりみ
 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
 ガニゲージの温度較正を行なった。このマ
 ニガニ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
 ゲージの較正ができなかつたので Wang が報
 告しているマニガニ線⁸⁾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 - 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ゲージで
 1.4 MPa に相当するのでこの誤差はさけられな

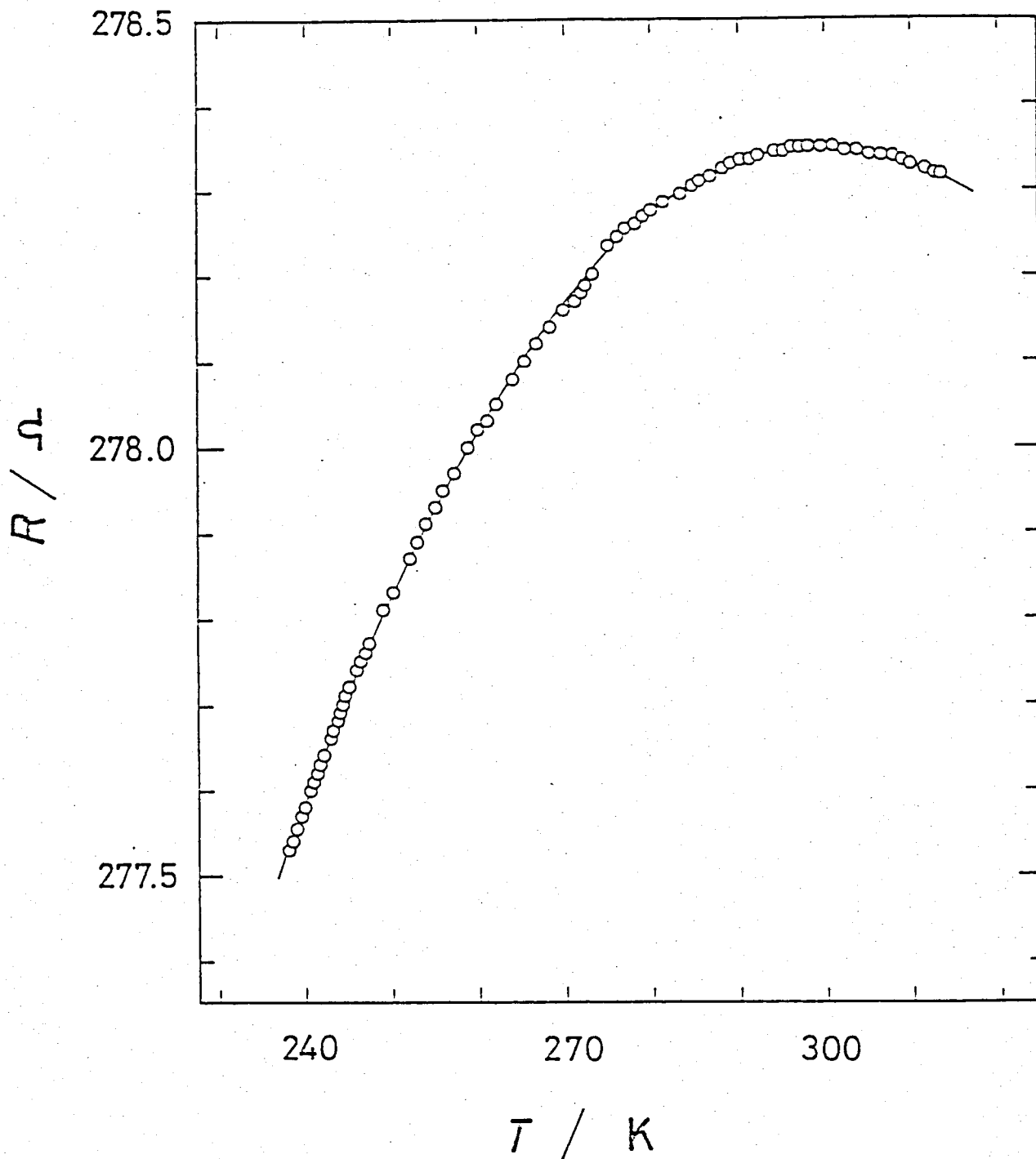


Fig. 2.7 Temperature Dependence of the Manganin Gauge at 0.1 MPa

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，較正温度範囲内では無視できるが，このマニガ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ガイドスタンダード #400B (Ciba Geigy) を用い，柔粘性結晶の場合には，エポキシハテ XD 580 (Ciba Geigy) を用いた。さらに，電極リードの部分(m)は，アラルガ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ガ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ラン($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)に固化したアラルガイドを二昼夜浸して ^{13}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チャートのノ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。

パッキングは電極プラグの部分に試料室側

が、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)、鉛ワッ
 シャー(l)を順々に用い、ポストン部には試料
 室側からテフロンワッシャー(f)、Be-Cuワッシャ
 ー(e)、Be-Cuサポーター(d)を用いた。ポスト
 ンの頭部には引き抜き用のネジを切っておい
 た。rfコイルとシリンドラ壁との電氣的接触
 を防止するために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、
 圧カセルの外側で絶縁テープによってセルと
 電氣的絶縁をした熱電対を密着しそれを発泡
 スチロールでふおい測定した。

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(h)とテューブ
 ビンの底に入れた液体窒素とによって制御
 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。

圧カ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このラインから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)とから構成されている。高圧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)中にテモシキエラーシープ(3A~4A)を用い脱水した。このテモシキエラーシープは、500K, 真空中でガイスター管によって、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)中に脱水した試料は、真空蒸留によって容器(B)に移される。

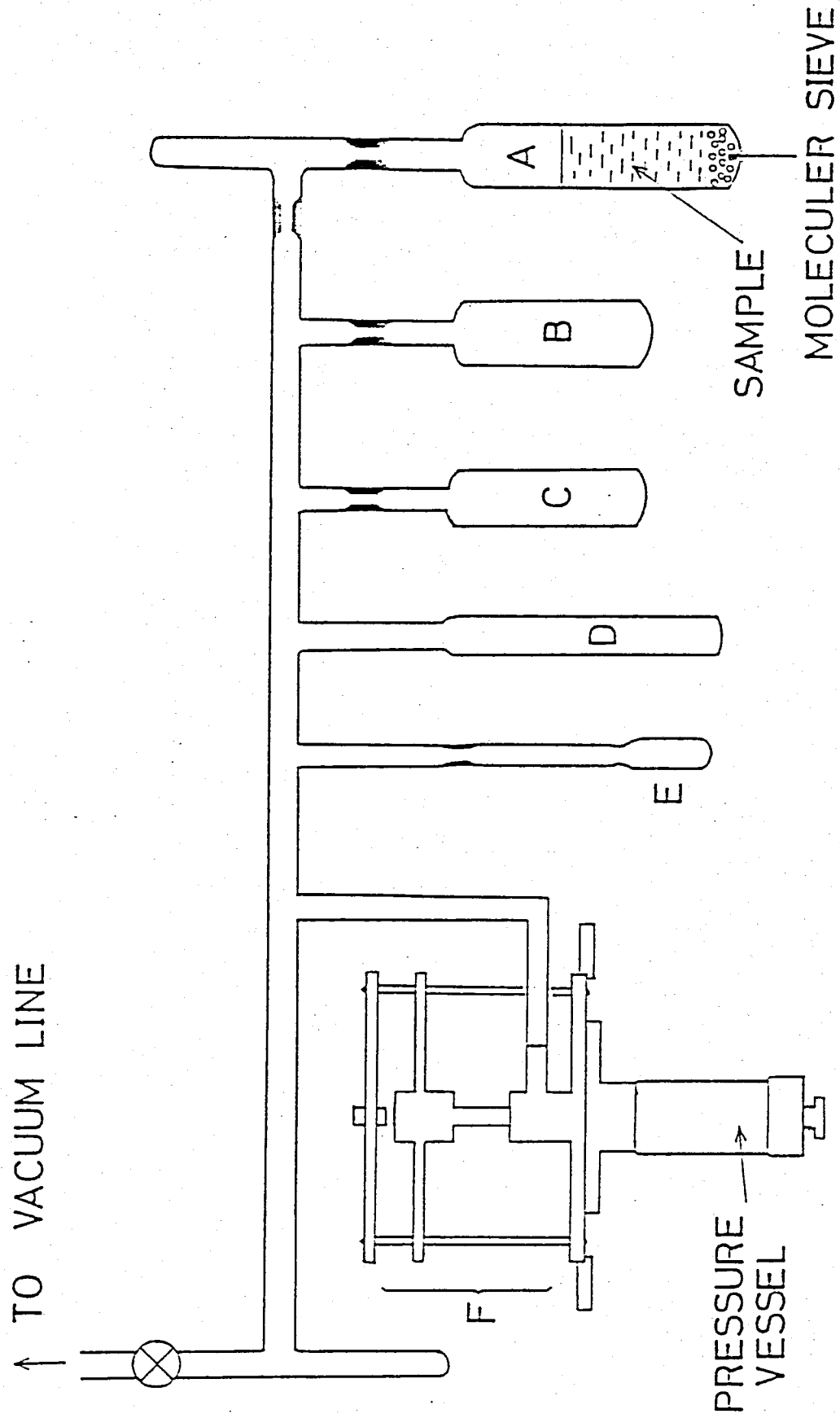


Fig. 2.8 Schematic Drawing of the Sample Purification and Injection into the High Pressure NMR Probe

こゝで普通一般に行なわれる凝固-吸引-融解の方法で脱ガスを行ない、さらに、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とり高圧NMRの測定に用いた。各ガラス容器は、蒸留毎に肉だめのところでガスバ-ナ-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)を通しで行なう。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(㉑,㉒,㉓; ㉑と㉓は JIS-B2401-P16, ㉒は P-12 である。日本バルカ-工業)を用いて密閉した。ピストンは、(2.2.1)節で述べたハッキンクをセットし、引き抜き用ネジを利用して同軸のサポ-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-ター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が

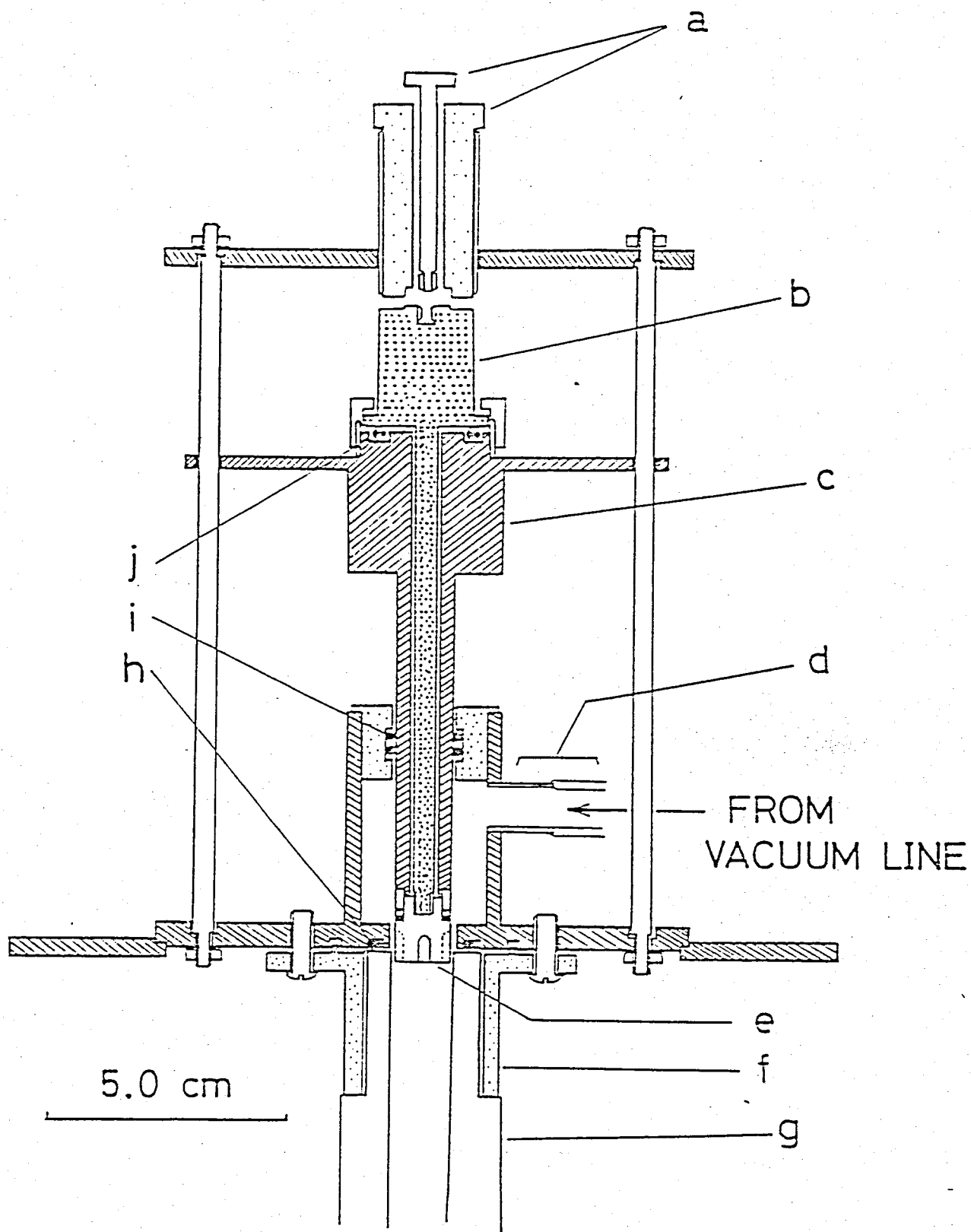


Fig. 2.9 Diagram of the Apparatus Injecting Sample into the High Pressure NMR Probe

完了したところでサポーター (b) と (c) を押し込み、ピストンを十分に差し込んでサポーター (b) をまわしてピストンを切り離す。サポーターの外径は、NMR用圧力セルのシリンドラ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°C プレス台 (ポンプ油圧機) によって室温で目的の圧力を加える。その後、2.5 図のクランプ (b) で固定し (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——を有するものが多い。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), 分子の自己拡散も観測される。また, 高分解能 NMR では, 化学シフト²⁾ も観測することの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⁾等の実験によって種々の研究結果が報告されているが、熱容量測定とNMRの報告の中で結晶相について、つじつまの合わない点が見られる。すなわち、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、いずれも柔粘性結晶ではないと報告しているが、Smithの行った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いに矛盾点が見られる。

ここでは、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)によって相関係を明らかにするとともに、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用圧力セルを用い

、液体 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の沸点近辺 ($\sim 300\text{K}$) におけるスピ
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-吸引-融解法によっ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 H_2 ガスを入れた。)用意した。この二つの試料については, NMR 測定の結果にその相違は, 認められなかった。

試料のガスクロマト分析を行なったが, 試料中の不純物は検出されず, 空気と試料のピークの裾を不純物と考えても純度は 99.9% 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-吸引-融解法によって脱ガスを行なった。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
クロマト分析によって決定し、99.8モル%以
上であった。

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をを用いた。温度測定は、クロメルP-CONスタントン熱電対を用い、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°L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、0.3~0.5 K/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。下の測定は
、先に述べたパルス法によって 10 MHz の共鳴
周波数で行なった。

3.2.3.1 固体状態での測定

テトラキシルミンについては、DTAによ
って明らかにした各結晶相については、吸収線
形の測定を20Kから（ α 相については159Kか
ら）それぞれ融点まで行ない、 T_1 の測定を
 β , γ 両相について融点まで行なった。 T_1 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。

テトラキシルスズの場合は、吸収線形の測
定を20Kから融点まで、 T_1 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 液体状態での測定

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

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 γ の測定を、過冷却の182Kから244Kまで、反転回復法によって行なった。

3.3 結果と考察

3.3.1 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

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⁾。3.11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、我々の命名とそれ以外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

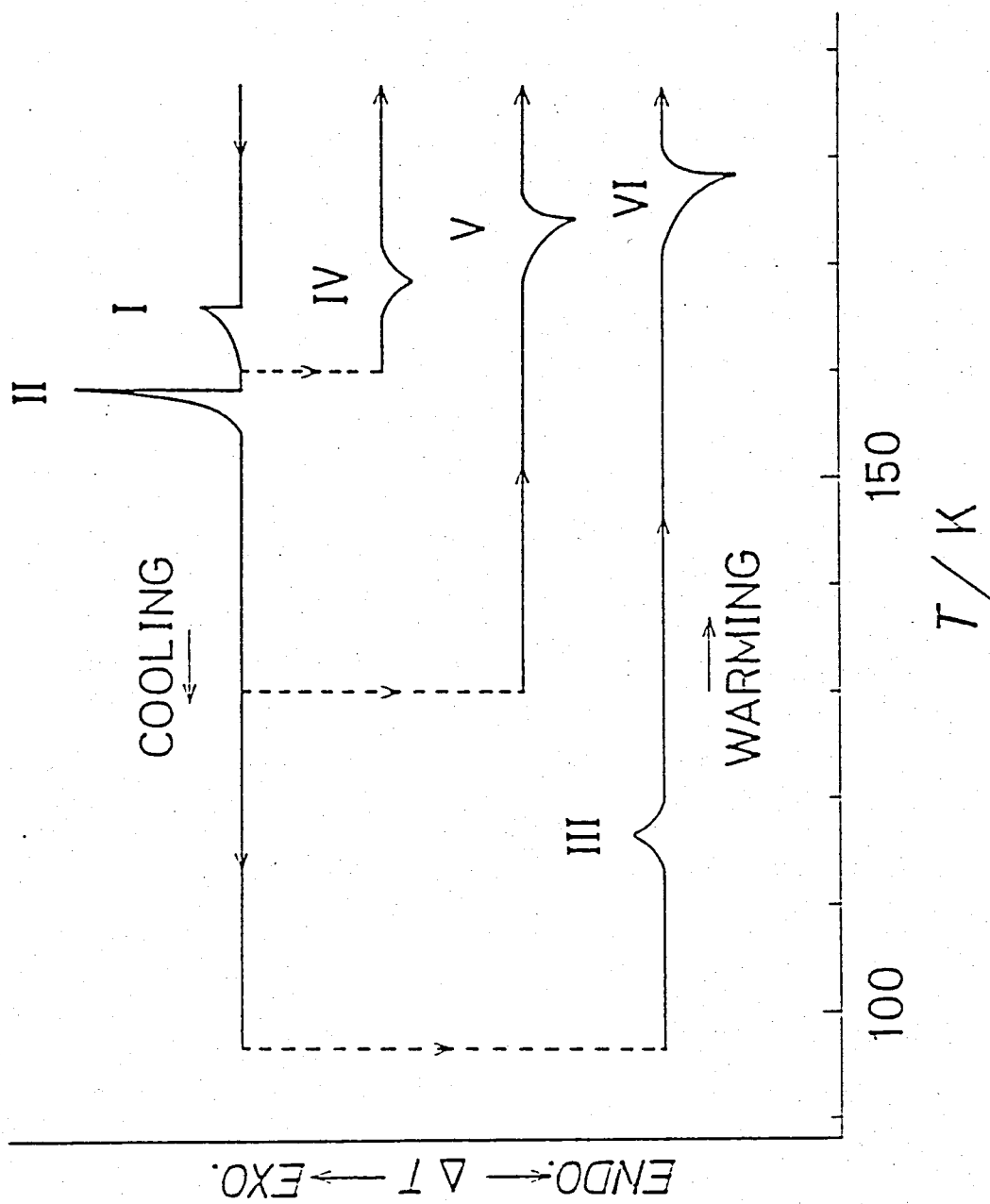


Fig. 3.1 Differential Thermogram of Tetramethylsilane Showing Existence of the Three Solid Modifications

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 20
K までには十分に安定である。 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¹¹⁾ は、融解熱 (ΔH_m) 790 J mol^{-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 相が柔軟性結晶で
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 以上の圧力のき
と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

α相 線幅 (δH) の温度依存性を 3.2 図に示した。 δH は, 159K の 130 mG から 165K の 80 mG まで徐々に減少し融解に達する。この尖鋭化の過程は, 柔粘性結晶中での並進拡散 (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⁾ による断熱的極限の条件での公式

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

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ク・ピーク幅であるので, (1) 式を δH を用いて以下のように書き改めた。

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

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 相での分子全体の等方的再配向運動が十分に励起したときの

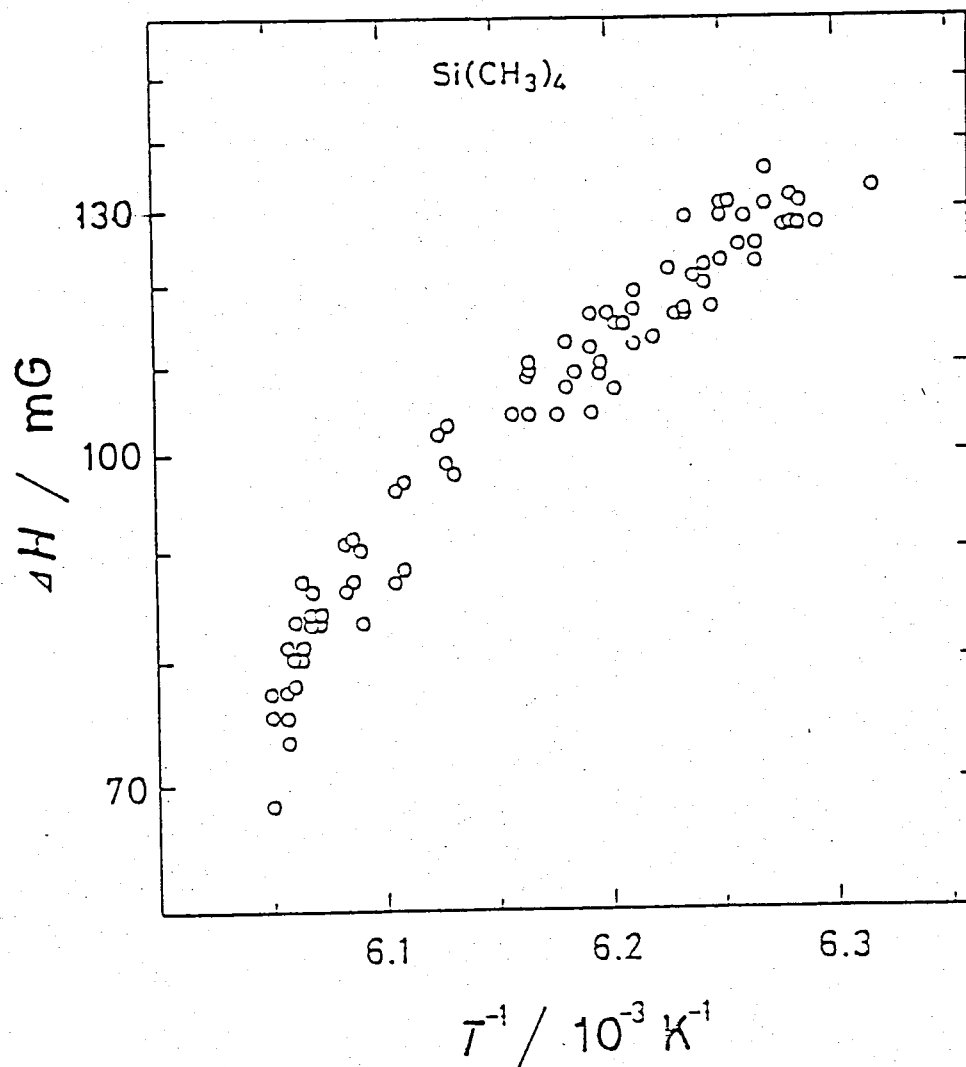


Fig. 3.2 Temperature Dependence of the Line-width of NMR of the α -phase

実測値 0.8×10^{-12} を用いた。T の温度依存性には、

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ネルギー

ピー (ΔH^*) と τ_0 値は、それぞれ、 $\Delta H^* = 15.9 \pm 2.5 \text{ kJmol}^{-1}$

、 $\tau_0 = 5.3 \times 10^{-12} \text{ s} \sim 1.2 \times 10^{-13} \text{ s}$ であった。Smith が δH の温

度依存性から求めた ΔH^* ($25.7 \pm 1.8 \text{ kJmol}^{-1}$)⁶⁾ を報

告しているが、我々の結果よりもかなり大き

い。ここで、 ΔH^* と融解のエネルギーピー (ΔH_m) と

の比をとると、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

柔粘性結晶で得たこの比 ($12.5 \sim 13.0$) と比較す

るといづれも大きい。むしろ Nachtrieb 等¹⁵⁾ が

金属単体について報告しているこの比 (16.5)

に近い。柔粘性結晶の中でも並進拡散の ΔH^* が

比較的小さい $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ($25.1 \sim 33.5 \text{ kJmol}^{-1}$)^{16), 17)} にく

らべても $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の場合の ΔH^* がず、と小さいこ

とも興味ある。

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。温度上昇に伴って二段階の尖鋭化がみられる。50 K 付近の低温側の尖鋭化では、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) の二番目の尖鋭化でさらに減少して 2.9 G になる。低温側の尖鋭化は、結晶相の違いに鈍く、高温側の尖鋭化は、結晶相の違いを明確に表わしている。低温側の尖鋭化は、 \times 4ル基の量子力学的トンネル回転から S_x -C 軸まわりの再配向運動への変化に関係し、高温側は分子全体の等方的再配向運動に関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、 \times 4ル基の軸性再配向が十分に励起した場合の二次モーメント $8.4 \pm 1 \text{ G}^2$ と 60 ~ 140 K の温度領域での実測値 (β 相では $9.2 \pm 0.4 \text{ G}^2$ 、 γ 相では $8.9 \pm 0.6 \text{ G}^2$) とがよく一致していることから説明される。また、高温側の尖鋭化の後には、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

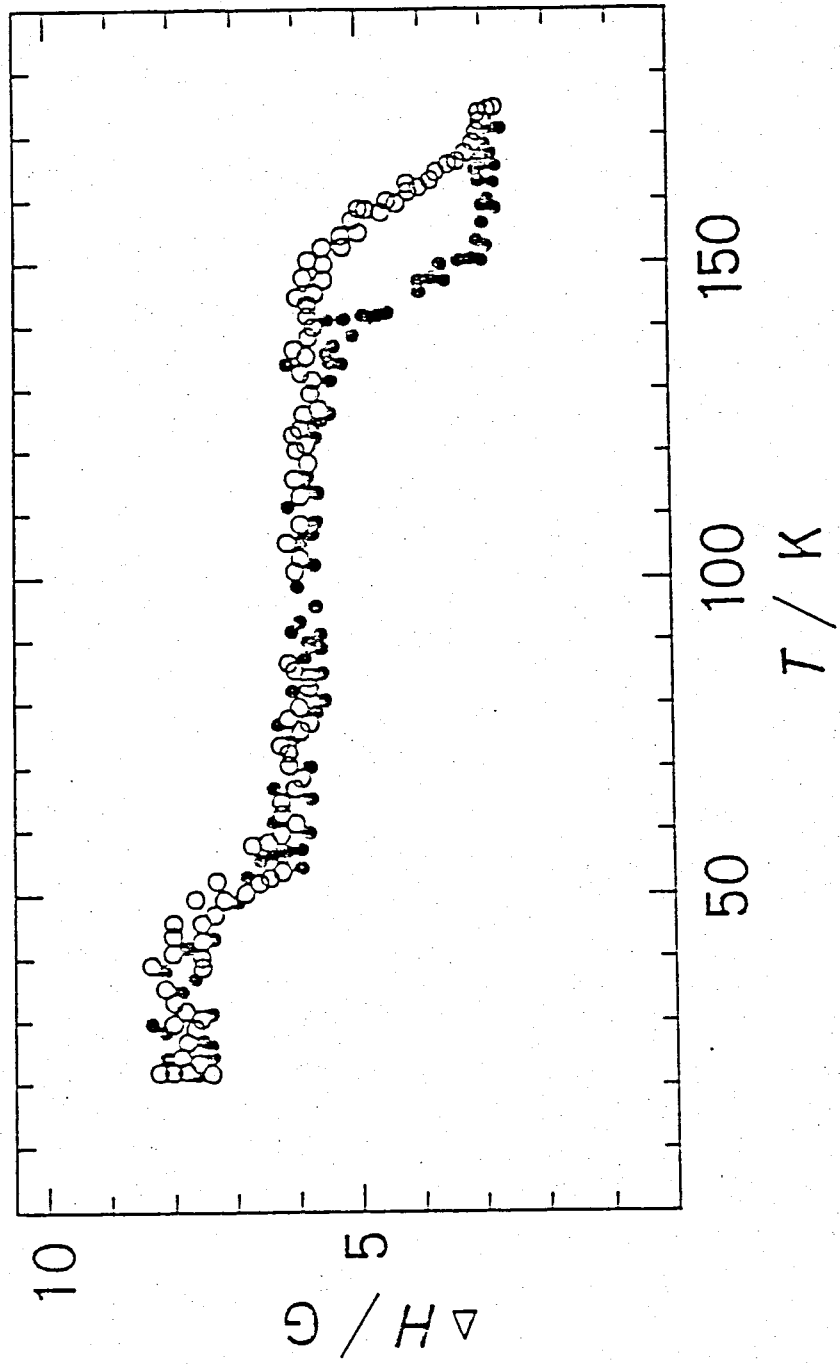


Fig. 3.3 Temperature Dependence of the Line-width of NMR of the β -phase (●) and the γ -phase (O)

	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	0.8

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

Since we have not data on the crystal structure of $Si(CH_3)_4$, 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 $\angle C-Si-C = 109^\circ 28'$.

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

** Values at 60-140 K.

がなくなり，分子間の小さな密着 ($\leq 1 \text{ \AA}$) のみとなる。そこで高温側の δH 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⁾

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

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。ここで用いた変数は， c が運動の起る前の温度領域における線幅であり， B は運動が十分に速くなった温度領域での線幅である。 β, γ 両相共に $c = 5.90 \text{ G}$ ， $B = 2.90 \text{ G}$ を用いた。結果は， β 相で $\Delta H^* = 33.4 \pm 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\tau_0 = 5.4 \times 10^{-17} \text{ s} \sim 3.0 \times 10^{-21} \text{ s}$ となり， γ 相では $\Delta H^* = 37.2 \pm 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\tau_0 = 2.8 \times 10^{-17} \text{ s} \sim 4.4 \times 10^{-21} \text{ s}$ となった。 β 相については，Smith が同じ方法で行なっている $\Delta H^* = 30.3 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\tau_0 = 1.7 \times 10^{-16} \text{ s}$ を報告⁶⁾ している。これはほぼ一致している。こ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密着よりは，分子間の密着がこの尖鋭化を大きく支配することになる。

そこで β, γ 両相の尖鋭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ると考えられる。また、これに対応して ω^* にもその差として現われている。

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 以下での吸収線形は、メチル基の不動格子の線形ではなく、メチル基の軸性回転をしている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 3.2 表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、メチル基を含む他の化合物でも観測されている。例えば、ペンタメチルベンゼン²⁰⁾ とかヘキサメチルベンゼン等²¹⁾ にみられ、これはメチル基の C_3 軸まわりの束縛ポテンシャルを乗り越える量子力学的トンネル回転によって説明される。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、量子力学によって計算できる。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ことである。こ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⁾によって導かれる。この近似によっ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、この準位図を基礎に粉末試料の場合で計算した。メチル基が C_3 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っ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ずっと大きいときには、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、ガウス単位で

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

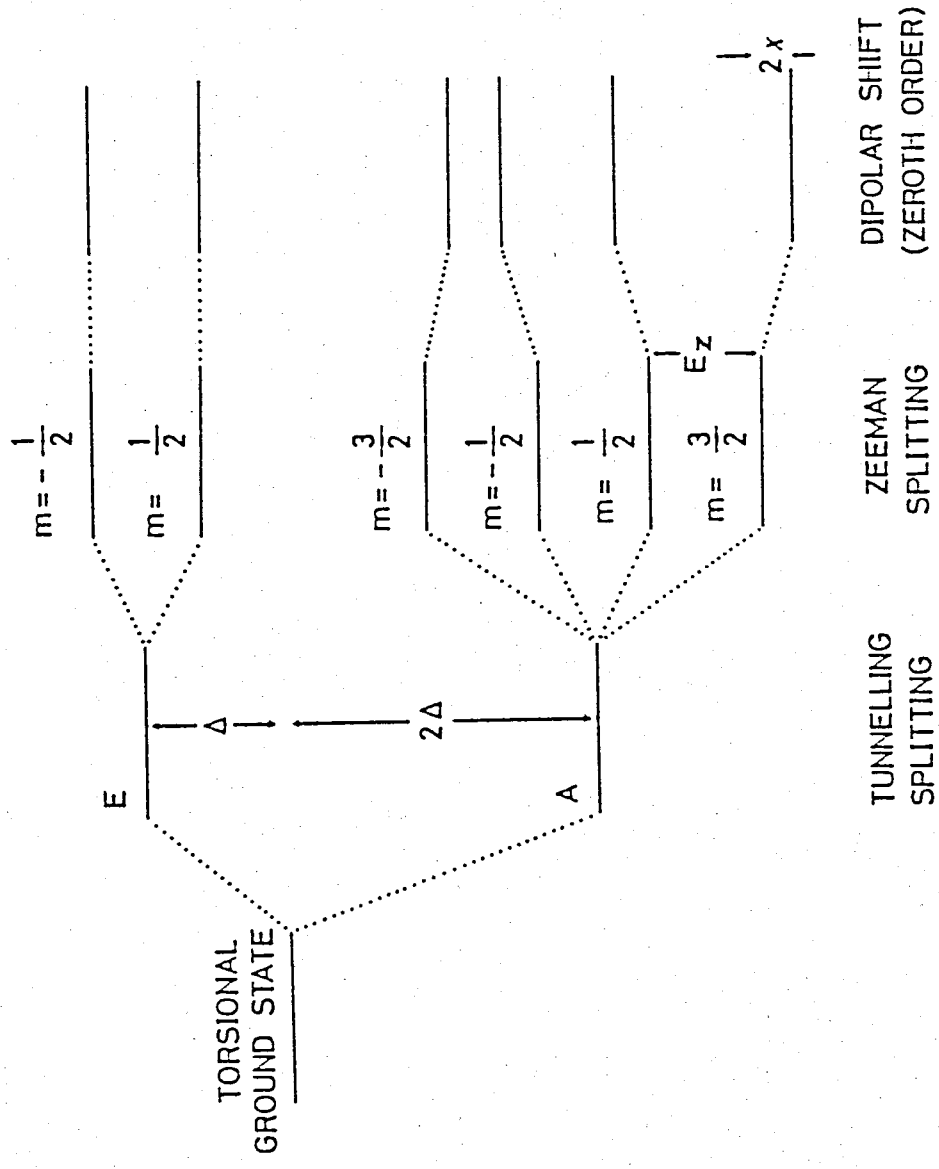


Fig. 3.4 The Energy-Level Scheme for an Isolated Methyl Group in a Static Magnetic Field

となる。ここで r はメチル基内プロトン間距離
 であり、 h は Dirac 定数である。(5)式はメチ
 ル基の軸性再配向が十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
 値的には、 $r = 0.179 \text{ nm}$ とすると $\Delta H^2(\text{メチル基内}) =$
 5.4 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 ($60 \text{ K} \sim 140 \text{ K}$) での二次モーメント
 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 E 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ここ
 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，少ないが，温度上昇に伴って1.8sから1.1s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，このデータのみから活性化パラメータを求めることはできないが，第4章で述べる Torrey の拡散理論²⁴⁾による T_1 の式（ $\omega\tau \gg 1$ ）

$$1/T_1 = \gamma_p^2 \langle \Delta H^2 \rangle (1 - 1/12 r^2) / \omega^2 \tau \quad (6)$$

と線幅の結果（ $\Delta H^* = 15.9 \text{ kJ/mol}$ ， τ_0 の平均値 7.8×10^{-13} s）を用いて逆に T_1 の値を見積，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， r は，格子の規格化因子（fccでは $r = 0.74280$ ，bccでは $r = 0.76293$ ）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

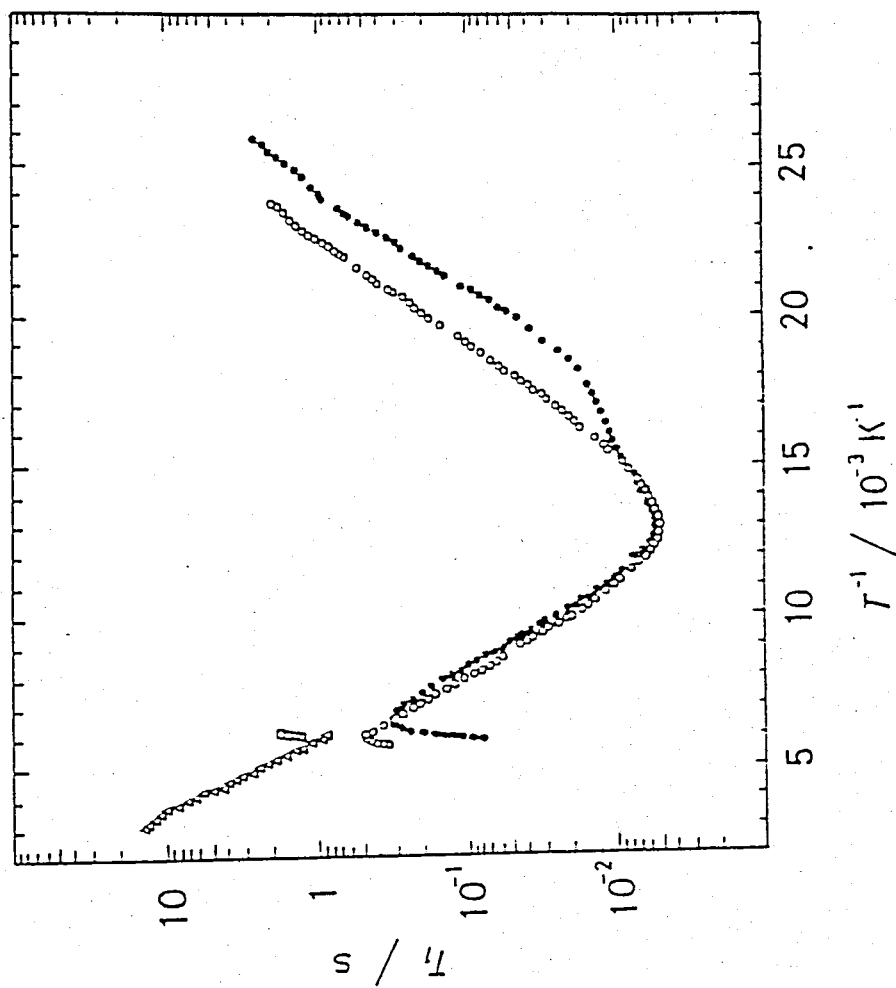


Fig. 3.5 Proton Spin-Lattice Relaxation Time of Tetramethylsilane;
 liquid (Δ), α -phase (\square), β -phase (\bullet), and γ -phase (\circ)

この時間では(2)式の τ とは $\tau_d = 2\tau$ の関係づけられる。結晶構造がわからないのでfccとbcc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 τ の値は、測定温度領域で両方の構造とも1.6sから1.4sとなり、ほぼ実測値に一致した。ここで測定した τ 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 τ の値は、 $1.6 \times 10^{-7} \text{ s}$ (166K) であり他の柔粘性結晶で得られている値($\tau \sim 10^{-7} \text{ s}$)と同程度である。

β および γ 相 β 相に ついて は 154K で
 360 ms の 極大 , そして 77K に 5.9 ms の 極小 が 観測
 された。 γ 相に ついて も 同様に 167K に 520 ms の
 極大 , 77K に 5.4 ms の 極小 が 観測 された。 これ
 の二つの 温度 に よって , それぞれ 異なつた 温
 度係数 を もつた の三つの 領域 に 分離 できる。
 これらは 三つの 異なつた 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 \times 4 基の
 S_2-C 軸まわりの 再配向運動 , そして (c) 54K 以
 下の \times 4 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 , \times 4 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 固体アセトンで \times 4 基の 軸性
 再配向と トンネル回転による 緩和について ,

T_1 測定の際, その測定法によって差の起こることとを報告している。そこで, これらの運動の競合効果の著しい β 相の 54.5K から 60K の温度範囲で, 反転回復法と多重パルス飽和法によって T_1 を測定した。しかし, 結果にその差をみることはできなかった。

液体ヘリウム温度領域でも磁化の減衰は, 3.6 図に示すように単一の指数関数的な振舞いを示した。さらに, この温度領域での T_1 は, 50K 近辺の T_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った。

初めに χ 4 l 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 が Arrhenius 型の温度依存性 (3) 式) をすると仮定すると, T_1 の式は,

$$1/T_1 = 9 \gamma_p^4 \hbar^2 B(\tau) / 20 r^6 \quad (7)$$

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

で与えられる, これらに (b) の T_1 実測値を照らし

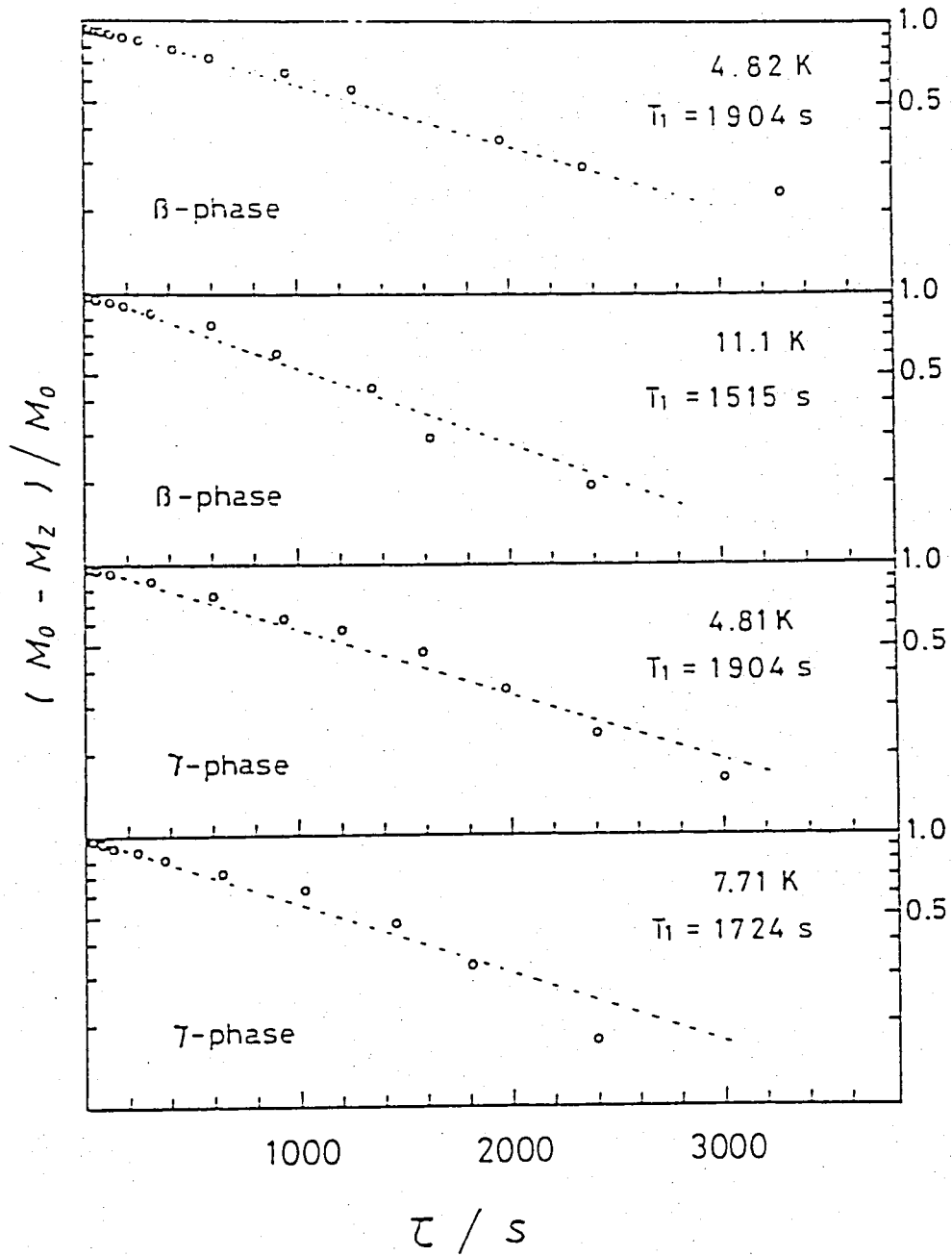


Fig. 3.6 Semilog Plots of the Magnetization Recovery Rate

合わせると, ΔH^* と τ_0 を求めることができる。

ここで γ は, $\times 4$ ル基内のプロトン間距離で

ある。β相での結果は, $\Delta H^* = 6.80 \pm 0.03 \text{ kJmol}^{-1}$,

$\tau_0 = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ s}$ であり, γ相では $\Delta H^* = 6.98$

$\pm 0.02 \text{ kJmol}^{-1}$, $\tau_0 = (3.0 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ s}$ であった。

β相での T_1 測定は, これがはじめてである。

γ相については, Albert 等⁷⁾ が NMR の研究から

$\Delta H^* = 6.57 \pm 0.33 \text{ kJmol}^{-1}$, $\tau_0 = (4.5 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ s}$ を報告

しており, 一方, Aston 等⁴⁾ は, 熱容量測定か

ら $\Delta H^* = 5.4 \pm 0.8 \text{ kJmol}^{-1}$ 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 $\times 4$ ル基の軸性再配向運動のわずかな違い

が T_1 では明確に観測されている。ここで得ら

れた ΔH^* と τ_0 , さらに (3), (7), (8) 式を用い T_1

の計算を行なった。(7) 式の係数は計算せず

に, 実測値 (領域 (b) での T_1 値) から極小に合う

ように決めた。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る, ているのがわかる

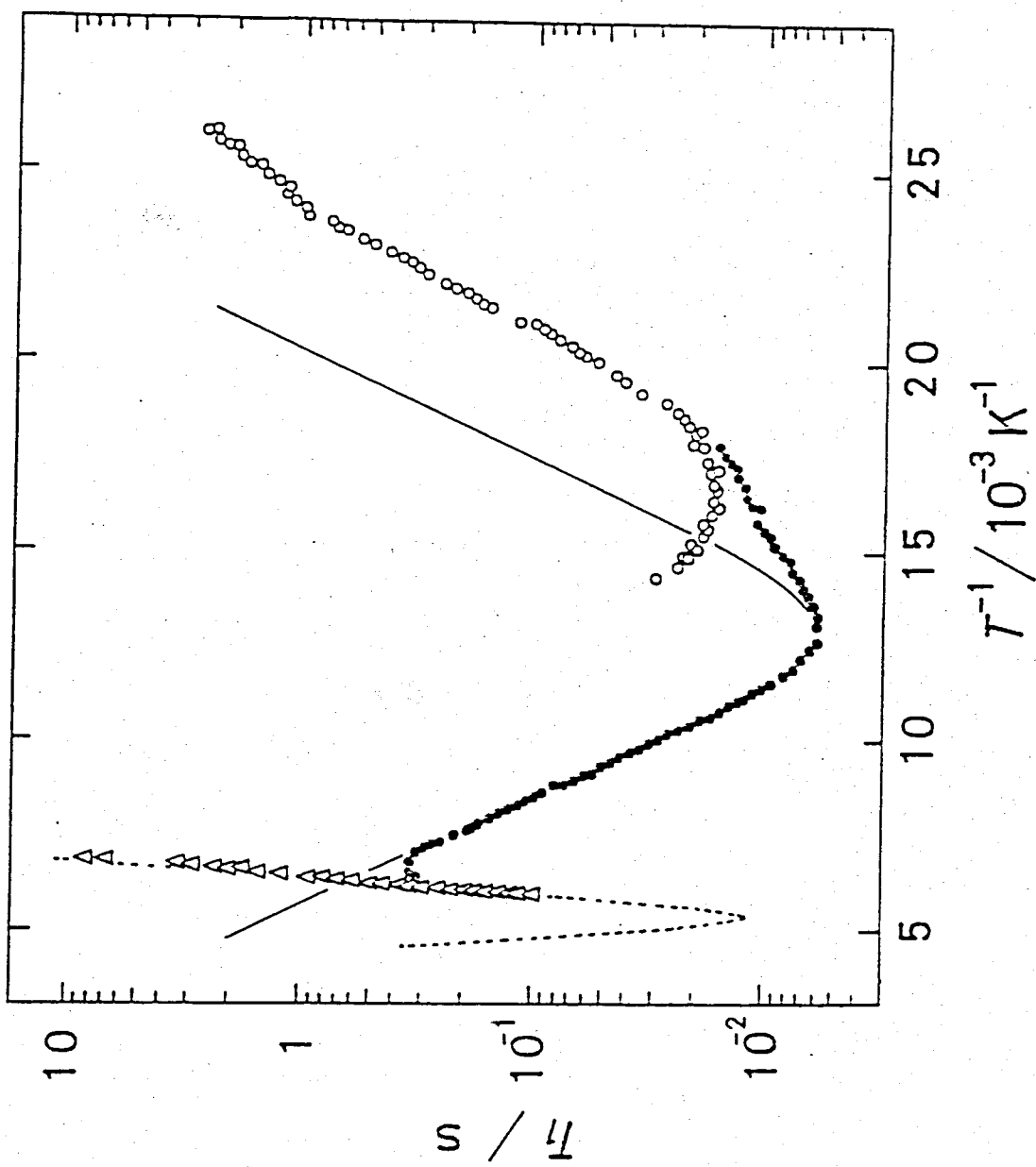


Fig. 3.7 Spin-Lattice Relaxation Time of β -phase; Observed Value (\bullet), Calculated Value for Overall Molecular Reorientation (Δ), and Calculated Value for Methyl Tunnelling (O)

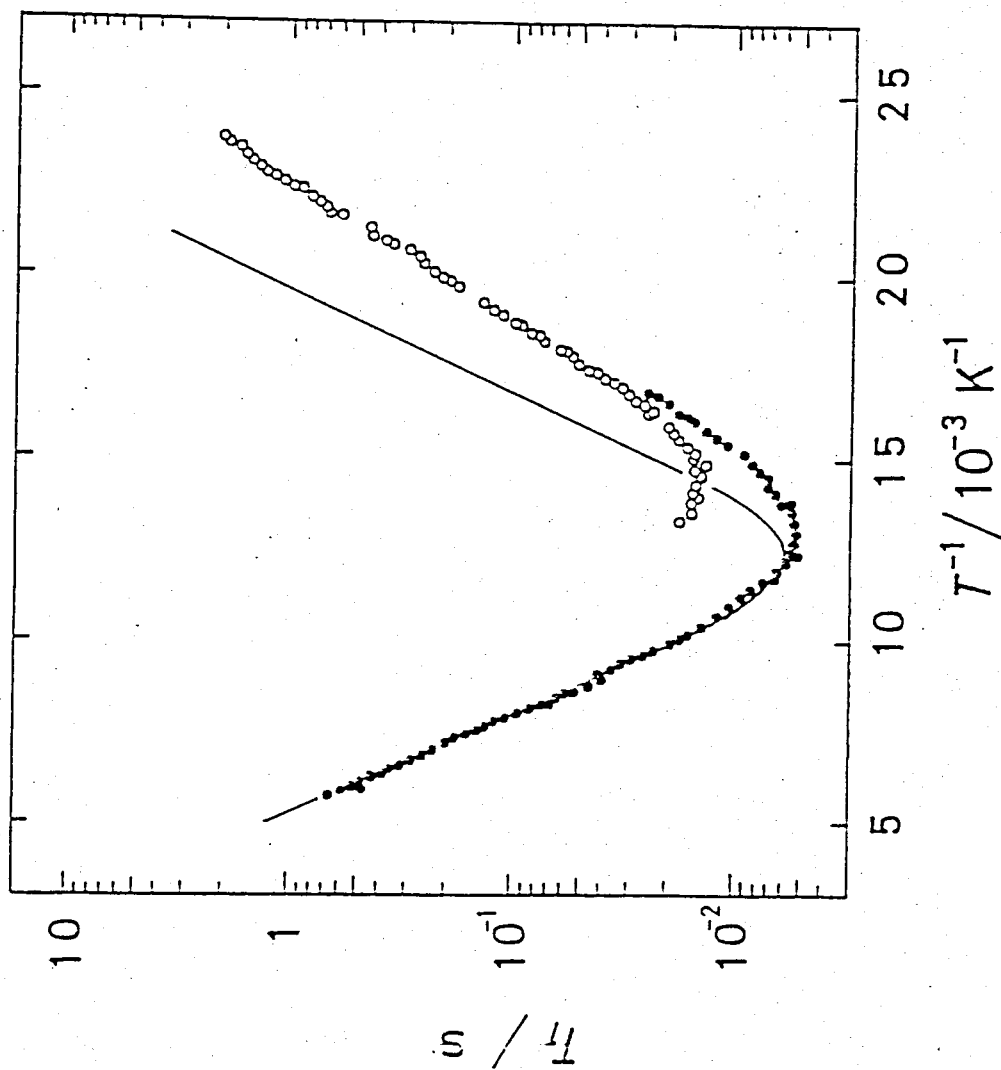


Fig. 3.8 Spin-Lattice Relaxation Time of γ -phase; Observed Value (\bullet) and Calculated Value for Methyl Tunnelling (\circ)

。 = = 2" 以下の式

$$(1/T_1)_{\text{obsd}} = (1/T_1)_{\text{CH}_3} + (1/T_1)_x \quad (9)$$

を仮定して解析を行なう。(1/T₁)_{obsd} は T₁ の実測値, (1/T₁)_{CH₃} は今述べた計算値, として (1/T₁)_x は X 4 l 基のトンネル回転が関与してゐる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 (T₁)_x を 3.7 図, 3.8 図に O 印で示した。β, γ 両相共に T₁ の極小が得られそれぞれの値は, 59.9 K で 16.0 ms (β 相), 69.0 K で 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エネルギーは, 5.6 ± 0.2 kJmol⁻¹ (β 相), 5.2 ± 0.1 kJmol⁻¹ (γ 相) である。

(T₁)_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, 調和振動子近似を用いて計算す

る。この近似でねじれ状態のエネルギーは

$$E_{T, \nu} = 3h \sqrt{V_3/2I} \left(\nu + 1/2 \right) \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

で与えられる。ここで V_3 は、 $\times 4$ ル基の束縛ポテンシヤルで前に求めた ϕH^* に相当する。

I は $\times 4$ ル基の回転の慣性モーメントである。

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

$\Delta E_{T, \nu} = 2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られ、実験値の約 $1/3$ である。

る。実験の誤差、および近似の粗さを考慮してもこの違いを説明できない。これは $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

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 T_1 の解析を行なう。(a) の領域で (9) 式に

よっ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 Δ 印で示した。ここで、

BPP 理論¹⁸⁾ を用い $\times 4$ ル基の軸性再配向運動

は、充分に遠くなっていくので、三つのプロ

トンが $\times 4$ ル基の重心にあると近似すると T_1

の式は

$$1/T_1 = \left(2\gamma^2 \langle \phi H^2 \rangle / 3 \right) B(\tau) \quad (11)$$

で与えられる。ここで $B(\tau)$ は、(8)式であり
 $\langle \omega H^2 \rangle$ は、分子全体の等方的再配向運動によっ
 て磁場変動を受けり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 $\langle \omega H^2 \rangle$
 $= 9.2 - 0.8 = 8.4 \text{ G}^2$ 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 極小が得られなかつ
 たので、この値を比較することはできない。
 しかし、 T_1 極小値 (11.0 ms) を用い実験値を (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、それぞれ $38 \pm 3 \text{ kJmol}^{-1}$,
 $4.8 \times 10^{-19} \text{ s}$ となり、線幅の解析から求めた結果
 ($\Delta H^* = 33.4 \pm 6.0 \text{ kJmol}^{-1}$, 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 , さらに $\langle \omega H^2 \rangle = 8.4 \text{ G}^2$ 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 のデータからは ΔH^* , τ_0
 を求めることができなかったけれども Albert
 等⁷⁾ が T_{1p} の解析から $\Delta H^* = 36.4 \pm 2.1 \text{ kJmol}^{-1}$, $\tau_0 =$
 $(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-19} \text{ s}$ 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が, τ_0 について比較
 すると幾分小さい。これらのパラメータから
 見積った τ_0 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
 結晶中での等方的再配向運動の ΔH^\ddagger ($\text{C}(\text{CH}_3)_4$ の場
 合は 4.1 kJ mol^{-1} ²⁷⁾ であり, 第4章で述べるが,
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の場合は 5.74 kJ mol^{-1} である。) にくら
 べると一桁程度大きい。

3.3.1.4 液相での τ_1 と分子運動

τ_1 を過冷却の168Kから0.1MPaでの沸点(~ 300 K)の上310Kまで測定した。液体領域の τ_1 の温度依存性を3.9図に示す。 τ_1 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、単調増加からそれと幾分短かくなる。 α 相において、すでに分子回転は充分に励起し τ_1 には並進拡散が寄与しているのて、液相での τ_1 を支配するのは並進拡散であると考えられる。 τ_1 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は、 $\Delta H^* = 8.33 \pm 0.24 \text{ kJmol}^{-1}$ であった。これは他の分子性液体での並進拡散の $\Delta H^* \{ 6.3 \text{ kJmol}^{-1} (\text{n-ヘキサン})^{28)}$, $9.67 \text{ kJmol}^{-1} (\text{t-ニトロブタン})$, $10.9 \text{ kJmol}^{-1} (\text{ネオヘキサン})^{28}) \}$ とほぼ同程度である。柔軟性結晶中での並進拡散の $\Delta H^* \{ 32.1 \text{ kJmol}^{-1} (\text{t-ニトロブタン})$, $33.9 \text{ kJmol}^{-1} (\text{ネオヘキサン})^{17}) \}$ にくらべて小さいのは、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 τ_1 の値が

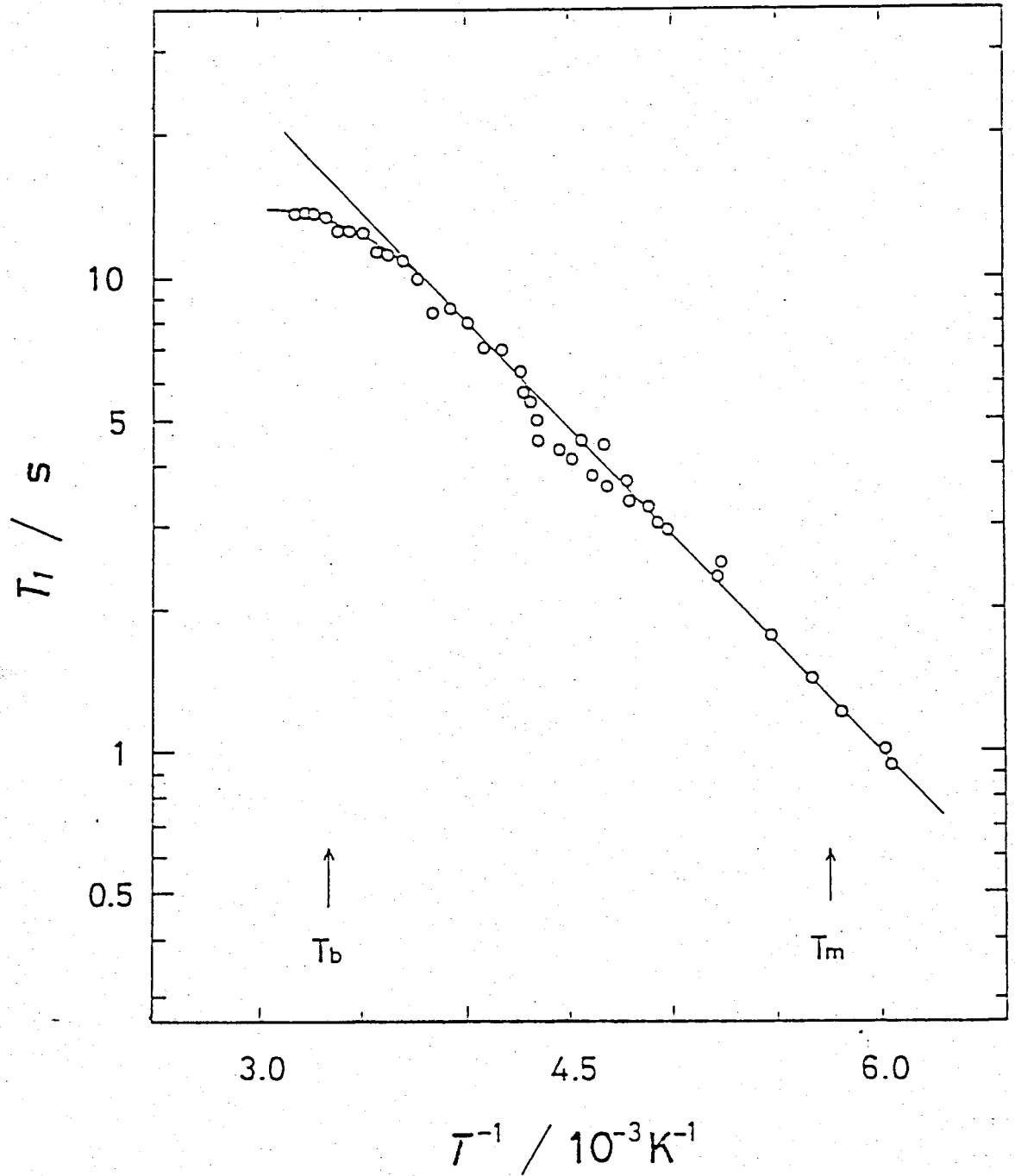


Fig. 3.9 Temperature Dependence of T_1 of Liquid Phase

り実測値がそれだけ短くなるのは、二つの緩和機構の競合のためと考えられる。すなわち、これ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。T₁の圧力依存性の実験がこれを明確にしてくれる。こ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/T₁)_{TD}は並進拡散による緩和速度で、(1/T₁)_{SR}はスピニ-回転相互作用による緩和速度である。ここで液体中での分子運動を考えると、並進拡散は、その状態での空孔へぶか、て起るので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、この空孔の数には影響されない。ここで行った圧力の大きさは、60MPa以内であり、分子間距離に及ぼす効果よりもこの空孔をつぶす効果が大きいと考えられる。このように考

えると、 τ の競合領域で圧力変化による T_1 の変化は、並進拡散の緩和速度 $(1/\tau)_{TD}$ の変化とみなせる。並進拡散を反映する粘性は、圧力の増加に伴って増加する。また $(1/\tau)_{TD}$ は、粘性と密度に比例するため圧力増加に伴って増加する。 $(1/\tau)_{TD}$ の $(1/\tau)_{obsd}$ への寄与は、圧力増加とともに大きくなり、 $(1/\tau)_{TD}$ の絶対値は、試料自身の蒸気圧下での値と異なるが $(1/\tau)_{TD} \sim (1/\tau)_{obsd}$ 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、 τ 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 以下の振舞いと同一になる。それゆえに、幾々 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。スピン回転相互作用の効いていない 270K 以下での 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 $\Delta V_{\ddagger}^* = -RT (\partial \ln \tau / \partial P)_T$ の温度依存性を 3.11 図に示した。この ΔV_{\ddagger}^* は

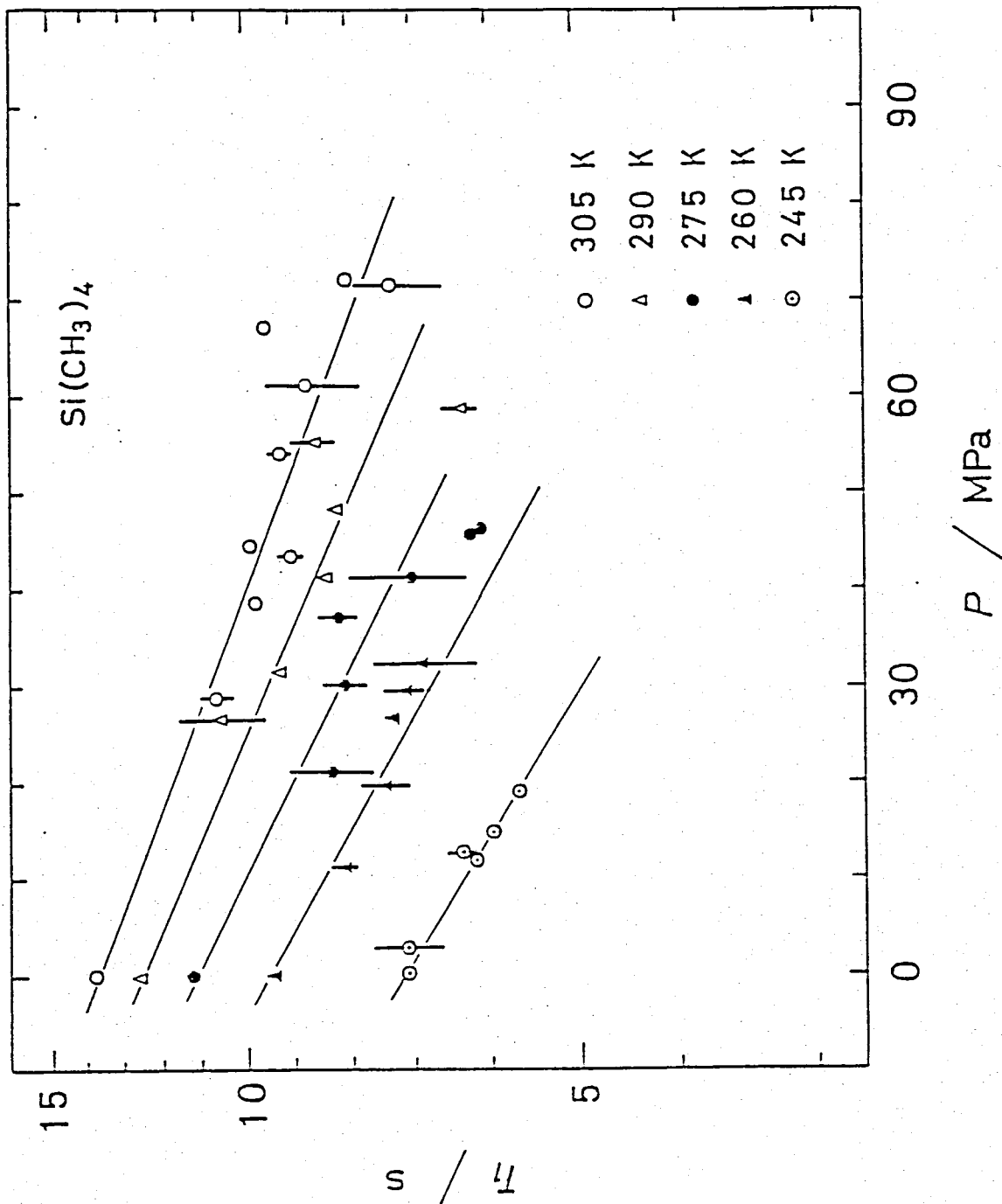


Fig. 3.10 Pressure Dependence of T_1 of Liquid Phase at Constant Temperature

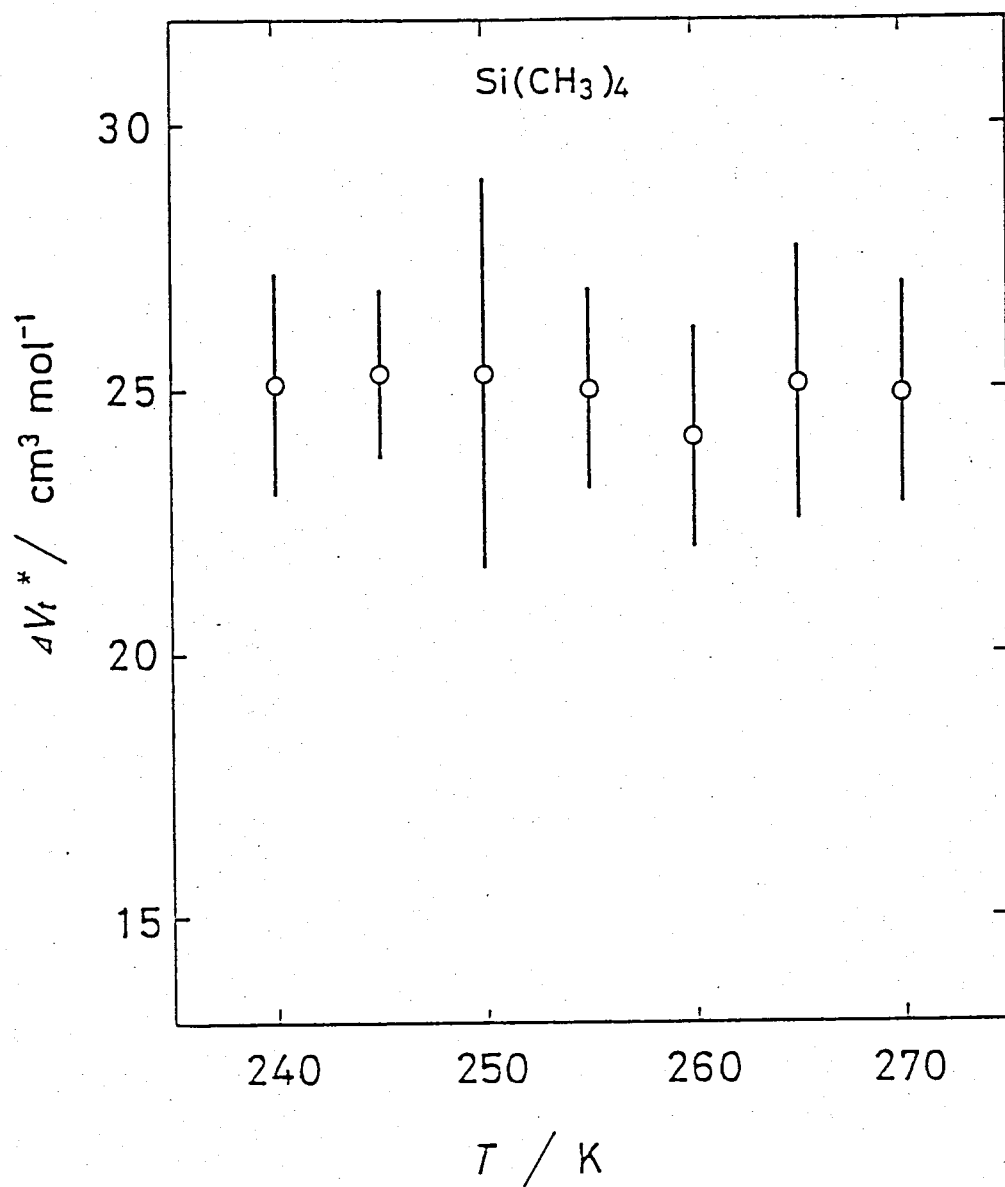


Fig. 3.11 Temperature Dependence of the Activation Volume for Translational Diffusion

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、スピン-スピン緩和時間(τ_2)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って減少している。この低圧力部(0~100MPa)を直線で近似し傾きから求めた ΔV^* 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抗散の $\Delta V^*/V_m$ の値(10~20%)²⁸⁾ とほぼ同程度であった。

圧力一定での T_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抗散の活性化エンタルピー(ΔH_t^*)は、試料自身の蒸気圧下での 8.33 kJ mol^{-1} から 60MPa の 9.6 kJ mol^{-1} まで圧力増加に伴い増加をしている。 ΔH_t^* の圧力依存性を 3.13 図に示したが、次のような圧力(P)の

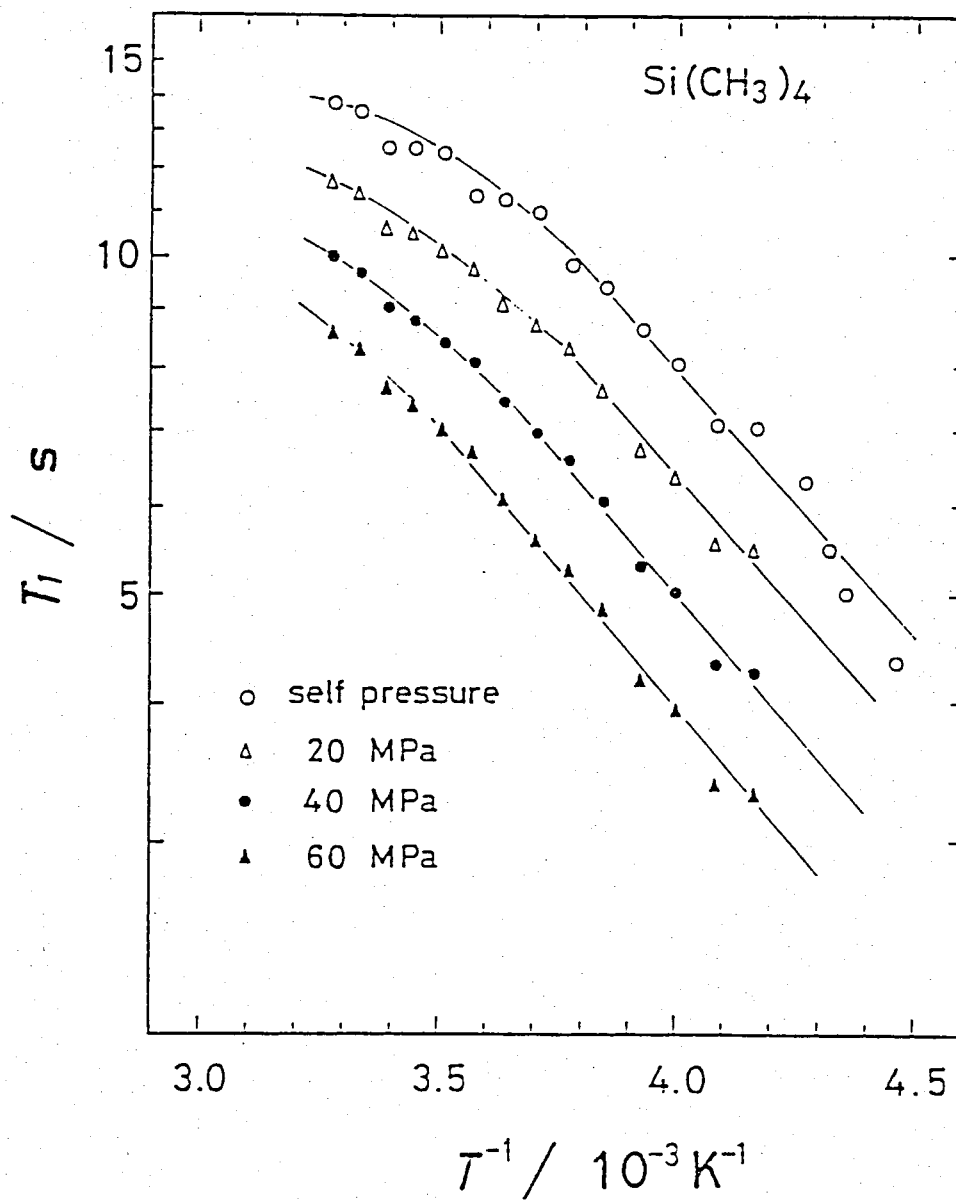


Fig. 3.12 Temperature Dependence of T_1 at Constant Pressure

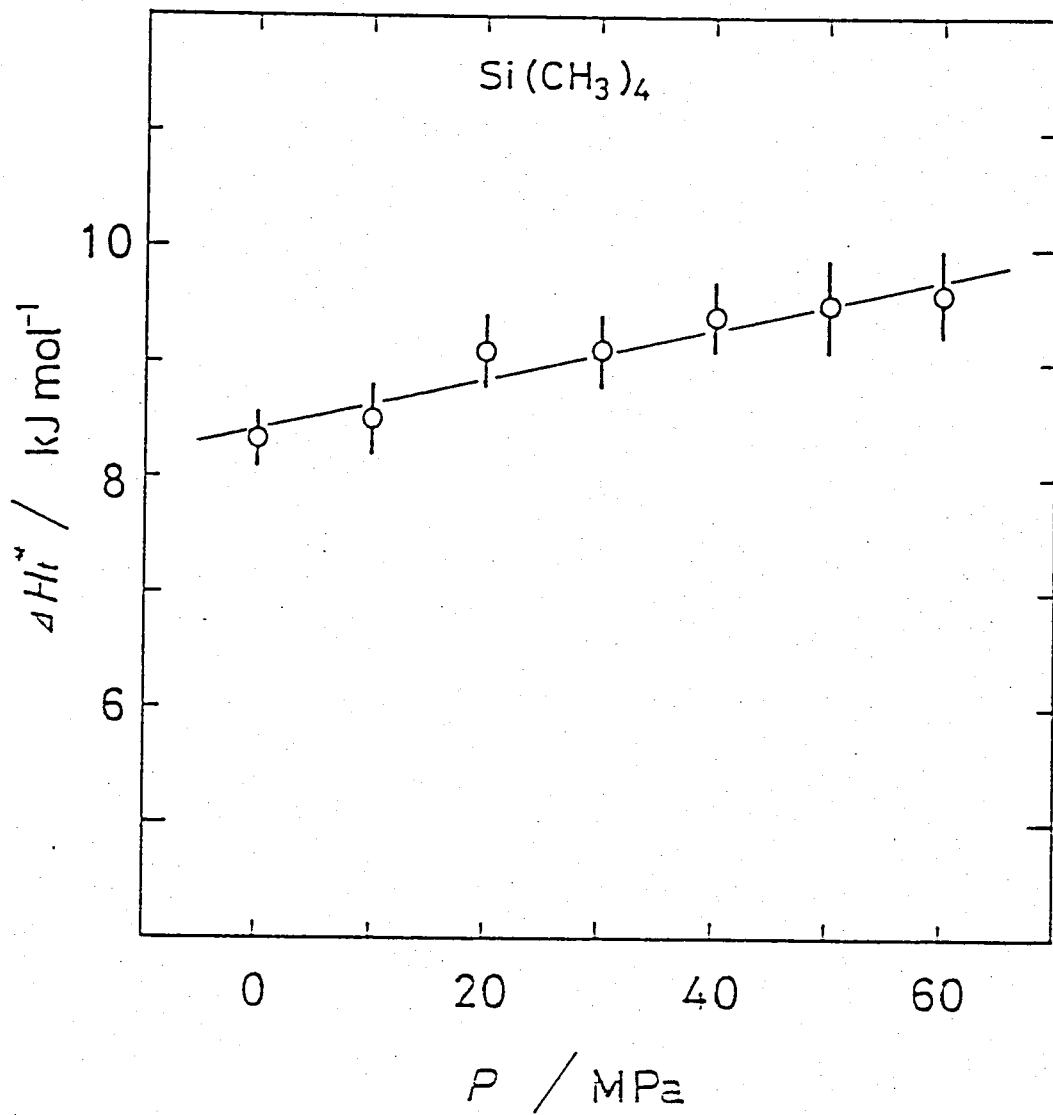


Fig. 3.13 Pressure Dependence of the Activation Enthalpy for Translational Diffusion

関数で書き表わせる。

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

また、並進抗散の活性化エネルギー (ΔE_t^*) は、

以上の ΔH_t^* と ΔV_t^* とから $\Delta E_t^* = \Delta H_t^* - P \Delta V_t^*$ の式で

表わされ、具体的には

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

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。これは並進抗散が温度変化よりむしろ

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 1K の温度範囲で不安定相の存在することがわかった。このときの DTA チャートは 3.14 図に示した。ここで注意すべきことは、こ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安定結晶相に転移することもあるということである。この分析は 0.3~0.5 K/分の冷却速度で行なったが、この程度の冷却速度には以上のようなこと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

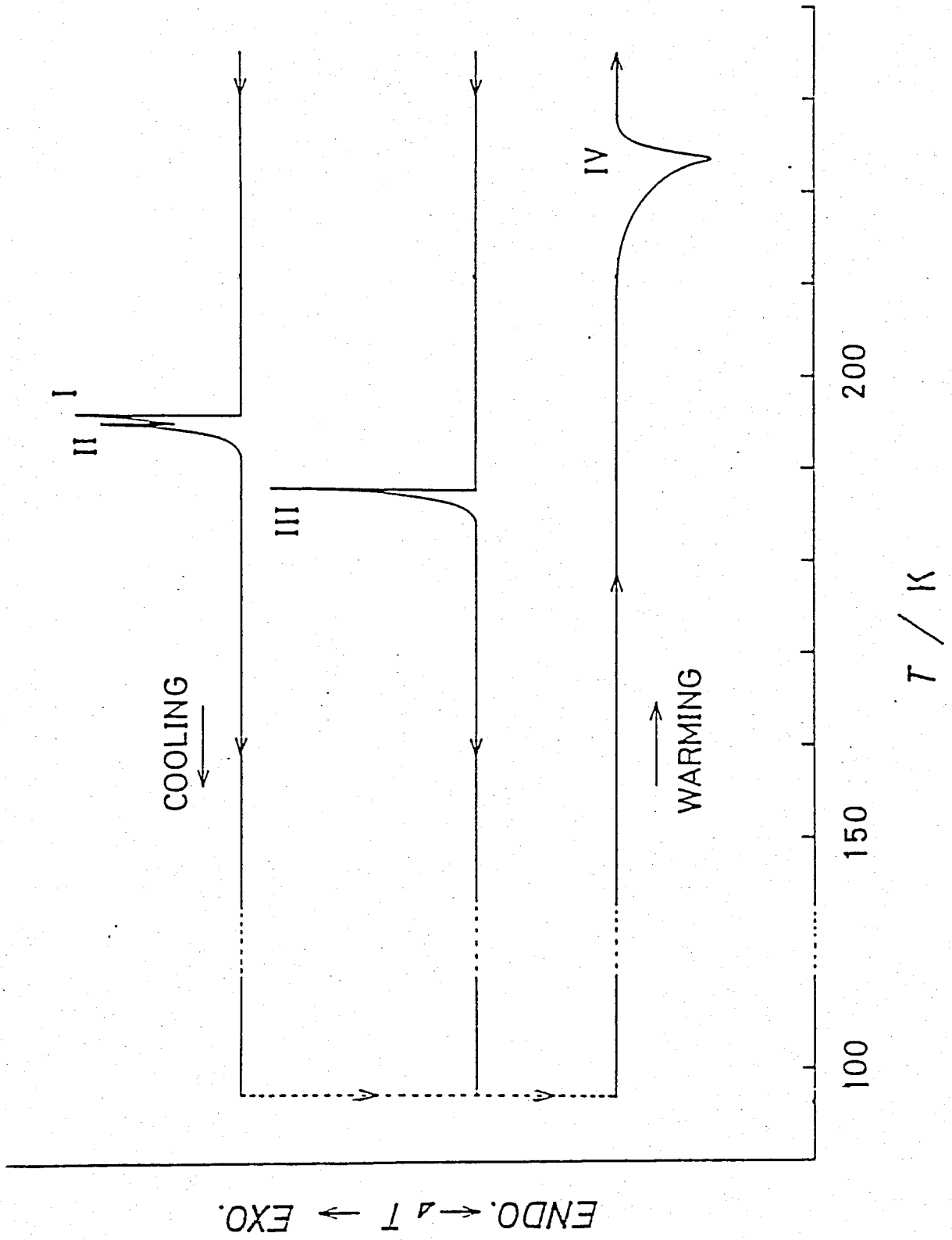


Fig. 3.14 Differential Thermogram of Tetramethylstannane Showing Existence of the Two Solid Modifications

ほど充分に安定というわけではなく、この相
が柔粘性結晶相かどうかを確認することか
で
き
な
か
っ
た
。

3.3.2.2 NMR の吸収線形と二次元 - x 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、対応する二次元 - x ントの温度依存性を 3.15 図に示した。この値は、 9.0 ± 1.0 G² で x ント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にの、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% 以上) の試料* では、この幅のせまい吸収線が観測されず、これはわずかの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った。

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

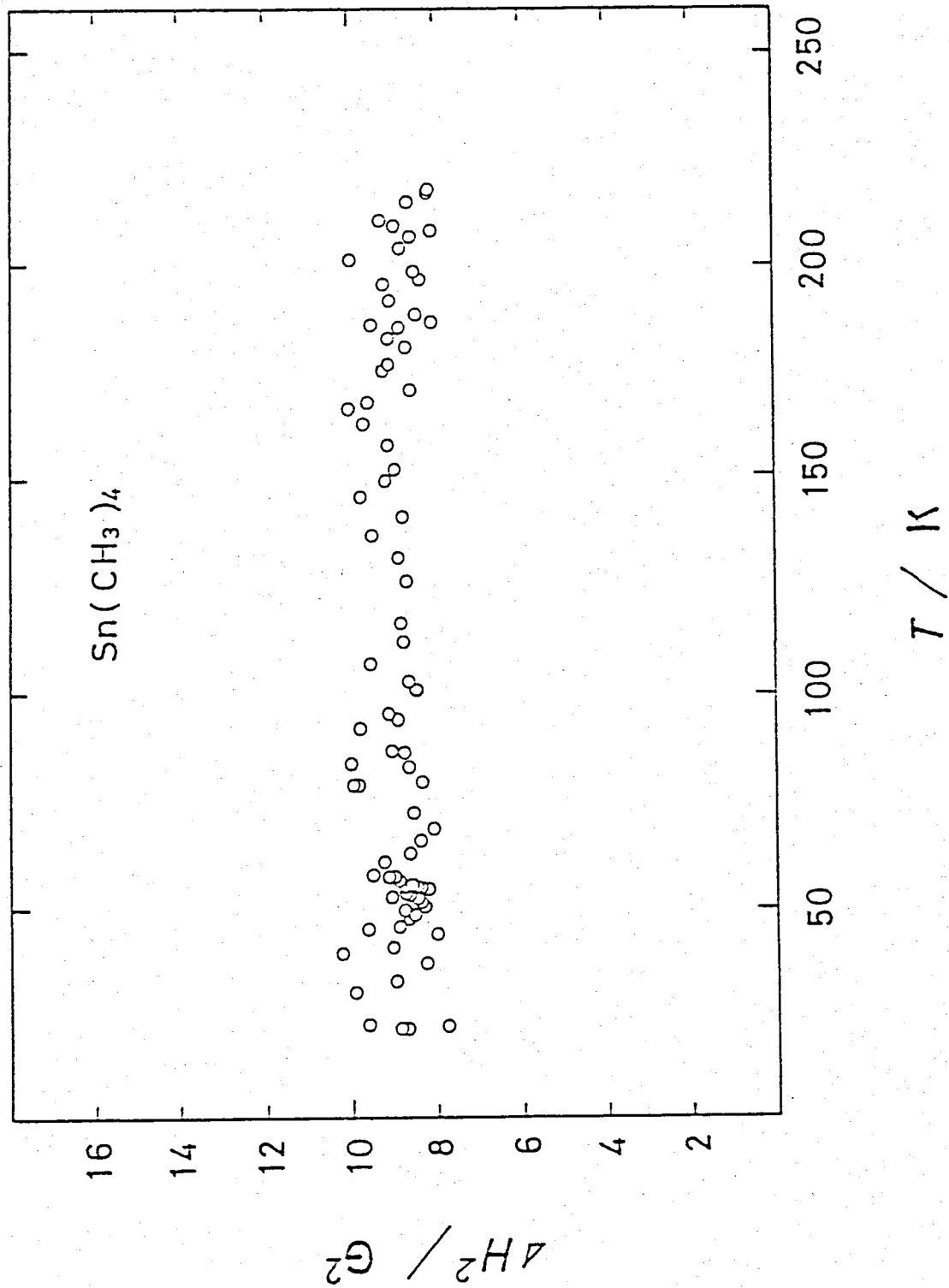


Fig. 3.15 Temperature Dependence of the Second Moment Values

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)まで多重パ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以上での単調増加かゝらずのずれも観測されない。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ゐると考えられるので, τ_1 の実測値を $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の場合と同じように $r=0.179 \text{ nm}$ 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, $\Delta H^*=2.6 \pm 0.3 \text{ kJmol}^{-1}$, $\tau_0=(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-13} \text{ s}$ であり, Smithの報告してゐる結果 $\{\Delta H^*=1.93 \pm 0.3 \text{ kJmol}^{-1}, \tau_0=(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ s}\}$ とよく一致してゐる。Duriq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 kJmol^{-1})とも一致してゐる。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

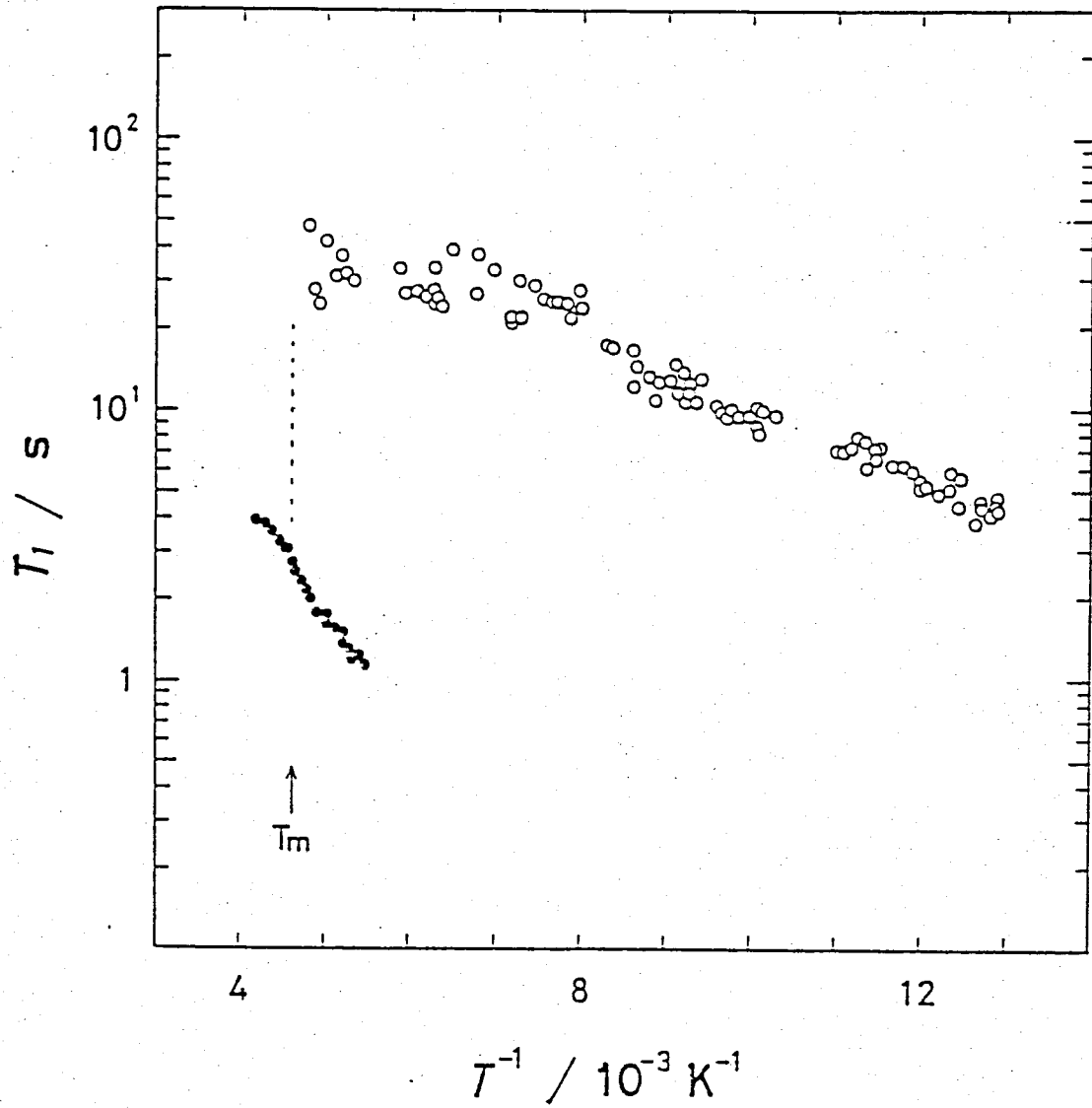


Fig. 3.16 Spin-Lattice Relaxation Time of $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$; Solid Phase (O) and Liquid Phase (●)

。 T_1 が 200K ほどの広い温度範囲で $\times 4$ ル基の軸性再配向運動一つに支配されているということ、さらに、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 γ 相でも、 $\times 4$ ル基の軸性再配向運動の相関時間を融点 (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 τ_0 と同程度になるまで T_1 を支配しているということには興味がある。

3.3.2.4 液相での T_1 と分子運動

T_1 の測定は、過冷却の 182K から 244K まで反
 転回復法によって行なった。その結果を 3.16 図
 に印で示した。これは結晶相と同様に温度
 上昇に伴って単調に増加している。直線部
 分の傾きから求めた ΔH^* は、 $8.6 \pm 1.0 \text{ kJmol}^{-1}$ で
 液体 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の並進拡散の ΔH^* (8.33 kJmol^{-1}) とほ
 ぼ等しい。この ΔH^* と熱容量測定³³⁾ から得られた
 融解のエンタルピー ($\Delta H_m = 9.24 \pm 0.05 \text{ kJmol}^{-1}$) と
 が非常に似た値をとっており、また、 $\gamma\text{-Si}(\text{CH}_3)_4$
 の場合も $\Delta H_m = 6.9 \text{ kJmol}^{-1}$ と液体での並進拡散の
 ΔH^* と似た値をとっていることは興味あるこ
 とである。液相で T_1 を支配している運動を決
 定することは困難であるが、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 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

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ については、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) の存在を明らかにした。 α 相における分子の並進拡散について、吸収線形の温度依存性から $\Delta H^* = 15.9 \pm 2.5 \text{ kJmol}^{-1}$, $\tau_0 = 5.3 \times 10^{-12} \text{ s} \sim 1.2 \times 10^{-13} \text{ s}$ 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 相については、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 をそれぞれ求めた。結果は

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

であった。また、 β 、 γ 両相共に 50K 以下で
 固定格子ではない吸収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
 回転によって説明できた。T₁ においてこの
 メチル基のトンネル回転による寄与が観測さ
 れ、T₁ 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
 緩和についての Haupti の理論では、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の場
 合、定量的な考察をすることはできなかった
 。

液相については、T₁ 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 T₁ 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、以下に示すように、

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

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

ΔH^* は圧力依存性をもち、 ΔV^* は一定値であ
 った。

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ については、融点直下に温度幅 1 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 τ_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、 $\times 4$ 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 τ_0 は、それぞれ、 $2.6 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-13} \text{ s}$ であった。また、 τ_1 の極小は測定温度領域では観測されなかったが、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^* の値が融解のエンタルピー ($9.24 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$) と同じ値をとっていることにも興味をもちられる。

付 録

×4ル基のトンネル回転の二次モーメントへの寄与

==での×4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×4ル基を考えて, この系の全ハミルトニアンを次のように回転, 核スピンの系の和として定義した。

$$\mathcal{H}_{total} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_0 \quad (A1)$$

==で \mathcal{H}_R は, ×4ル基の C_3 軸まわりの回転に対するハミルトニアンで

$$\mathcal{H}_R = -(\hbar^2/2I_0) d^2/d\varphi^2 + V_3(1-3\cos 3\xi)/2 \quad (A2)$$

と表わされ, I_0 は×4ル基の慣性モーメント, V_3 は×4ル基の C_3 軸まわりの再配向のポテンシヤルバリアーである。また, ξ は $\varphi-\xi$ であり, φ は×4ル基のプロトンのある基準位置からの配向, ξ は三つのポテンシヤル極小の一つを表わす。 \mathcal{H}_Z は, Zeeman ハミルトニアンで, ==ではプロトンの核スピン I_Z と静磁

場 H_0 との積で

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

と表わされる。双極子-双極子相互作用のハミルトン = アン \mathcal{H}_D は、 $\times 4$ ル基が C_3 対称性をもちと仮定すると、以下のようないくつかの簡略化したハミルトン = アンの和で書き表わされる。

$$\mathcal{H}_D = D_A + D_{E_a} + D_{E_b} \quad (A4)$$

ここで添字 A, E_a, E_b は、 C_3 対称の既約表現を利用した。それぞれこの形は以下のようである。

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

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

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

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

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

ここで 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

(フォノン系) ψ_V , \times 4ル基の回転 ψ_R , そして核スピノン系 ψ_I の積で近似する。すなわち,

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

である。排他原理に従うために, 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, そのエネルギーが ψ_R , ψ_I 状態に比較するとず, 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 $(\psi_R \cdot \psi_I)$ が A の変換性をもたねばならない。そこで, 高バリアー調和振動子近似²³⁾でのゼロ次の回転波動関数は,

$$\psi_{R,V}^A = \left[\phi_V^{(1)} + \phi_V^{(2)} + \phi_V^{(3)} \right] / \sqrt{3}$$

$$\psi_{R,V}^{E_4} = \left[\phi_V^{(1)} + \epsilon^* \phi_V^{(2)} + \epsilon \phi_V^{(3)} \right] / \sqrt{3} \quad (A7)$$

$$\psi_{R,V}^{E_6} = \left[\phi_V^{(1)} + \epsilon \phi_V^{(2)} + \epsilon^* \phi_V^{(3)} \right] / \sqrt{3}$$

で与えられる。ここで $\phi_V^{(j)} = \phi_V \left[\frac{1}{3} - 2\pi(j-1)/3 \right]$ 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, \times 4ル基の核スピノン関数は, 八つあり, そのうちの四つは,

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

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

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

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

で表わされる。ここで $|\alpha\alpha\alpha\rangle$ は $|\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\rangle$,

$\psi_{I, 3/2}^A$ は A 対称性をもち $m=3/2$ の関数を意味する。

さらに、ここで省略するが、 α と β を

入れ換えたもう四つの m が負 ($-1/2, -3/2$) の関

数がある。

全ハミルトン = アンの回転および Zeeman 項は

、適当な表示のもとでは独立で、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。

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

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

ここで $E_{T, \nu}$ は、ねじれ状態のエネルギーで

$$E_{T, \nu} = \langle \phi_\nu^{(j)} | \mathcal{H}_R | \phi_\nu^{(j)} \rangle = 3\hbar\sqrt{I_3}/2I_0 (\nu + 1/2) \quad (A10)$$

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

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

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

である。Hecht 等³⁴⁾ によつて報告されている Δ

は、

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

であり、 Z は $2I_0 V_3 / \hbar^2$ である。Zeeman 相互作用に対するエネルギーは、

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

で与えられる。

双極子-双極子相互作用を計算すると、その行列要素は

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

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

$\alpha = \alpha$

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

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

である。これより正の m 値に対する行列は、次のようになる。

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

これから得られるエネルギー準位図を 3.4 図に

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 α のみを考えることにする。X 4 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、 α は

$$\alpha = 3\gamma_p^2 \hbar^2 (2 - 3 \sin^2 \Theta) / 16 r^3 \quad (A17)$$

で表わされる。ここで r はプロトン間距離で r_{jk} に対応する。次に二次ミューメントの計算を行なう。吸収成分 $h(\Theta)$ 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 X 4 ル基プロトンの共鳴磁場である。もし $h(\Theta)$ が静磁場の中で確率 $P(\Theta)$ をもって存在するならば、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 X 4 ル基内の二次ミューメント γ の寄与は、

$$\Delta H^2 (\text{X4ル基内}) = \int_{-\infty}^{\infty} h^2 P(\Theta) \sin \Theta \frac{d\Theta}{dh} dh \quad (A19)$$

となる。ここで $\sin \Theta$ は、(A16) の行列要素と (A17) とから決定される。 $P(\Theta)$ は、 $|\langle m | I_z | m' \rangle|^2$

に比例するが、この場合(すなわち30Kとい
う低い温度では、 $\hbar T \sim 10^{11} \text{ Hz}$, $\Delta \sim 10^7 \sim 10^8 \text{ Hz}$, $E_2 \sim$
 10^7 Hz , かく $\chi \sim 10^4 \text{ Hz}$ と見積り、 $\hbar T \gg \Delta, E_2, \chi$ と
なるので) Boltzmann 因子は無視できる。それ
で $P(\Theta) = |\langle m | I_z | m' \rangle|^2$ と近似できる。そうする
と二次モ-メントへの寄与は、 $H=H_0$ からシフト
する遷移のみである。ここではト-ネル分
裂エネルギー -3Δ 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、それぞれ確率 $P(\Theta)$
は $1/4$ である。そこで $H=H_0$ からのシフトは $\pm 4\chi$
となり、から単位では $\hbar = \pm 4\chi / \nu_p$ となる。
よって二次モ-メントへの寄与は、

$$\Delta H^2 (\times 4 \text{ 基底}) = 9 \gamma_p^2 \hbar^2 / 40 r^6 \quad (A20)$$

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.Cihara, to be published.
- 34) K.T.Hecht and D.M.Dennison, J. Chem. Phys., 26, 31 (1957)

第4章 $C(CH_3)_3NO_2$ のスピンドル格子緩和時間 と分子運動

4.1 序論

2-メチル-2-ニトロプロパン (または, τ -ニトロタン, $C(CH_3)_3NO_2$) 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, τ 熱容量測定と結晶構造の解析が行なわれてい。融点, 転移点は, それぞれ, $T_m = 299.2 \pm 0.2 K$ ($\Delta S_m = 8.66 \pm 0.21 J K^{-1} mol^{-1}$), $T_{I-II} = 260.1 \pm 0.2 K$ ($\Delta S = 17.9 \pm 0.2 J K^{-1} mol^{-1}$), $T_{II-III} = 215.3 \pm 0.1 K$ ($\Delta S = 19.6 \pm 0.1 J K^{-1} mol^{-1}$) である。I 相は, $X = Cl, Br$ と同様に融解のエントロピーが $20 J K^{-1} mol^{-1}$ 以下で分子全体の等方的再配向運動の自由度が凍結してい。な。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

$C(CH_3)_3NO_2$ は、柔粘性結晶としてほめずらしい
 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が、
 II相と同じく triclinic と報告されている。さ
 らに 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 - ($\Delta H_r^* = 6.78 \pm 0.84\text{ kJ mol}^{-1}$) が
 液相でのそれ ($\Delta H_r^* = 7.03 \pm 0.42\text{ kJ mol}^{-1}$) よりも小
 さく $X=Cl$, Br の場合と異なっていることを報
 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
 , $C(CH_3)_3NO_2$ に関してはまだ 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, さきに今回試作した NMR 用圧力セル
 を用いて I 相についての T の圧力依存性の測
 定も行ない, $C(CH_3)_3NO_2$ 結晶相での分子運動に
 ついて考察を行なった。

4.2 実験

4.2.1 試料の精製

2-*N*-4-*N*-ニトロプロパンは, Aldrich 社製試薬 (95%) を分取クロマト法によって精製し, さらにモシキュラーシーク 4A にて脱水した後, 普通の凝固-吸引-融解法によって脱ガスを行なった。試料の純度をガスクロマト分析によって決定し, その結果は 99.87% 以上であった。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 297.3 K であり, 二つの転移点はそれぞれ 260.1 K と 216.1 K 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動幅以下にな, てしまう。試料自身の蒸気圧下でのものは, 共鳴周波数 10 MHz で 100K から液相の 320K まで反転回復法と多重パルス飽和法によ, て測定した。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。

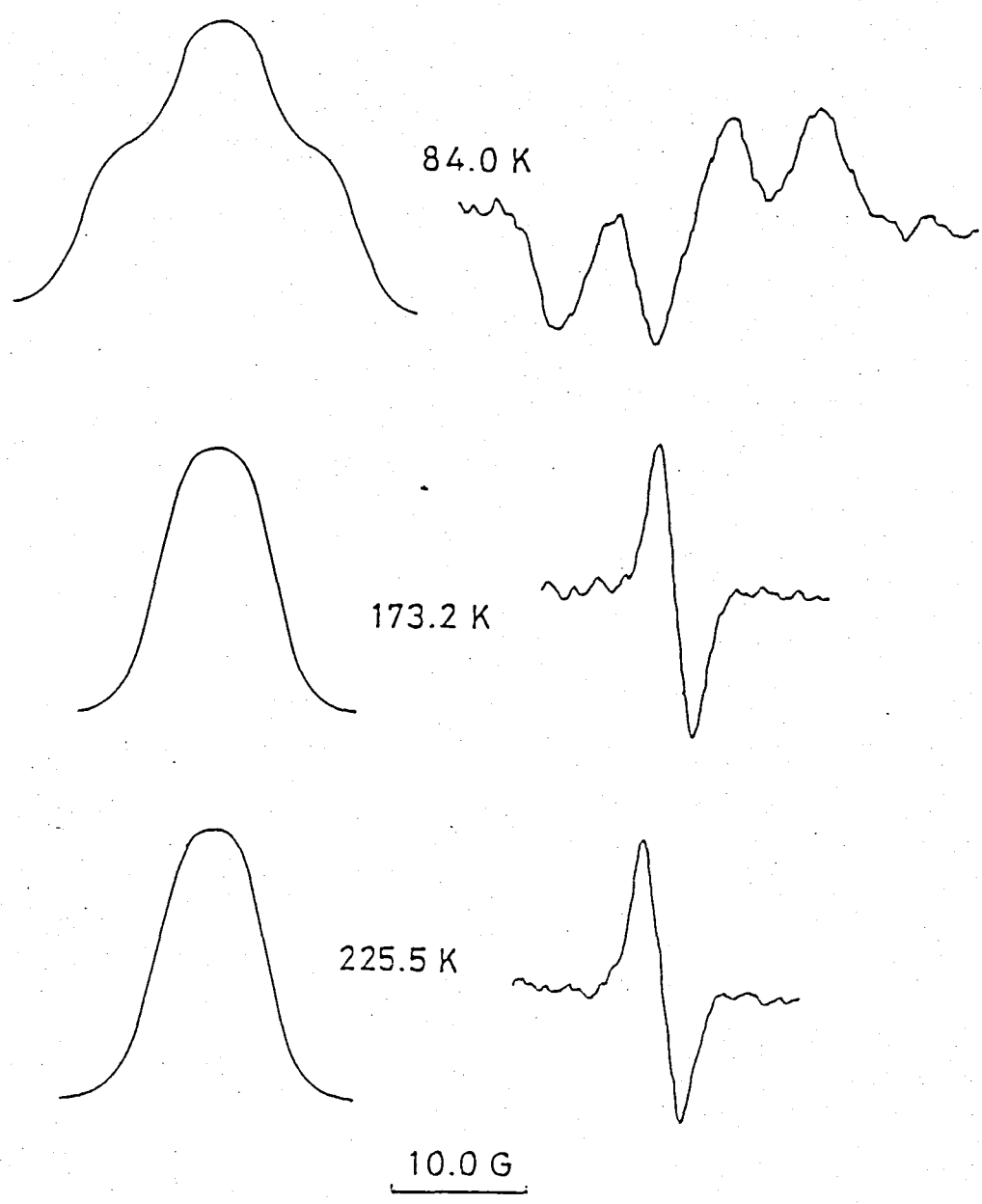
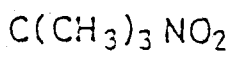
4.2.3 高圧力下での NMR (柔粘性結晶相)

T_1 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、 ± 2 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、試料の膨張等によって試料に加わる圧力も変化するので、室温である圧力にクランプした後、温度変化させていつも同じ温度のところで T_1 を測定した。 T_1 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 法によって数値積分したものを描いた。二次モーメントの温度依存性を4.2図に示した。温度上昇に伴って100K付近で吸収線形の尖鋭化による 20G^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相の柔軟性結晶相への転移点(260.1K)で吸収線形は、磁場の変調幅に入ってしまった。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、他のセブ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セブチル基の結合軸まわりの再配向運動とが充分に励起しているときの値 2.2G^2 ⁵⁾に対応する。Ⅱ相への転移の際の二次モーメントの減少はフ



Integrated Curve

Observed Curve

Fig. 4.1 Lineshape of NMR

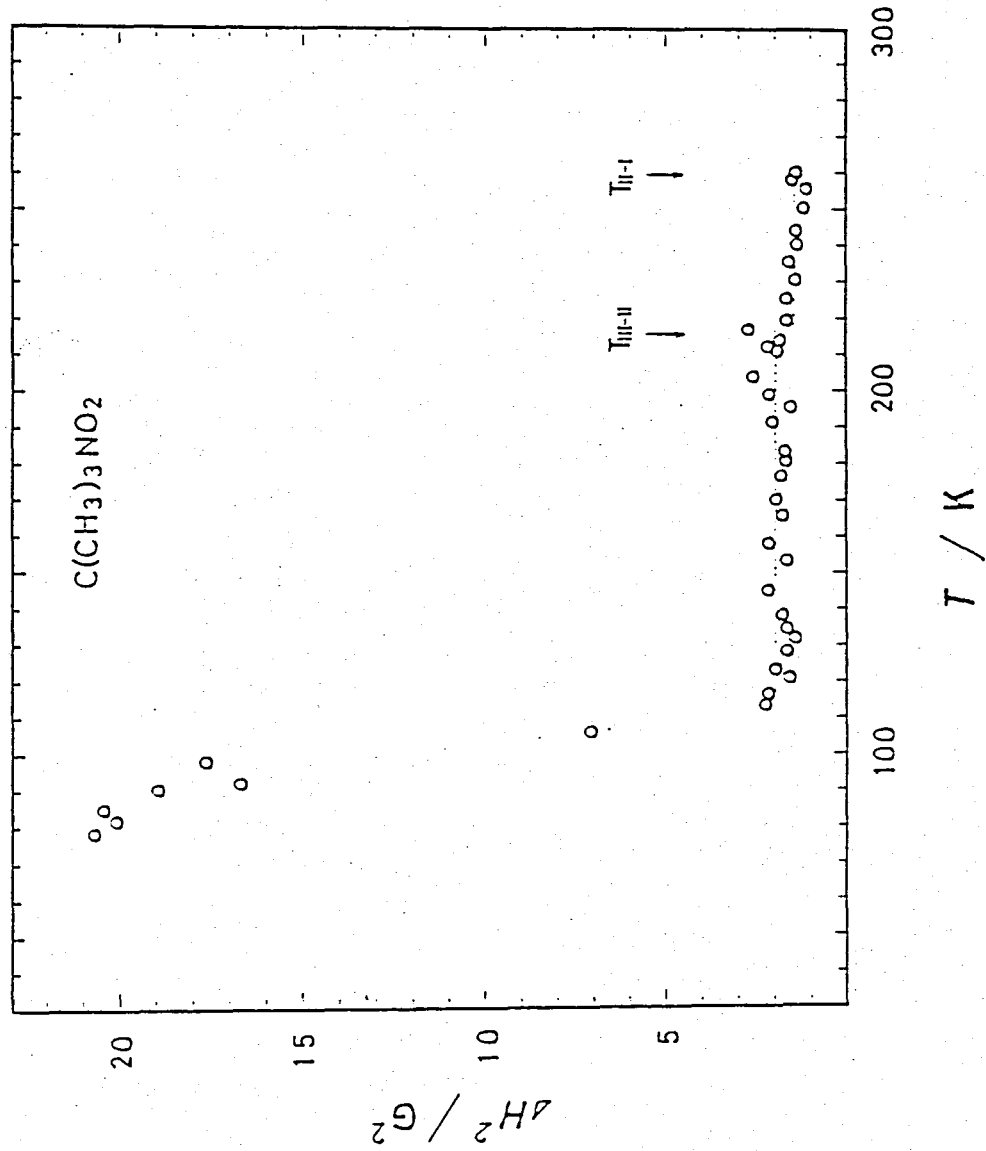


Fig. 4.2 Temperature Dependence of the Second Moment Values

いは (4.3.2) 節で解析するが、運動の速さの
変化、すなわち七-ブ-ケ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 常圧下でのスピン格子緩和時間

各相における T_1 の温度依存性を図 4.3 国に示した。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⁾でも同じようにこの 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/ms の T_1 極小が観測され、この極小はブ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。二次元 - x 軸の結果を考慮すると 100 K 以下で T_1 を支配する運動は、x 軸ル基と z-ブランチル基の再配向運動である。この極小付近は、これら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った振舞いをしていいると考えられる。x 軸ル基と z-ブランチル基の再配向運動による T_1 の式の中の x 軸ル基内の寄与は、次のように与えられる。

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

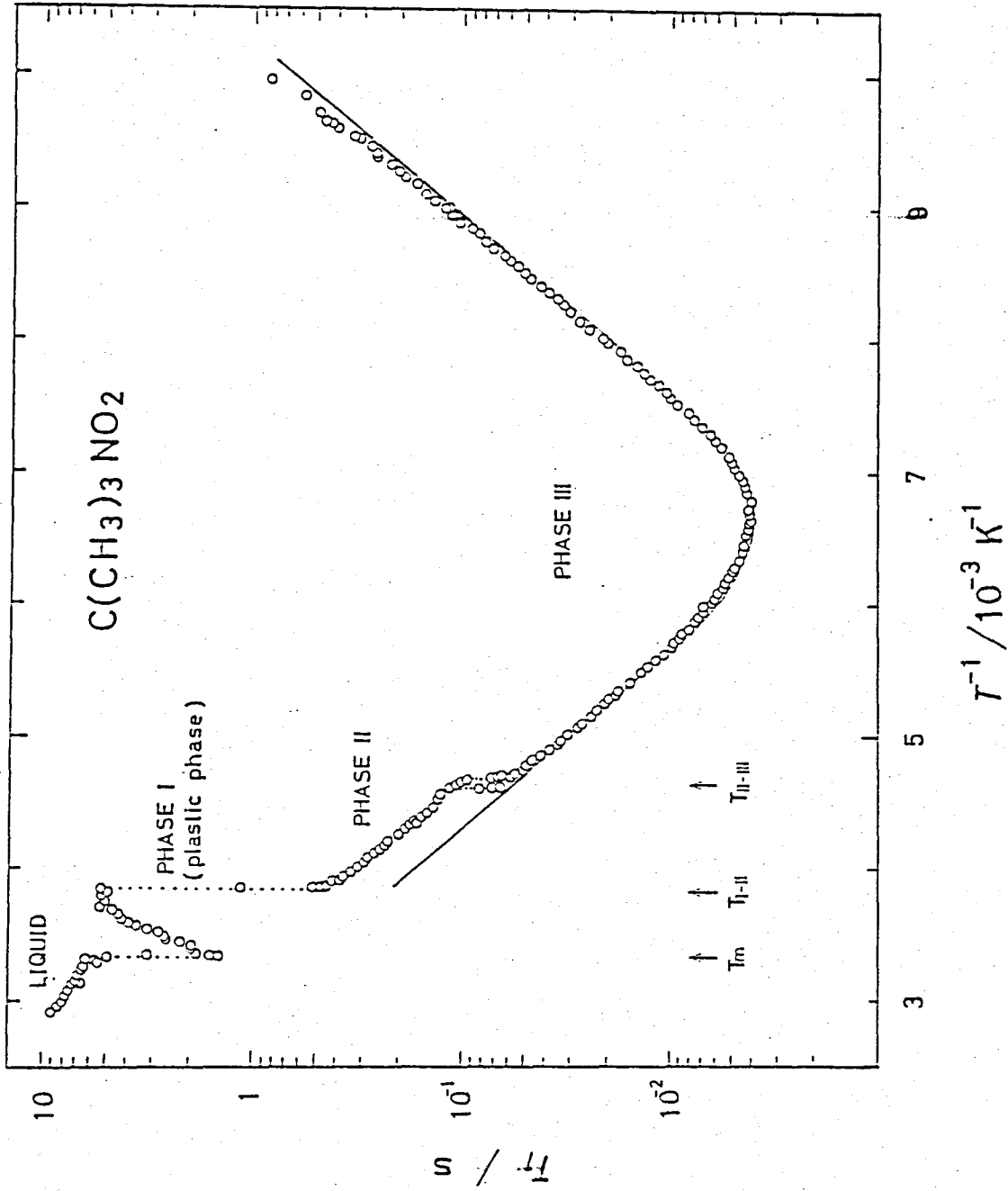


Fig. 4.3 Spin-Lattice Relaxation Time of $C(CH_3)_3NO_2$

τ_m は $\times 4$ ル基内 C_3 軸まわりの フォトン
 ジャンプの 相関時間, τ_H は 異なった $\times 4$ ル基
 間の $C-N$ 軸まわりの フォトン ジャンプの 相関
 時間である。また, τ_c は $\tau_c = 1 / (1/\tau_m + 1/\tau_H)$ で

ある。スワフトル密度の関数 $B(\tau)$ は

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

であり, r は $\times 4$ ル基内の フォトン 間距離で
 ある。 t - $\times 4$ ル基の再配向運動に対する $\times 4$
 ル基間の寄与は, $\times 4$ ル基内の寄与よりも比
 較的重要である。この寄与は, $\times 4$ ル基が充
 分に速く運動しているので $\times 4$ ル基内の三つ
 の フォトンは 各 $\times 4$ ル基の中心にあると仮定
 して次のように与える。

$$(1/\tau)_{inter} = (27\gamma_p^4 \hbar^2 / 20 r^6) B(\tau_H) \quad (3)$$

τ は, t - $\times 4$ ル基内の $\times 4$ ル基の中心
 間の距離である。 $\times 4$ ル基内と $\times 4$ ル基間と
 の寄与を合わせると, (1), (3) 式より, τ_1 は

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

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

い, 相間時間 τ に 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 図の三相の T データに合

わせてメチル基の再配向とセブチル基の再配

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 $\Delta H^* = 15.1$

$\pm 0.1 \text{ kJmol}^{-1}$, $\tau_0 = (8.0 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ s}$ であり, セブチ

ル基の再配向運動については $\Delta H^* = 14.5 \pm 0.3 \text{ kJmol}^{-1}$

, $\tau_0 = (1.5 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ s}$ であった。この二つの運

動には実験誤差をこえた差がみられた。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 の極小付近でそれぞれ別の運動に対応

する極小が区別できないような広がりをもっ

ているのは, これら二つの運動の活性化パラ

メータの類似から理解できる。そのため

に吸収線形の測定で, これら二つの運動によ

るそれぞれの実鋭化が観測されなかったの

である。このようなメチル基とセブチル基の再

配向運動の競合による広がりをもった非対称

の T_1 極小は, $C(CH_3)_3COOH$ ⁷⁾, $C(CH_3)_3Cl$ ⁸⁾ のそれぞれ
の最低温相においても報告されている。

Ⅱ相では, T_1 の値が温度上昇に伴って単
調な増加をしている。この傾きから求めた活
性化エネルギーは, $15.4 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ であつた
。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_1 の値は 60 ms から 100 ms へとジヤニフ
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 λ の変化はかなり大きくなる。Ⅱ
相, Ⅲ相が共に triclinic 構造であることから二
次モーメントおよび T_1 のジヤニフの原因は,
 λ 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。このとき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
、これで十分に説明できる。 T_1 の実測値を (4)

式に合わせて τ -ブチル基の τ_0 を求めた。その結果は 4.0×10^{-14} s であった。こゝで得られた活性化パラメータを $C(CH_3)_3Cl$ と $C(CH_3)_3COOH$ のパラメータと一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 τ -ブチル基の再配向運動の相関時間 (240 K で $\tau = 1.65 \times 10^{-12}$ 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 $\tau = 9.0 \times 10^{-11}$ 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 τ -ブチル基の再配向運動を中性子散乱実験¹⁰⁾ からみた相関時間が NMR の実験¹¹⁾ の結果よりも短かいということがある。しかしながら、この原因はわかっていない。

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⁴⁾ 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ルピー ($\Delta H_r^* = 6.78 \pm 0.84$ 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.		
C(CH ₃) ₃ NO ₂	phase III	methyl reorientation	15.1 ± 0.1	$(8.0 \pm 0.3) \times 10^{-15}$	this work	
		t-butyl reorientation	14.5 ± 0.3	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-13}$		
	phase II	t-butyl reorientation	15.4 ± 0.9	4.0×10^{-14}		
C(CH ₃) ₃ Cl	phase III	methyl reorientation	15.2 ± 0.4	$(7.3 \pm 2.7) \times 10^{-15}$	8	
		t-butyl reorientation	11.8 ± 0.4	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-11}$		
	phase II	t-butyl reorientation	11.7 ± 0.8	$(7 \pm 5) \times 10^{-12}$		
C(CH ₃) ₃ COOH	phase III	methyl reorientation	9.8 ± 0.6	$(1.52 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	7	
		t-butyl reorientation	16.7 ± 1.0	$(9.07 \pm 0.6) \times 10^{-14}$		
	phase II	methyl reorientation	9.7 ± 0.7	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-12}$		this work
		t-butyl reorientation	16.6 ± 0.3	$(8.6 \pm 0.5) \times 10^{-14}$		

Table 4.1 Activation Parameters

依存性の高温側プランクの傾きが約 32 kJ mol^{-1} なので, τ_1 を支配しているのは並進拡散であることが推定できる。そこで, τ_1 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 τ_1 を支配していると考えた。高温側の τ_1 の温度依存性について, random walk model を基礎にした 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に τ_1 の式が与えられる。

$$1/\tau_1 = \gamma_p^2 \langle \omega_H^2 \rangle \varphi(l, \omega\tau_d/2) / \omega \quad (6)$$

$\gamma_p^2 \langle \omega_H^2 \rangle$ 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って

$$\langle \omega_H^2 \rangle = \gamma_p^2 \hbar^2 I(I+1) 8\pi n c / (5l^3 l^3) \quad (7)$$

で与えられる。ここで 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¹²⁾ の数である。また, τ_d は並進拡散の際の平均ジャンプ時間, l は格子の規格化因子 (fcc では $l = 0.74280$, bcc では $l = 0.76293$ である)¹²⁾ である。 $\varphi(l, \omega\tau_d/2)$ は

$$\varphi(\bar{r}, \omega\tau_d/2) = \omega\tau_d G(\bar{r}, \omega\tau_d/2)/2$$

$$+ 2\omega\tau_d G(\bar{r}, \omega\tau_d/2) \quad (8)$$

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 極小の低温側グラフに於 ($\omega\tau_d \gg 1$) で

その時、 $G(\bar{r}, \omega\tau_d/2)$ は

$$G(\bar{r}, \omega\tau_d/2) = (1 - 1/12\bar{r}^2) / \omega^2\tau_d^2 \quad (9)$$

であるので

$$\varphi(\bar{r}, \omega\tau_d/2) = (1 - 1/12\bar{r}^2) / \omega\tau_d \quad (10)$$

となり、 T_1 の式は

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

となる。ここで平均ジッタ時間 τ_d が Arrhenius 型の温度依存性

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

をすると仮定すると、並進拡散の ωH_t^* と τ_0 を求めることができる。 $\langle \omega H^2 \rangle$ は $C(CH_3)_3C(CH_3)_3$ の二次エーレントの値¹³⁾ から推測でき ($0.5 G^2$ 以下)

、また、 $n=2$ 、 $c=9$ 、 $l=0.612 \text{ nm}$ 、そして $\bar{r}=1$ 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 、さらに

$\langle \omega H^2 \rangle = 0.35 G^2$ を用いると、 T_1 の式は簡単になり

$$\tau_1 = 8.597 \times 10^6 \tau_d$$

(13)

と書き表わせる。4.3図に示した τ_1 データを用い、(13)式によつて求めた τ_d と(12)式とから $\Delta H_t^* = 32.1 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\tau_0 = (4.2 \pm 4.1) \times 10^{-13} \text{ s}$ を得た。

ΔH_t^* と融解のエンタルピー ΔH_m との比は、

$$\Delta H_t^* / \Delta H_m = 32.1 / 2.60 = 12.4 \text{ であり、他の柔粘性}$$

結晶での値 $12.5 \sim 13.0$ ⁽¹⁴⁾に等しい。また、同系

化合物である $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ⁽¹⁸⁾は $\Delta H_t^* = 33.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、

$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ⁽²⁰⁾は $\Delta H_t^* = 41.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と二つ似た値をと

っており、今回得られた ΔH_t^* はほぼ妥当な値である。

得られた ΔH_t^* と τ_0 から融点(297.3K)での平均ニャニフ時間 τ_m を求めると、 $\alpha\text{-Si}(\text{CH}_3)_4$ での値($1.6 \times 10^{-7} \text{ s}$)とほぼ等しい $1.8 \times 10^{-7} \text{ s}$ となった。さ

すに、これは4.2表に示すように他の柔粘性結晶における τ_m 値($\sim 10^{-7} \text{ s}$)とほぼ一致した値をとっている。

液相の τ_1 の温度依存性は、融点の5.5sから320Kの7.0sまで温度上昇に伴って $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ と同様に単調に増加している。傾きか

Material	T_m/K	$\Delta S/JK^{-1}mol^{-1}$	$\Delta H_t^*/kJmol^{-1}$	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
hexamethylethane	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-camphene	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

と求めた活性化エネルギーは、 $9.7 \pm 1.5 \text{ kJmol}^{-1}$
 で、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の液相での値（それぞれ、
 $8.33 \pm 0.24 \text{ kJmol}^{-1}$, $8.6 \pm 1.0 \text{ kJmol}^{-1}$ である）に
 はほぼ等しい。誘電率の研究から得られた分子
 回転の活性化エネルギー（ $7.03 \pm 0.42 \text{ kJmol}^{-1}$ ）⁴⁾
 とは、実験誤差をこえた差がみられること、
 それに T_1 の温度依存性の振舞い（すなわち、
 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関時間がその T_0 値に
 達する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と格子緩和時間の の圧力依存性

一定温度における τ_i の圧力依存性を4.4図に示した。 τ_i 極大の高温側グラフは、圧力依存性が大きく、低温側グラフは、圧力依存性が小さい。これは次のような解釈によって説明できる。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、 $\Delta V_t^* > \Delta V_r^*$ からも明確である。したがっ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 を支配しているからと解釈できる。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わせる。

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

ここで $(1/\tau_i)_t$ 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

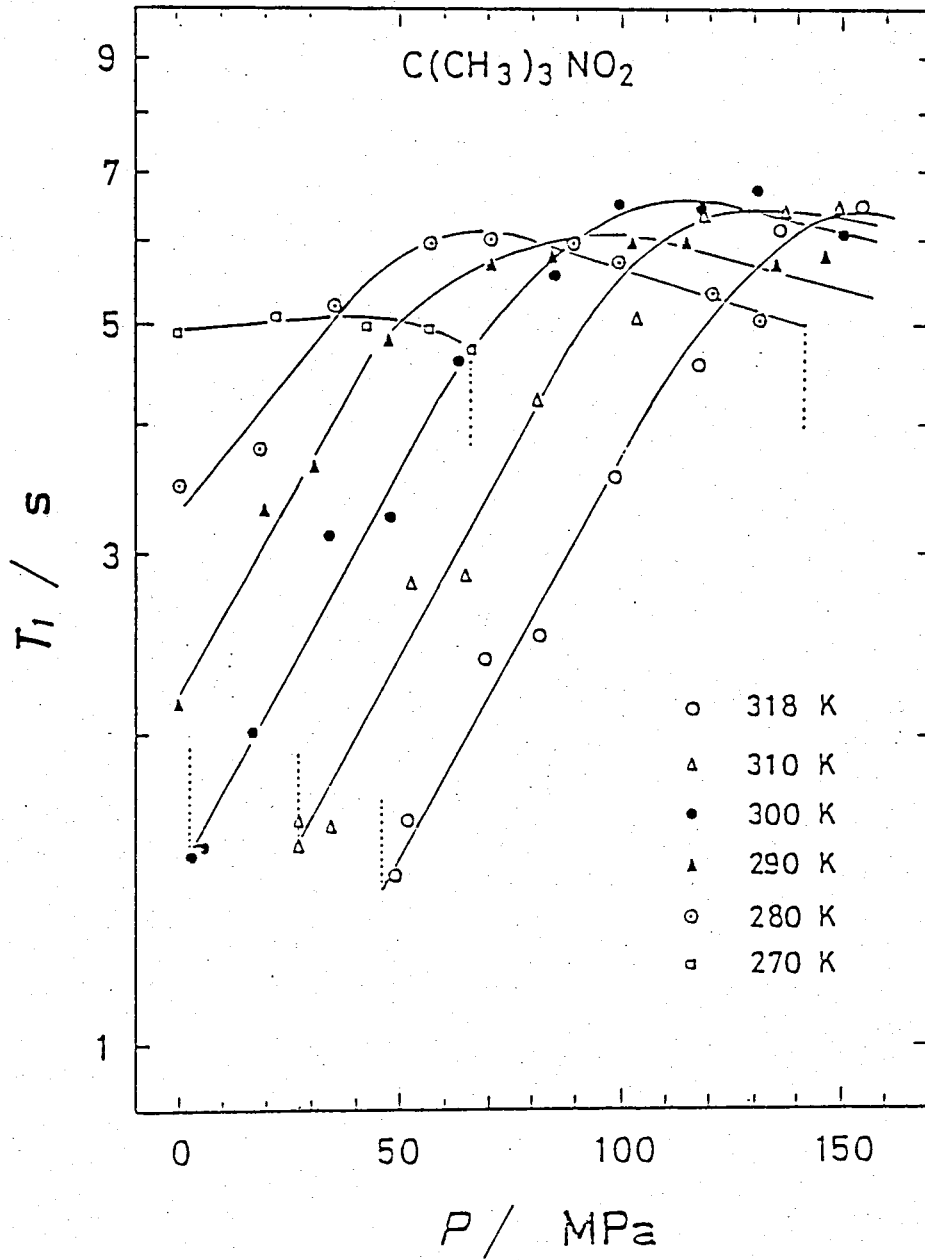


Fig. 4.4 Pressure Dependence of T_1 of Plastic $C(CH_3)_3NO_2$ at Constant Temperature

なり多くの空孔 (vacancy) をもっている。そのため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並進拡散が困難となる。したがって(11)式の τ が大きくなる一方 $(1/\tau)_t$ は小さくなり、 $(1/\tau)_{obsd}$ は $(1/\tau)_r$ によって支配されるようになる。すなわち、圧力の増加に伴ない試料自身の蒸気圧下のときの τ 極大の低温側から推測される τ の温度依存性を示すようになる。44図はまさにこの傾向を示している。また、圧力一定での τ の温度依存性の内挿値を45図に示したが、この図も圧力増加に伴なって並進拡散と分子全体の等方的再配向運動による τ 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、状態変数として圧力一定での温度のみを取り扱ってきた。もしこれに変数として圧力も加わるとなればどのような議論の進め方になるだろうか。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

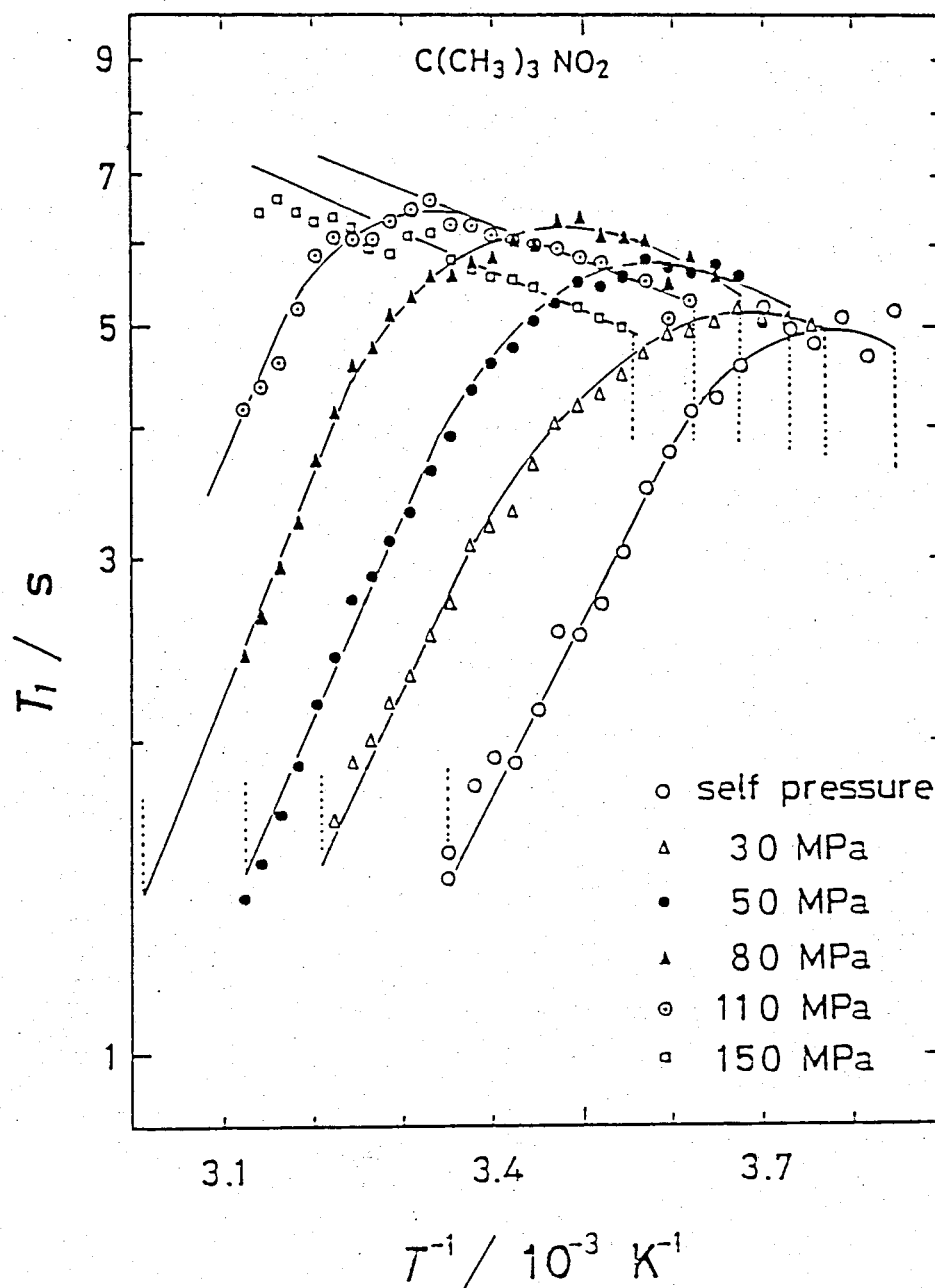


Fig. 4.5 Temperature Dependence of T_1 of Plastic $C(CH_3)_3NO_2$ at Constant Pressure

扱われるものであり、そのために運動の相関
時間 τ 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
ンタルピー $-\Delta H^*$ 、活性化エントロピー $-\Delta S^*$ に
よって議論され、これらのパラメータは

$$\left. \begin{aligned} \Delta V^* &= \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial P}\right)_T \\ \Delta G^* &= \Delta H^* - T\Delta S^* \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

によって関係づけられている。もし ΔS^* と τ_0
の温度と圧力の依存性が無視できるならば（
今までのこの種の研究では総て無視されてき
た。）

$$\left. \begin{aligned} \Delta V^* &= RT \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial P}\right)_T \\ \Delta H^* &= R \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial (1/T)}\right)_P \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

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^* は平均ジヤコブ
時間 τ_0 を用いて次のような関係式で表わせる

22)

$$\Delta V_t^* = RT \left\{ \left(\frac{\partial \ln \tau_0}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial P} \right)_T \right\} \quad (18)$$

この式の第2項は Debye 振動数 ν_D で、さきにも

Debye 温度 θ_D で近似するこができ

$$\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial P} \right)_T \sim \left(\frac{\partial \ln \nu_D}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial P} \right)_T = \beta \gamma_G \quad (19)$$

で表わせる。こで 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 $\tau_0 \propto T_1$ であるから $\ln T_1$ 対 $(1/T)$ 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。こうすると $RT\beta\gamma_G$ は $RT(\partial \ln \tau_0 / \partial P)_T$ の

約 7.5% 程度になる。こでこれを無視すると

ΔV_t^* は

$$\Delta V_t^* \approx RT \left(\frac{\partial \ln \tau_0}{\partial P} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln T_1}{\partial P} \right)_T \quad (20)$$

で近似される。4.4 図の圧側直線部分から

求めた ΔV_t^* を温度に對してプロットし 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

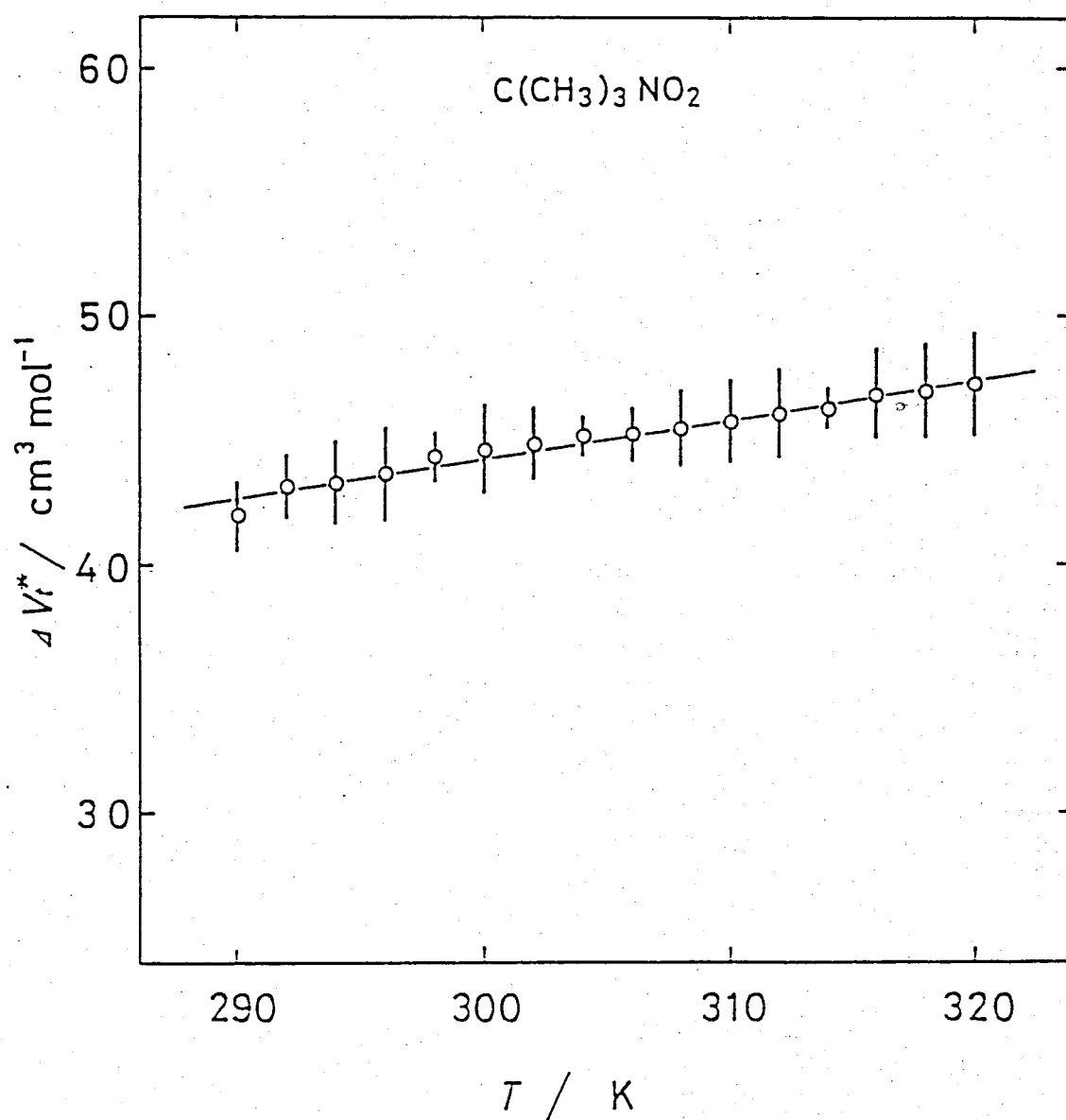


Fig. 4.6 Temperature Dependence of Activation Volume for Translational Diffusion

が明らかにになった。この温度依存性を最小二乗法で

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

と決定され、46図に実線で示した。

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

これが温度上昇に伴って 0.42 から 0.47 とわずかにで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 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ と同

程度の値をもつ γ キサン $\times 4$ シラン $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \cdot$

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\Delta S_m = 10.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は低圧部で $\Delta V_t^*/V_m =$

0.61 ± 0.03 ²¹⁾ の一定値をもつその温度依存性は

みられたい。しかし、シクロ γ キサン $(\text{C}_6\text{H}_{12}$,

$\Delta S_m = 4.60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 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

あり、この変化率は $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の我々の結果と似

ている。 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ 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 $\Delta V_t^*/V_m = 0.42 \sim 0.47$ であることから単純

な単一空孔機構 (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^* を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る。 $\Delta V_r^* = 6.88 \pm 0.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
とほぼ一定値を示す。また $\Delta V_r^*/V_m$ の比は 0.069
(273.2K で $V_m = 100.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) であり, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (253.2K
で $\Delta V_r^*/V_m = 0.057$, 338.5K で 0.039)²¹⁾ と C_6H_{12} (241K で $\Delta V_r^*/V_m$
= 0.069, 270K で 0.049), さきには Folland 等²²⁾ が

くつかの柔粘性結晶について報告している値
($\Delta V_r^*/V_m < 0.10$) 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エネルギー ΔH_t^* と分子
全体の等方的再配向の活性化エネルギー ΔH_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
90MPa 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。これは圧力の関数で

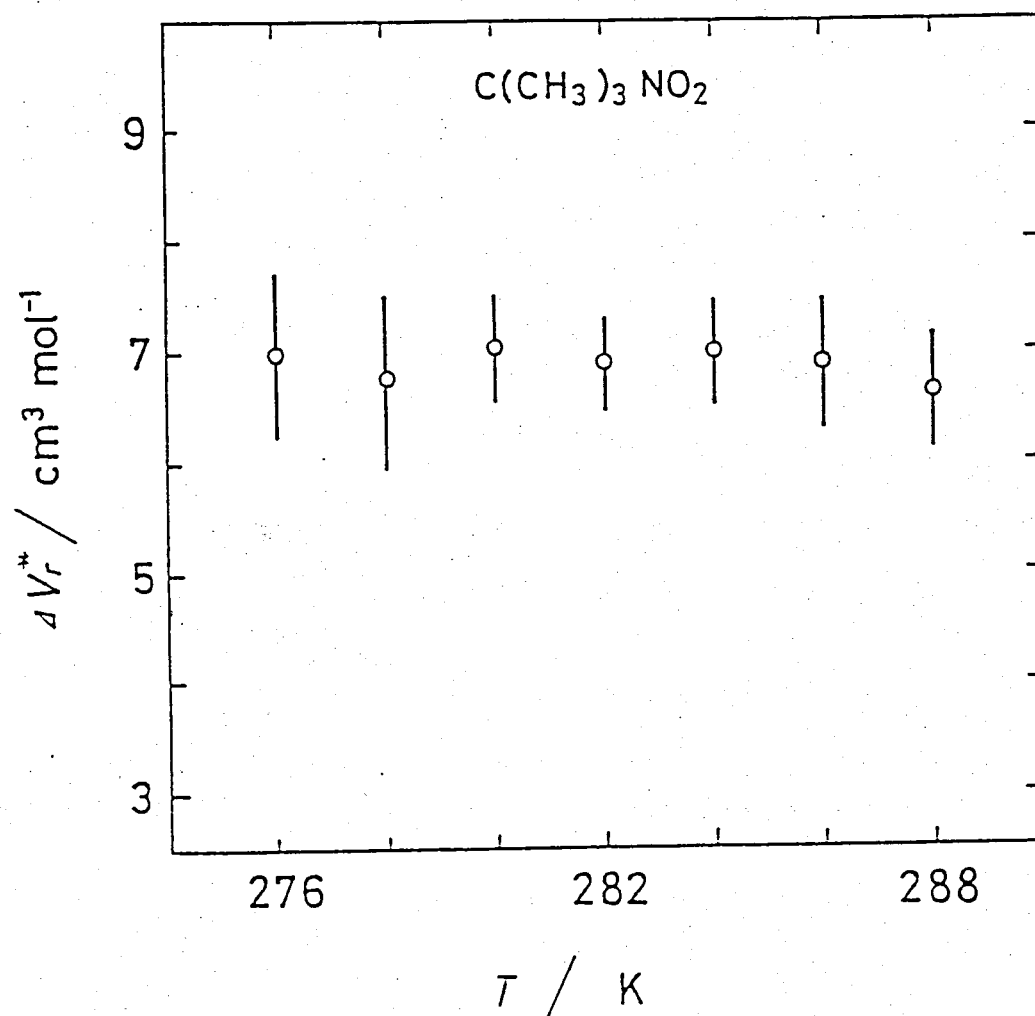


Fig. 4.7 Temperature Dependence of Activation Volume for Isotropic Molecular Reorientation

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

と表わせる。また $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ は 40 kJmol^{-1} (0.1MPa) から 50 kJmol^{-1} (100MPa) 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²²⁾で説明できる。このように考えると、複雑な点欠陥²³⁾というのではなく空孔と考える。Baughmann等の提唱した「有機化合物結晶で存在する主な欠陥 (defect) は空孔である。」まうすづけている。ここ²²⁾で得られた ΔH_t^* と ΔV_t^* とから活性化エネルギー - ΔE_t^* を求めることができ $\Delta E_t^* = \Delta H_t^* - P \Delta V_t^*$ より

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

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

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

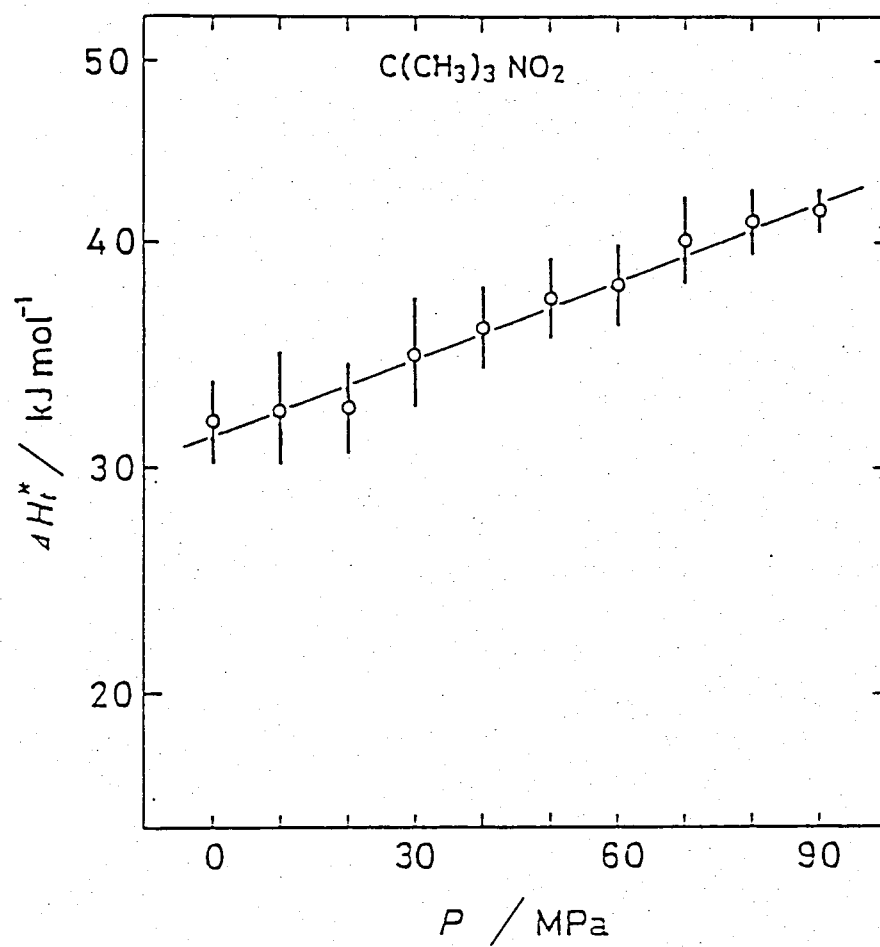


Fig. 4.8 Pressure Dependence of Activation Enthalpy for Translational Diffusion

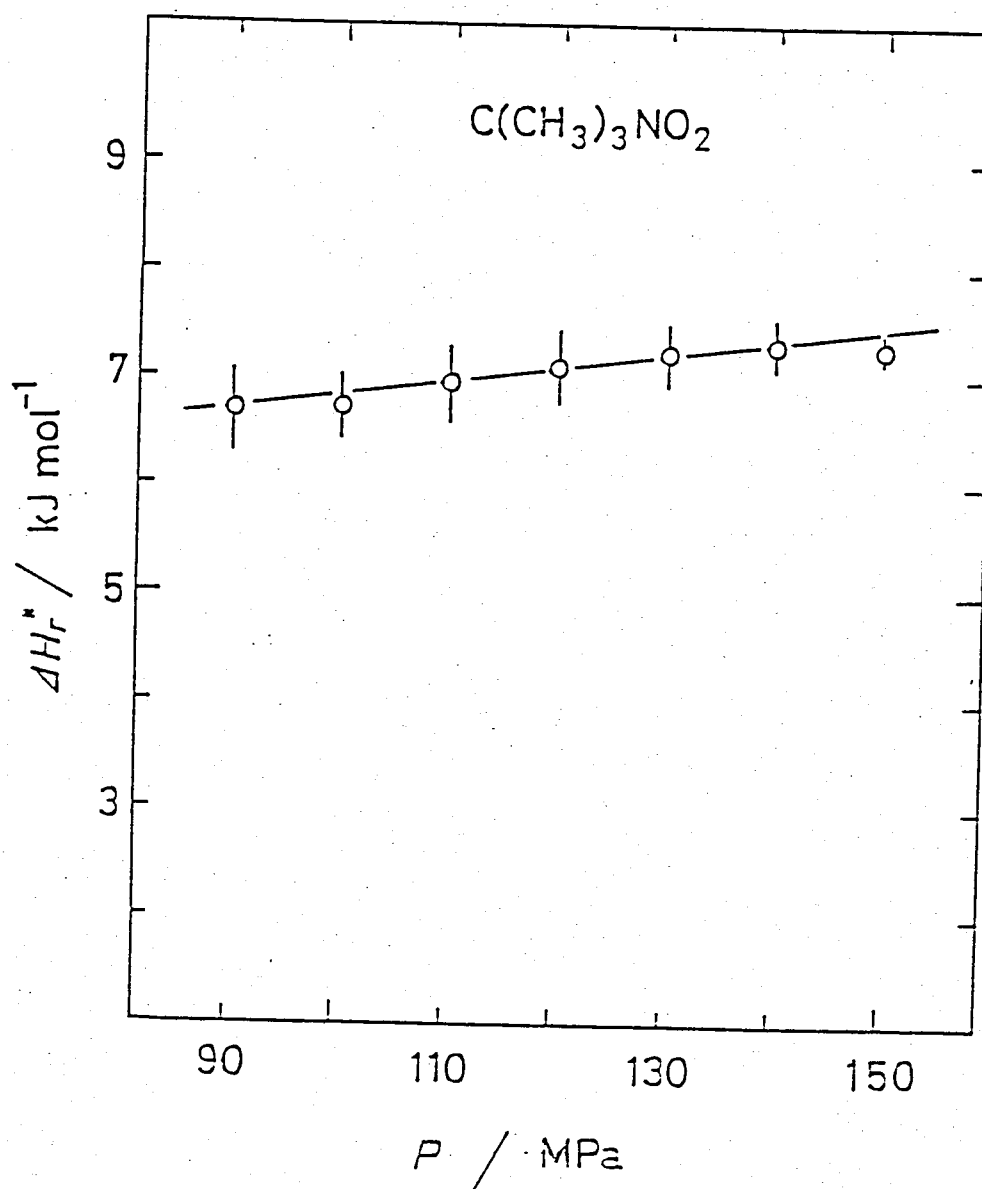


Fig. 4.9 Pressure Dependence of Activation Enthalpy for Isotropic Molecular Reorientation

。これは圧力の関数で

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

と表わせる。並進拡散にくさずと圧力依存性は一桁ほど小さい。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ について $\Delta H_r^* = 6.5 \pm 0.7 \text{ kJmol}^{-1}$ (83 MPa) から $7.6 \pm 0.7 \text{ kJmol}^{-1}$ (221 MPa) と圧力増加に伴う ΔH_r^* の似たような増加が報告されており²⁾ ΔH_r^* の値が高圧力下で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

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

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^* とともに常圧ではほとんどそれぞれ 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ャンプ³⁾ 時間 τ_m の圧力依存性を求めた。291.2 K での β の値を用い、これを考慮し以下の表の各圧力

のきとでの融点とそのときの T_1 値, 式 (11)

式を用いて τ_m を求めた。

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 τ_m は圧力に依存せず $1.8 \times 10^{-7} s$ の一定である。これは融解時の重要なパラメータ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_m 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い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。こゝでの a, b, c は任意の定数で最小二乗法を行なう際には 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。こゝでは圧力に atm, 温度に K の単位を用いた。

T_m/K	P(obsd.)/atm	P(calcd.)/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

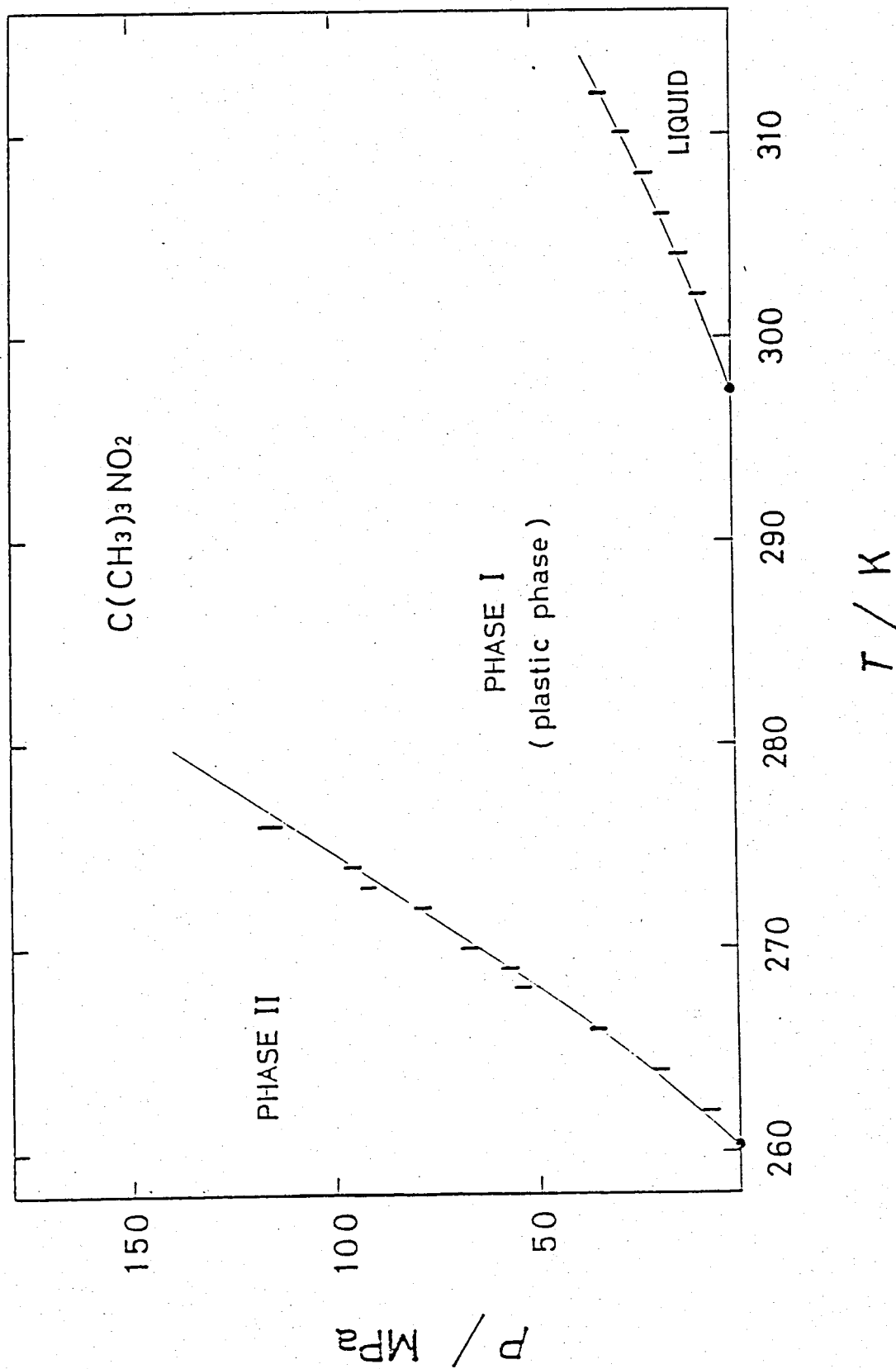


Fig. 4.10 Phase Diagram of $C(CH_3)_3NO_2$ (Liquid-Phase I and Phase I-Phase II)

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

Grüneisenの状態方程式²⁵⁾ $P - P_0 = \gamma_G U / V_m$, ($=$
 $=$ 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0 Kで $P_0 = -a$ とすると γ_G とSimon-Glatzel
の式中の定数 c とが関係づけられて

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

となる。不活性元素の γ_G (Ne 3.12, Ar 2.83,
Kr 2.80, Xe 2.78)²⁶⁾ にくらべてと小さいが,
(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の
体積変化 ΔV を求めることができる。融解の
エントロピーは $\Delta S_m = 8.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから $\Delta V =$
 $4.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ を得た。しかし, 100 atm以下では
(26)式が実験値をよく再現していないので,
100 atm以下を4.10図のグラフを用いて 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、液相については

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

柔粘性結晶相については

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

である。それぞれ、融点 (297.3 K) で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かわかった。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験値と計算値を表にしてみた。

T_t / K	$P(\text{obsd.})/\text{atm}$	$P(\text{calcd.})/\text{atm}$
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)式の場合は、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⁾と
 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4.10個かゝる dp/dT をよみとって
 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¹⁾、I相については Clemett 等による密度の
 温度依存性の式もあるのので外挿するときは
 きる。I相での密度は $1.03 \sim 1.04 \text{ g cm}^{-3}$ 、II相
 では 1.07 g cm^{-3} となっており分子容は、

れがれ, $99.1 \sim 100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (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
曲線から求めた値とよく一致している。以上の
事実から融解および I-II 相転移の P-T 曲
線は, 信頼できるものと考えられる。

4.4 まとめ

結晶相ⅡとⅢについては、吸収線形と T_1 の温度依存性を測定し、メチル基とtertブチル基の再配向運動について解析した。結晶相Ⅲでは、メチル基とtertブチル基の競合運動による非対称の T_1 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tertブチル基の再配向運動を解析した。これらの運動の ΔH^* と τ_0 については4.1表に示した。結晶相Ⅱにおいて、tertブチル基の再配向運動の相関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tertブチル基の再配向運動をみながら中性子散乱の実験から得た相関時間とNMRの実験から得た相関時間が、その実験誤差をこえて異なることについてはよくわかっていない。

液相については、分子の並進拡散が T_1 を支配していることがわかり、この ΔH^* は 9.7 ± 1.5 kJ mol^{-1} であった。

柔粘性結晶である結晶相 I 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ネルギーと活性化体積は、以下に示すように、それぞれ、圧力または温度依存性をもちことかわかった。

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

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

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

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

こゝでの添字 t 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_t^* と ΔH_r^* を比較すると、圧力依存性は一桁異なり、これら二つの運動の大きな差をみるこゝができた。拡散機構については、 ΔS_m が $8.66 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ と小さく ΔV_t^* が分子容の約 40% 程度であるこゝから 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ヤンパー時間は、

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の α 相と同じような値で 1.8×10^{-7} s であ
 った。さらに、融解および I-II 相転移につい
 ての相図を求め 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、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 で、それぞれ $\Delta V_m = 4.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\Delta V_{\text{I-II}} =$
 $3.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 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'Reily, 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.Bođen, 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. Springe, 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 ($\Delta S_t = 25.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) の固相-固相転移点か
ら 309.7 K ($\Delta S_m = 6.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 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
基をもっているにもかかわらず、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
関時間をもち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} s \sim 10^{-6} s

のゆっくりした並進拡散を報告している。最近の「トシ-サーによる並進拡散の研究」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らべると分子全体の等方的再配向運動については2~3桁、並進拡散については1桁程度相関時間が長い。

以上述べたことに加えて、最近、Postal 等²⁾によっ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——にあてはめると $R/D = 0.624 \text{ nm} / 0.540 \text{ nm} = 1.16$ 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 cyclo-hexane 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)

そこで $^1\text{H-NMR}$ 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った。

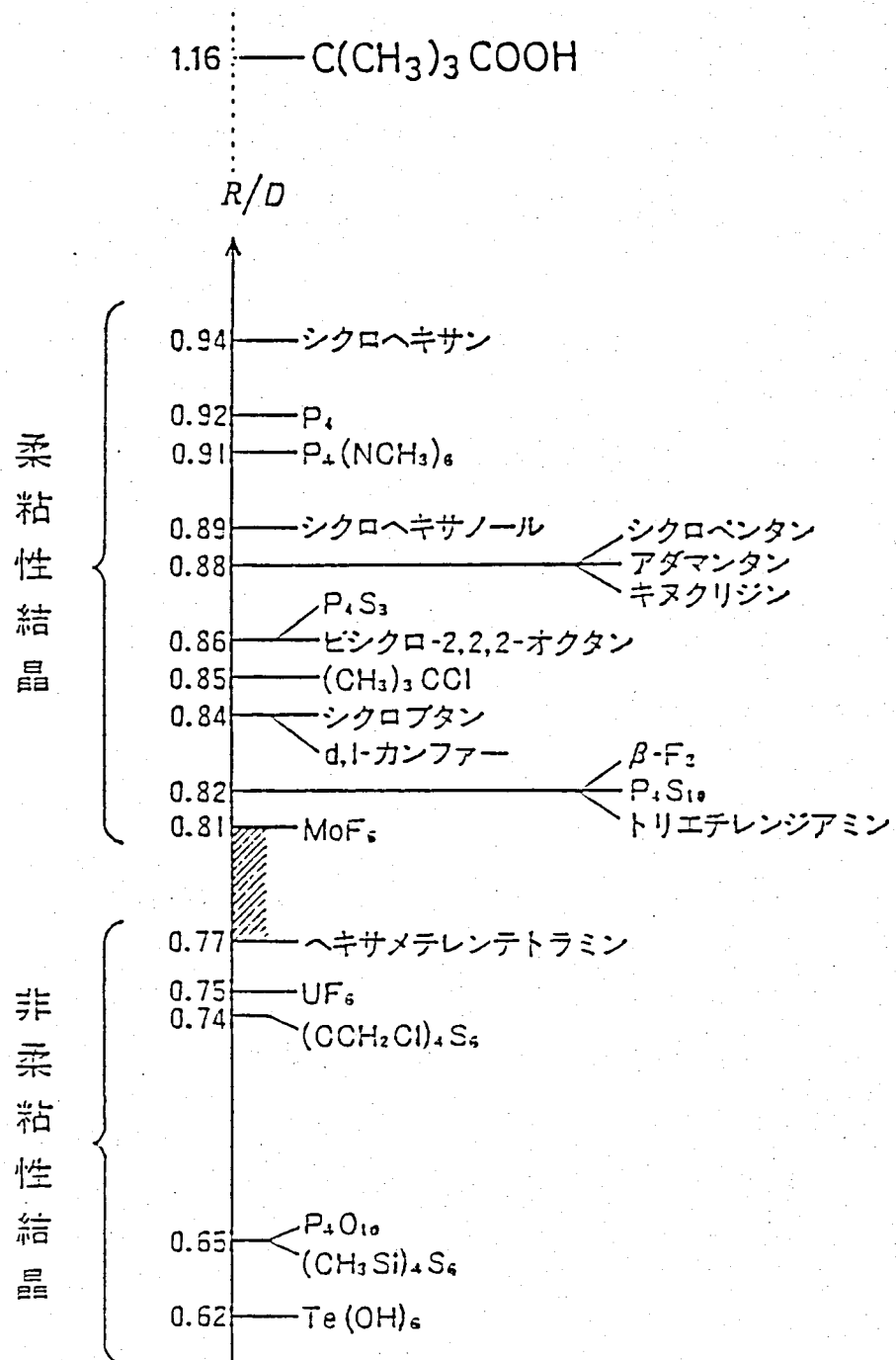


Fig. 5.1 R/D-Scale. For each compound the references listed account first for the structural data, second for the plastic behavior.

5.2 実験

5.2.1 試料の精製

$C(CH_3)_3COOH$ (東京化成工業K.K.) はモシキユ
ラーシープ 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 エル% 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そが長かつたので, この
すそ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 であつた。 ^{13}C -NMR の測
定には内径 6mm, 外径 8mm の Pyrex 管に封じ込
んだものを用いた。

5.2.2 ^1H -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って測定した。用いたクライオスタットとその周辺装置は(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って測定した。このときの測定では温度変化によって試料に加わる圧力も変化するので, 室温である圧力を加えくらこつした後, 温度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った。

圧力の測定は, (2.2.1)節で述べたマニゲージを用い, $\pm 2\text{MPa}$ 以内の精度で行なった。NMR用圧力セルと周辺装置は(2.2.1)節で述べ

たきのえ用いた。

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 $[\pi - \tau - \pi/2 (\text{FID}) - \tau_0 -]_n$ ハルズ系列によって測定した。 n は積算回数でこの実験では 20 回, として τ_0 はくり返しの待ち時間で $\tau_0 \sim 10 T_1$ とした。 20 回の FID の積算後 Fourier 変換によって周波数成分に変換し, 各ケミカルシフトの信号の高さを τ についてそれぞれプ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プロットにデカップリングを行なった。 このデカップリングはプロットの際の共鳴周波数 59.80165 MHz に $\pm 2.5 \text{ kHz}$ の雑音変調をかけた出力 4 W のラジオ波を連続照射することによって行なった。

$\times 4$ の炭素の核 Overhauser 効果 (NOE) は, プロットにデカップルした ^{13}C -NMR スペクトルの面積強度をプロットにカップルした ^{13}C -NMR スペクトルの全面積強度で割ることにより求めた。 これらのスペクトル測定には, 800 Hz のスペクトル

ル幅で500回の積算を行なった。

5.3 結果と考察

5.3.1 $^1\text{H-NMR}$

5.3.1.1 T_1 の温度依存性

104.8 K 以下の温度では, スピン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, 融解に伴って T_1 のジャンプがみられる。固相 - 固相転移における区別し得る温度履歴は, 高温相(柔軟性結晶相)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いがみられる。 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の場合と同じように低温側がラコチル基の再配向運動, 高温側がラコチル基の $\text{C}-\text{COOH}$ 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,

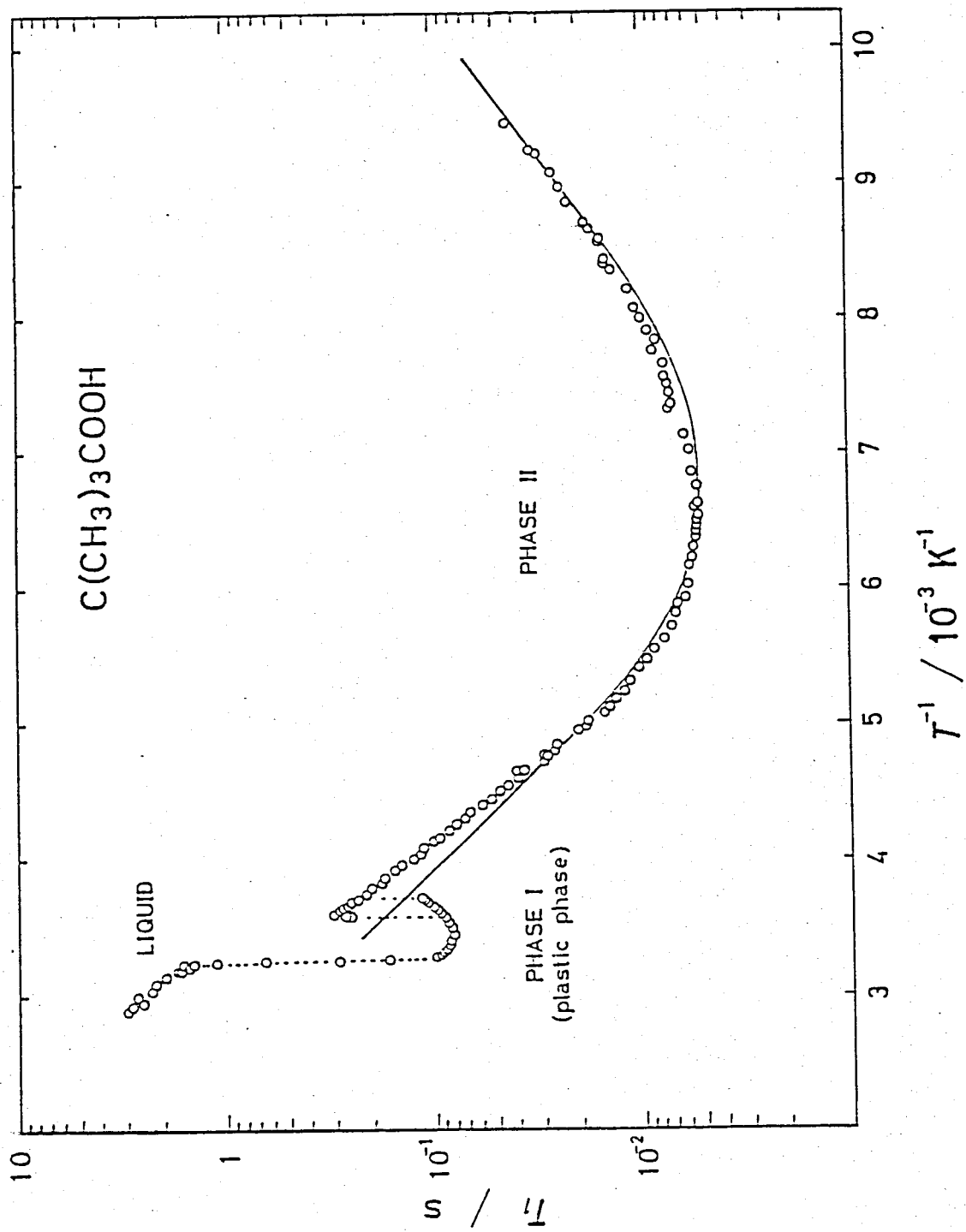


Fig. 5.2. Spin-Lattice Relaxation Time of C(CH3)3COOH

$$1/T_1 = (2\gamma_p^4 \hbar^2 / 15r^6) B(\tau_m) + (2\gamma_p^4 \hbar^2 / 15r^6 + 27\gamma_p^4 \hbar^2 / 20l^6) B(\tau_m) \\ + (19\gamma_p^4 \hbar^2 / 60r^6) B(\tau_c) \quad (1)$$

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

τ 運動の相関時間 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_1 極小を解析した。低温側ブランチ

の傾きから求めた $\times 4$ ル基の再配向運動に

対する活性化エネルギー t-butyl ($\Delta H_m^* = 9.7 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

と高温側ブランチの傾きから求めた t-butyl

基のそれ ($\Delta H_m^* = 16.6 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) , さきには $r =$

0.178 nm , $l = 0.310 \text{ nm}$ を用いて (1) 式を実験値に合

うように (3) 式の τ_0 をそれぞれ求めた。結果を

$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOD}$ についての Albert 等⁶⁾ の結果とともに

以下に示す。

		methyl reorientation	t-butyl reorientation
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	$\Delta H^*/\text{kJ mol}^{-1}$	9.7 ± 0.7	16.6 ± 0.3
	τ_0 / s	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-12}$	$(8.6 \pm 0.5) \times 10^{-14}$
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOD}$	$\Delta H^*/\text{kJ mol}^{-1}$	9.83 ± 0.63	16.7 ± 1.0
	τ_0 / s	$(1.52 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	$(9.07 \pm 0.6) \times 10^{-14}$

ニホスハよく一致している。5.1図の実線が、
 これらのパラメータを用いて計算した T_1 の
 値である。高温側ブランチの計算値が実測値
 よりも小さいが、さら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。こゝで T_1
 極小が非対称でブロードであるのはメチル基
 とセブチル基の再配向運動の競合によるため
 であり、 $C(CH_3)_3Cl$ および $C(CH_3)_3NO_2$ の最低温結晶
 相においても観測されている。

柔軟性結晶相に於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こ
 えてさらに低温まで T_1 を測定することができ
 た。我々は、289.4Kに82msの T_1 極小を観測し
 た。Albert等⁶⁾は、 $C(CH_3)_3COOD$ のメチルプロト
 ンの T_1 を25.3MHzで測定し、 210 ± 10 ms (~ 303 K)の
 T_1 極小を報告している。この極小値を10MHzに
 周波数の補正をすると 83 ± 4 msとなり、我々
 の結果と一致した。メチル基およびセブチル
 基の再配向運動は、低温相のところで述べた
 ように転移点(278.9K)で運動の相関時間が、 τ

れぞれ, $\tau_m = 1.6 \times 10^{-10} \text{ s}$, $\tau_M = 1.1 \times 10^{-10} \text{ s}$ と充分に遠
 くなっていくこと, また Soda 等⁵⁾ が報告して
 いる吸収線形の結果とから, 柔粘性結晶相で
 τ_1 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⁾

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

から τ_1 極小の解析を行なった。ここで $\langle \omega_H^2 \rangle$ は
 , 分子全体の等方的再配向運動により変調さ
 られる二次モーメントである。 τ_1 極小値から
 得た $\langle \omega_H^2 \rangle$ は 1.13 G^2 である。 $\text{C}(\text{OH}_3), \text{COOD}$ について
 の $\langle \omega_H^2 \rangle$ 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っているこ
 とで $1.80 \pm 0.1 \text{ G}^2$, さらに転移による構造補正(
 0.79 G^2) を差し引くと $\langle \omega_H^2 \rangle = 1.01 \text{ G}^2$ を報告している
 。ここで $\text{C}(\text{OH}_3), \text{COOH}$ の場合に換算すると $1.01 \times 10/9$
 $= 1.12 \text{ G}^2$ となり τ_1 極小値から得た値と一致した
 。

運動の相関時間が, (3) 式の Arrhenius 型温度依
 存性をとると仮定して, τ_1 の実測値と (4) 式を
 用いて活性化エネルギー $E_a - \omega_H^*$ と τ_0 を求めた

。これを今まで報告されている結果と、

しよに以下にまとめた。

$\Delta H_r^*/\text{kJ mol}^{-1}$	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いる

が、Jackson 等⁴⁾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、いづれも 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る。

転移点 (278.9 K) での 1.8×10^{-8} s から融点 (308.5 K) で

の 4.1×10^{-9} s までの相関時間は、非会合分子で

分子量のほぼ等しい $\text{C}_6\text{H}_9\text{H}_3$ の柔軟性結晶相で

の等方的再配向運動の 5.5×10^{-12} s (295 K)¹¹⁾、ま

た $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ の 10^{-12} s \sim 10^{-13} s¹²⁾ にくらべると 3~4桁

程大きな値を示している。 ΔH_r^* についても似

たような分子構造の $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ [self pressure 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⁾] に比べると
 我々の結果は約9倍である。Jackson等⁴⁾は、
 このように大きな ΔH_r^* を分子回転か水素結合
 を切断するたためであるとして解釈しているが、我
 らは運動の相関時間も考慮して $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の
 等方的再配向運動をさまたげる構造要因(=
 量体構造)によるものと考えた。柔粘性結晶
 において T_g 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_g 極小が観測されるのも珍し
 しい。

並進拡散については、Albert等⁶⁾が T_g 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 -トルエンの実験から
 $\Delta H_t^* = 58 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (2.7 \pm 1.1) \times 10^{-16} \text{ s}$ を報告
 している。そこで ΔH_r^* と ΔH_t^* との比をとりと
 , $\Delta H_r^*/\Delta H_t^* = 0.4 \sim 0.7$ となる。一方、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の
 場合には $\Delta H_r^*/\Delta H_t^* = 0.18$ であり、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ の場合
 には $\Delta H_t^* = 33.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹³⁾ を用いて $\Delta H_r^*/\Delta H_t^* = 0.11$ と

なりいづれも $0.1 \sim 0.2$ 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 $C(CH_3)_3NO_2$ も共に T_f の温度依存性に並進拡散の寄与が観測されることから $\Delta H_r^*/\Delta H_t^*$ 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ーになると思われる。

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。この温度依存性の傾きから求めた活性化エネルギーは、 $19.2 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。Beysens 等⁽⁴⁾ が Rayleigh 散乱の実験から分子全体の等方的再配向運動の相関時間の温度依存性 (融点から $370K$ まで) を測定しており、その活性化パラメーターを $\Delta H_r^* = 15.4 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-13} s$ (この値は τ から求めた) と報告している。我々の得た活性化エネルギーは、Beysens 等の ΔH_r^* に対し実験誤差をわすかにこえた値である。系粘性結晶相での融点で等方的再配向運動の相関時間が $4.1 \times 10^{-9} s$

であり、並進拡散のゆれが 1.6×10^{-6} s である。

この時間スケールをみると、液相で T_1 を支配

するのは並進拡散と考えられるが、ここでは

分子全体の等方的再配向運動と考えた。これは

は、5.3.2 節でも述べるが、 $\times 4$ ル基の $^{13}\text{C-NMR}$ の

T_1 の温度依存性の結果 ($^{13}\text{C-NMR}$ の T_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。多くの非会

合分子の液相において、並進拡散が T_1 を支配

しているにもかかわらず分子回転の寄与が大

きいのは、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ 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不

いてもそれほど速くならないためと考えられ

る。

5.3.1.2 T_f の圧力依存性

一定温度における T_f 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 $C(CH_3)_3NO_2$ の圧力依存性にくら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 T_f 極小がみられる。また、圧力の増加に伴って常圧での融点 (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、圧力依存性のデータから圧力一定における T_f 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 T_f 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つてしまひ不明確になる。しかし、圧力の増加に伴ひ T_f 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。こゝで T_f 極小値の圧力増加に伴う減少は、60MPa までの平均として 10MPa

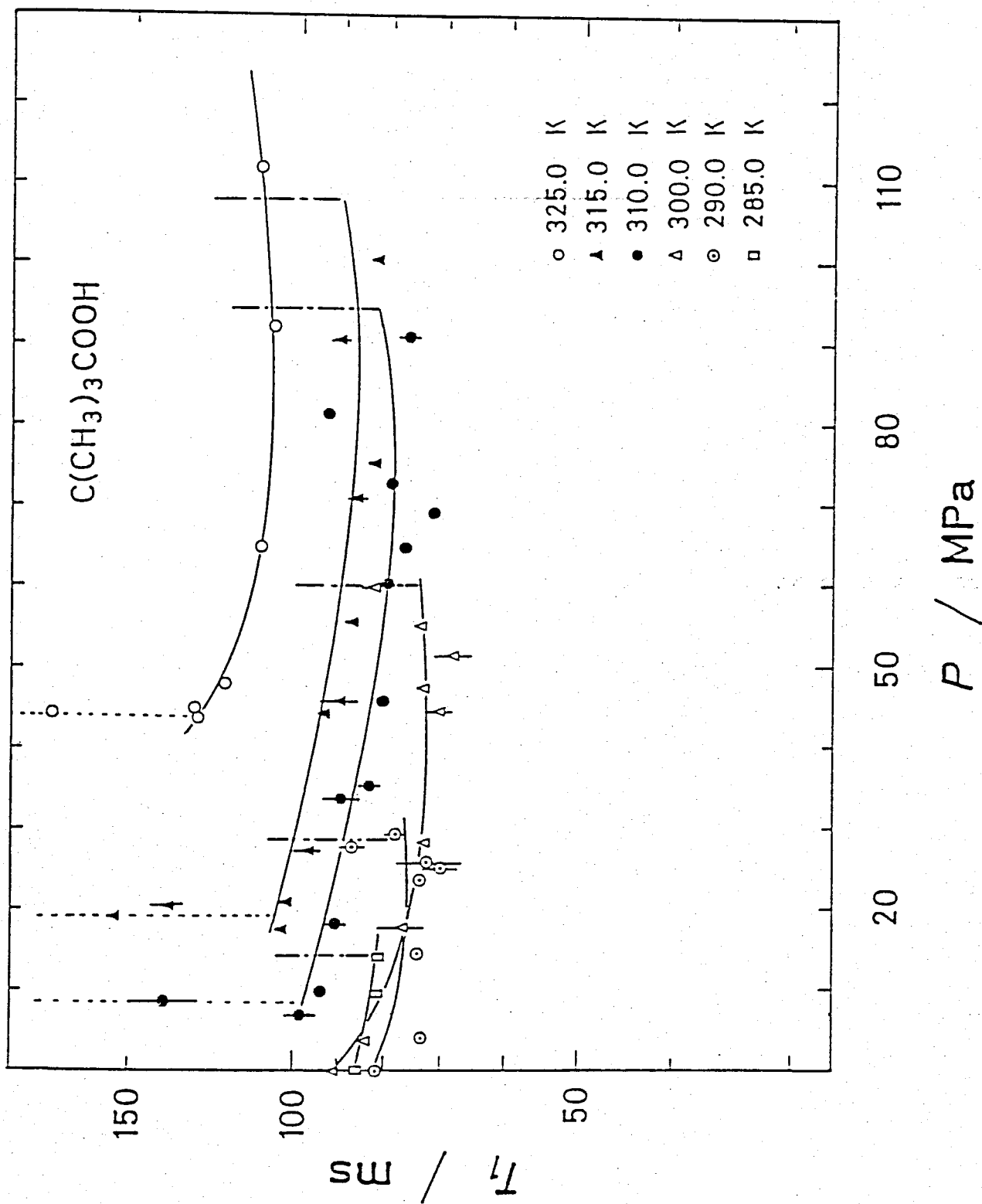


Fig. 5.3 Pressure Dependence of T_1 , at Constant Temperature

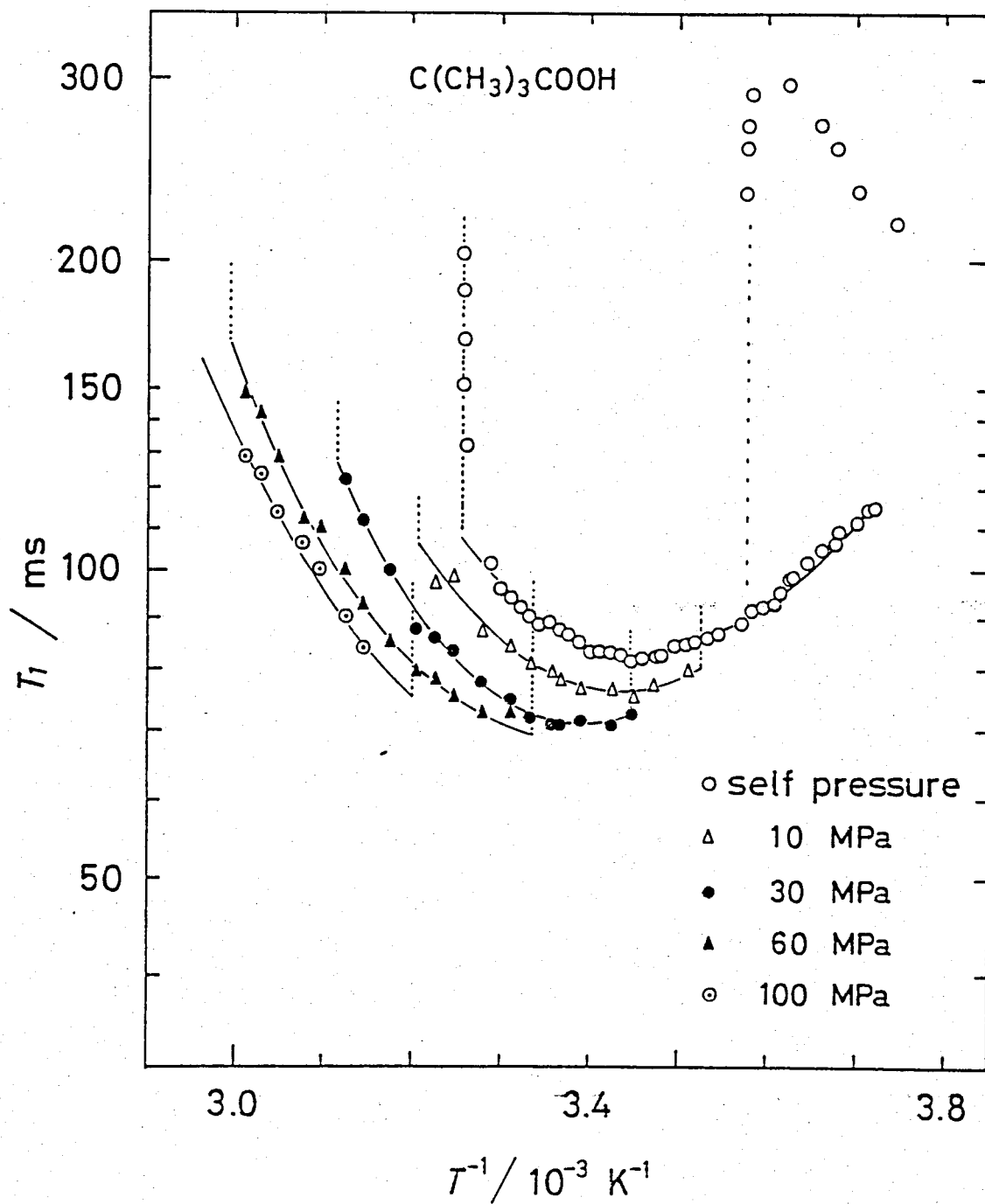


Fig. 5.4 Temperature Dependence of T_1 at Constant Pressure

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パラメーターの圧力依存性を求め 5.1 表に示した。これに先立ち圧力セルを用いてピストンのストロークと圧力変化から 288K 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, 10MPa あたりの π 極小の減少は 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 表から明らかなように τ₀ 値は, 60MPa 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 kJmol^{-1} から 60MPa での 38.4 kJmol^{-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

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

と表わすことができる。(これは最小二乗法によって求めた)。この傾きは $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の ΔH_r^* の圧力依存性に比べると約 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	35.0 ± 0.8	4.9 ± 1.6	82.0	289.4
10	35.0 ± 1.9	5.2 ± 5.0	76.9	290.7
20	34.6 ± 1.4	6.6 ± 5.0	73.3	292.0
30	36.3 ± 2.5	3.7 ± 2.3	71.3	294.6
40	37.9 ± 3.0	2.2 ± 1.5	70.3	296.3
50	38.3 ± 2.0	2.0 ± 1.0	70.1	297.6
60	38.4 ± 2.9	2.1 ± 2.0	69.4	298.1

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

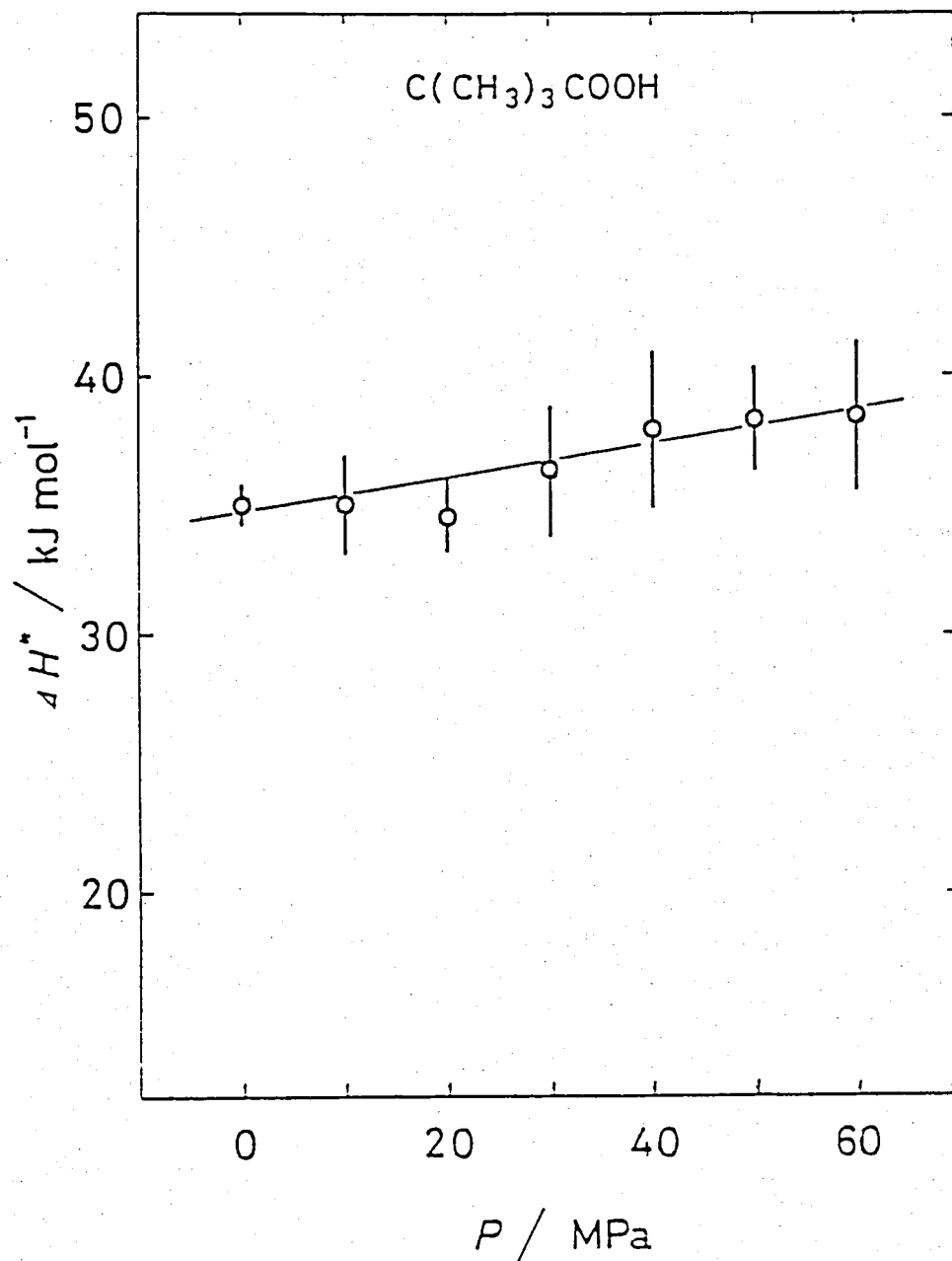


Fig. 5.5 Pressure Dependence of the Activation Enthalpy for Isotropic Molecular Reorientation

さである。

5.1 表に示した活性化パラメータ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を5.6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も常圧下での運動速度よりも速いところまで伸びている。すなわち、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ち、直接的なパラメータとはなりえない。

(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。この圧力依存性の傾きを用い $RT(\partial \ln \tau / \partial P)_T$ より ΔV_r^* を求めその温度依存性を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

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

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

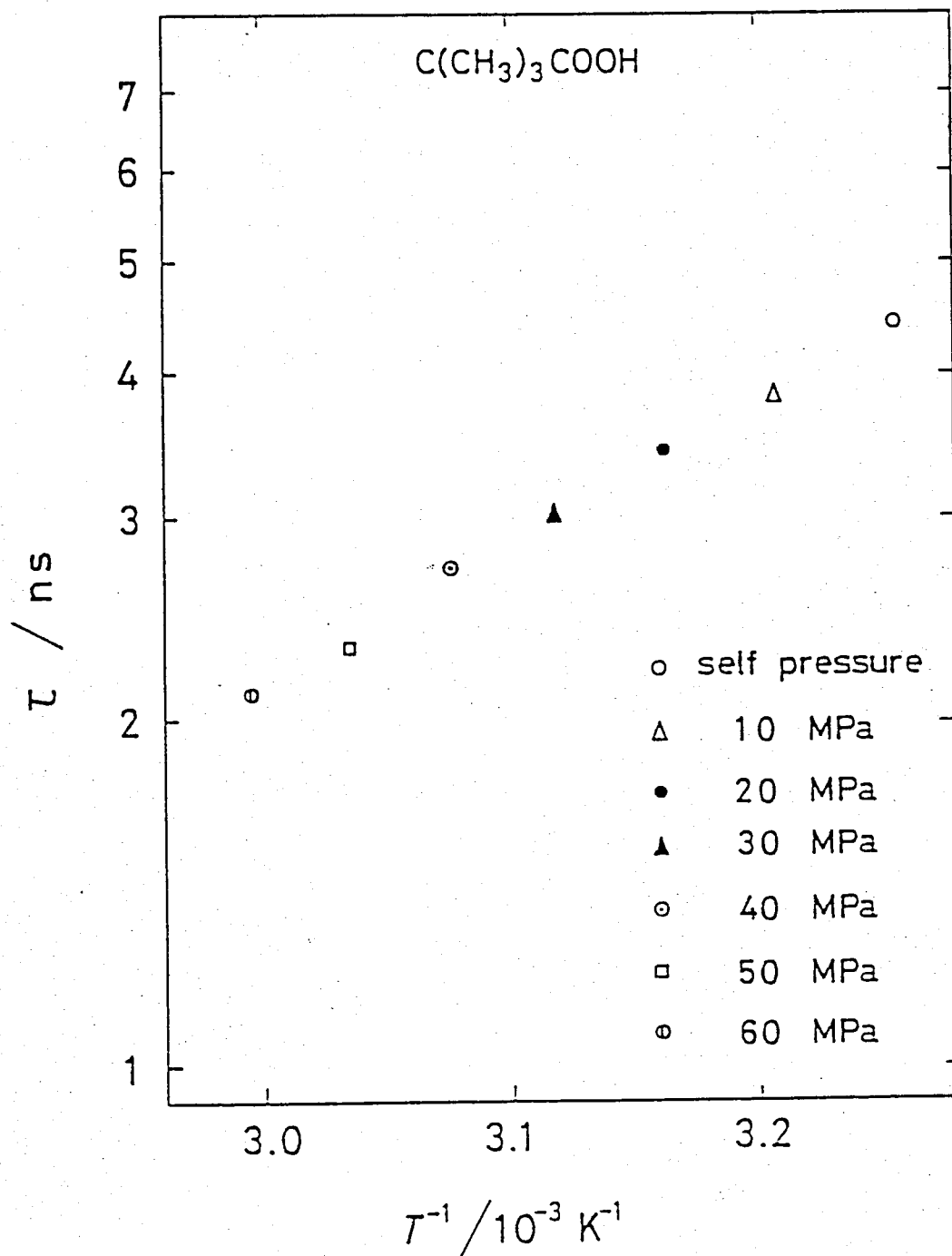


Fig. 5.6 Correlation Time of Isotropic Molecular Reorientation at the Melting Point

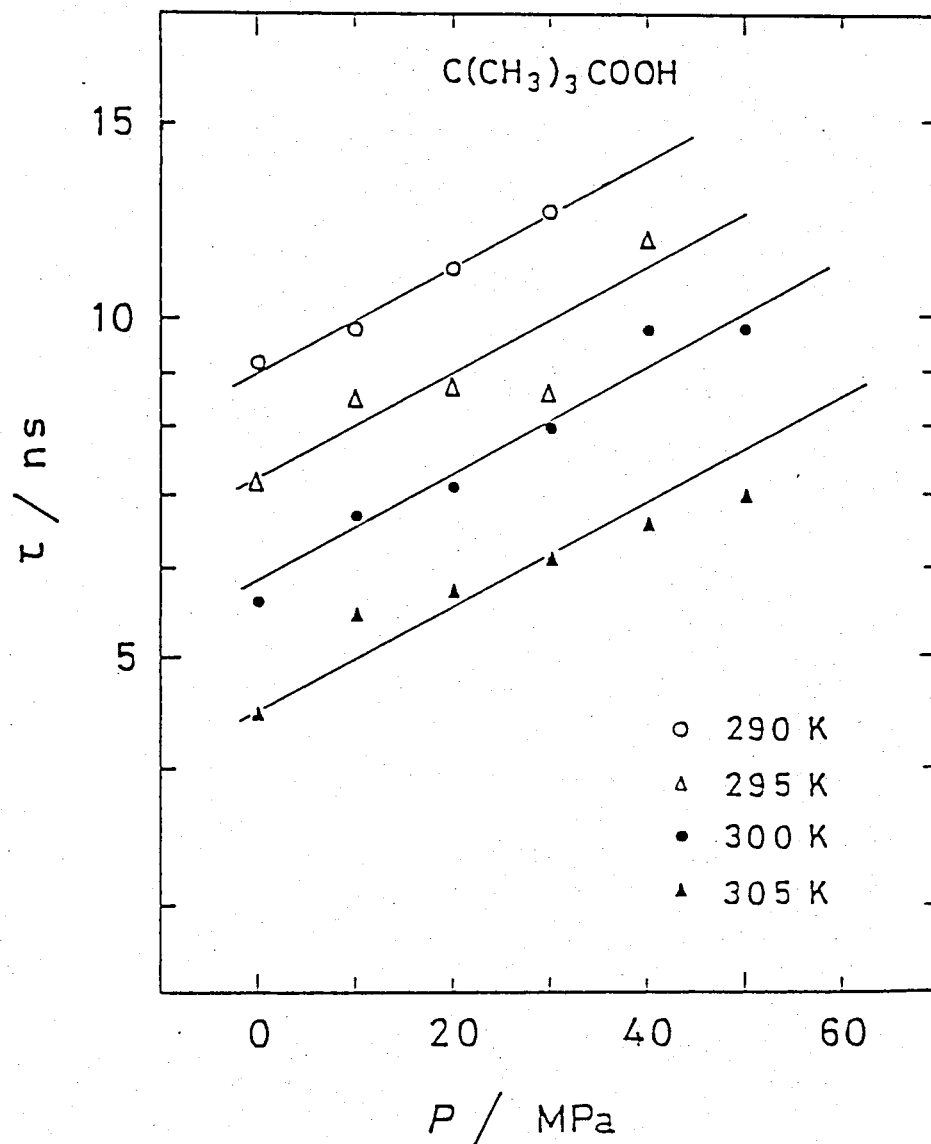


Fig. 5.7 Pressure Dependence of the Correlation Time of Isotropic Molecular Reorientation at Constant Temperature

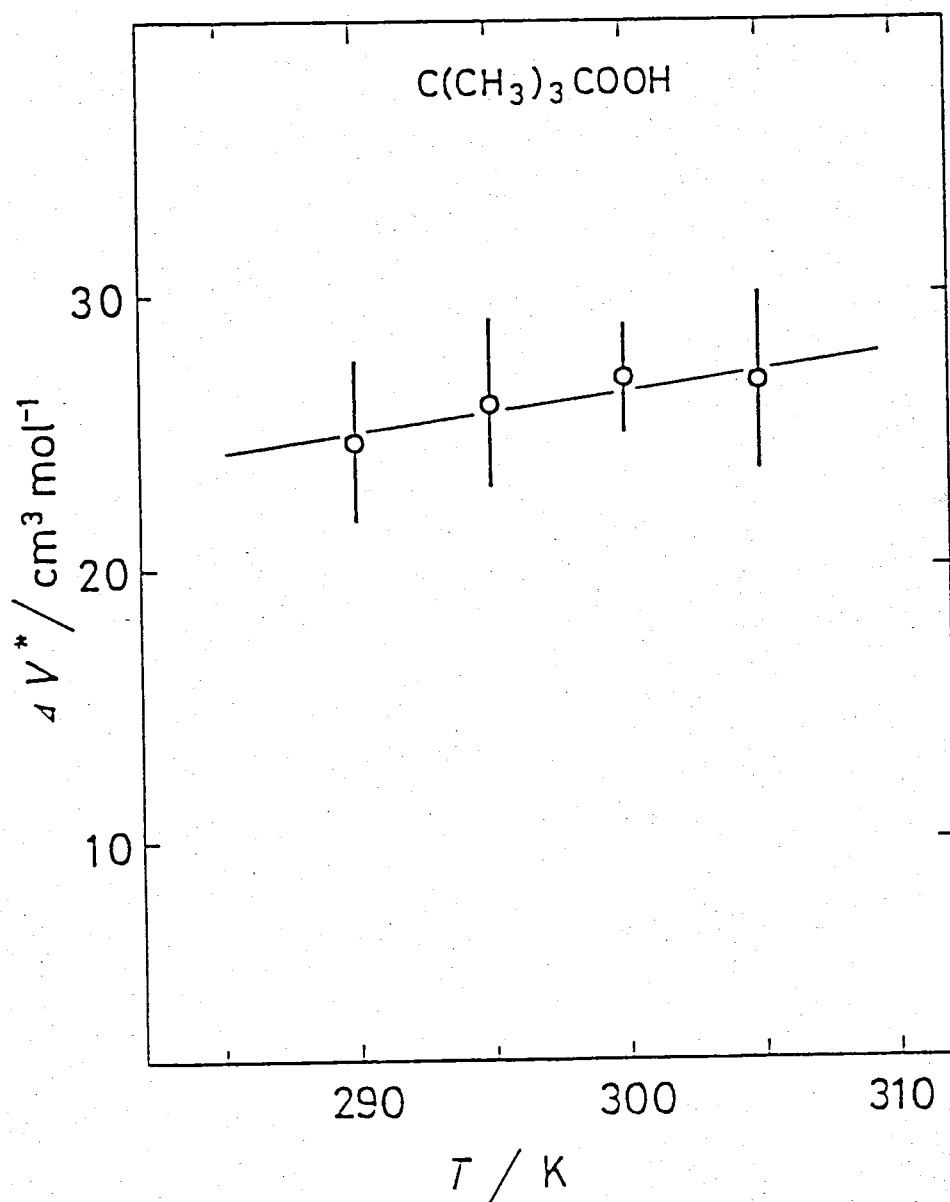


Fig. 5.8 Temperature Dependence of Activation Volume for Isotropic Molecular Reorientation

柔粘性結晶¹⁶⁾ でみられる ΔV_r^* の約 2 倍の値に
 なっている。もし $C(CH_3)_3COOH$ が安定した二量
 体構造をとっ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⁾ がトリーサーの実験か
 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っているならば、 $\Delta V_t^* \sim V_m$
 となり、非常に小さな ΔS_m ($6.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) をもつ
 にもかかわらず拡散は単一空孔 (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ことはできない。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
 二れよりも大きな値をもつときには、拡散機
 構が単一空孔機構で一般に $\Delta V_t^* \sim V_m$ となってい
 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 $\Delta V_t^* < V_m$ となっている。——

にも矛盾しない。

以上のことから, Jackson 等^{*)} の解釈とは異なり, 我々は, $C(CH_3)_3COOH$ が二量体構造をもち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_1 のジャンプしてゐる圧力と温度とから転移温度、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-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ゐる点は類似してゐる。融解曲線を Simon-Glatzel の経験式¹⁷⁾ で表わすと

$$\ln(P+5270) = 0.9895 + 1.323 \ln T \quad (17)$$

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

T_m / K	P(obsd.)/atm	P(calcd.)/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、低圧力部分でわずかに実測値との一

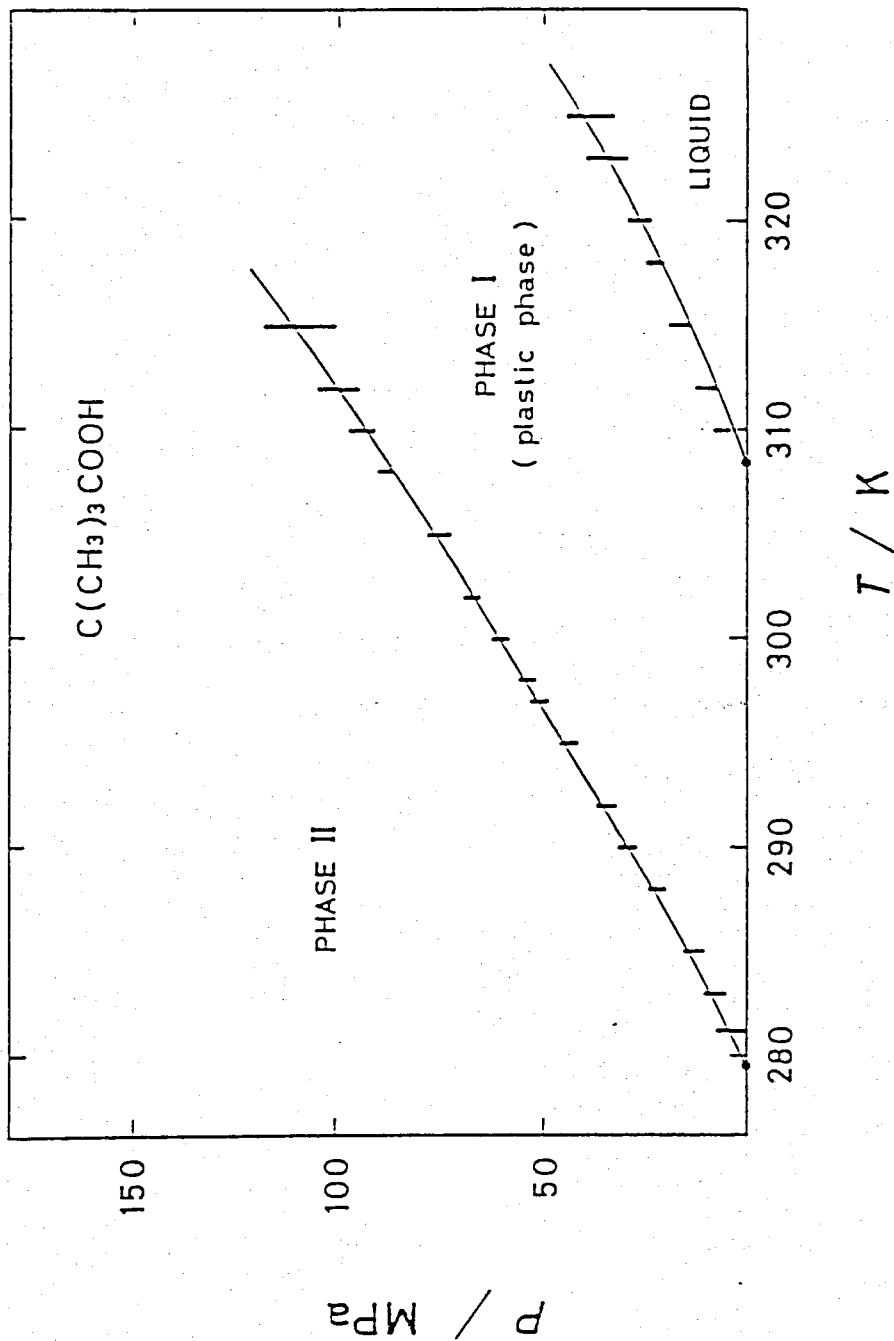


Fig. 5.9 Phase Diagram (Liquid-Phase I and Phase I - Phase II)

致をみないだけで"非常によく一致している。

==でも(4.3.4)節と同じように Grüneisen 定数を
求めることができ, $\gamma_g = 1.88$ を得た。Clapeyron-

Clausius の式により常圧下における融解の体積
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確なデータはないが

, 融点 γ 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 での実測値 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おいて, あまり差

のない密度が報告されていることは ΔV_m が小

さいことを意味している。よって $\Delta V_m = 2.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

は妥当な値と考えられる。

転移曲線については Simon - Gilatzel 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。==でも用いた単位は P が 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か

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

移に伴う体積変化を求めると, 転移点 278.9K

, $\Delta S_t = 25.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の条件で $\Delta V = 7.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ が得

られた。また, (8)式を用いるに 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 $\Delta V = 11.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となった。固相 -

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 と今までに報告されてい

る ΔH_m , ΔV_t^* , として ΔH_t^* との関係について、

Nachtrieb 等¹⁸⁾ の対応理論に照らし合わせてみ

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。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、 $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOH}$ は、柔粘性結晶の中で

は特異な性質をもっていると考えられる。

5.3.2 ^{13}C -NMR

5.3.2.1 化学シフトと吸収線形

柔軟性結晶相 フロトニテカリポリニク

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、フロトニカリポリニク法によって4本に分裂したので $\times 4$ ル炭素であることがわかった。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図に示した。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、温度上昇に伴って徐々に減少している。これは自己拡散の逐次励起を示している。

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 ($J_{\text{C-H}}$) は、

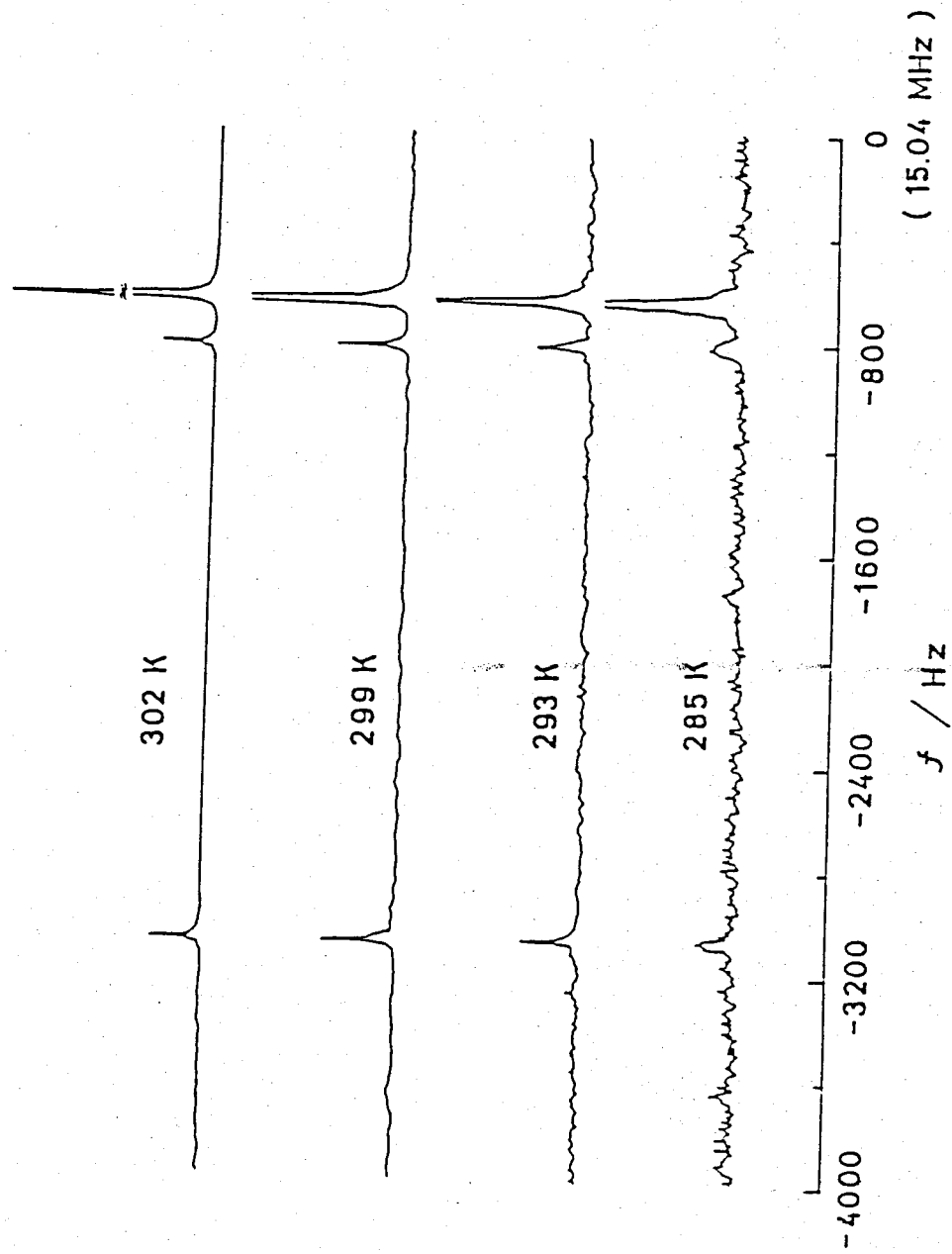


Fig. 5.10 Temperature Dependence of Lineshape of ^{13}C -NMR of Plastic $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$

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、我々の測定においては誤差の範囲内でそのような違いは観測されなかった。Kintys²¹⁾ は、高分解能 ^1H-NMR の測定でカルボキシニルプロトン信号の低周波数側には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、カルボキシニルプロトンの信号が減少する。しかし、我々のカルボキシニル炭素の信号の場合には、そのような現象は 5.10 図でも明らかのように観測されていない。このようなことは、 ^{13}C 緩和の場合には、カルボキシニ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 緩和の解析の際にはカルボキシニルプロトンの運動の効果を除くことができる。かたけけれども、 ^{13}C 緩和の解析ではこの効果を無視することはできない。

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った。また、メチル基の J_{C-H} も $128.0 \pm 0.3 \text{ Hz}$ (319 K)、 $128.0 \pm 0.3 \text{ Hz}$ (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。これは核同志、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え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

×4ル炭素と四級炭素につ

いて T_1 の温度依存性を ○印と ●印で、それぞれ、5.11 図に示した。×4ル炭素は、289 K に 0.35 s のゆるやかな T_1 極小を示し、四級炭素も 289 K に 2.67 s の同じような極小を示している。Jackson 等⁴⁾ は、 $^1\text{H-NMR}$ の実験で融点直下に液体のような振舞いをする T_1 のジヤンゴを報告している。しかし、我々の $^{13}\text{C-NMR}$ の実験ではそのような T_1 のジヤンゴはみられなかった。このようなことは不純物の影響によることが多い。

プロトンデカッポリニク²⁾ の条件下での双極子・双極子相互作用による ^{13}C 核スピンの格子緩和速度の式は

$$1/T_1 = \gamma_c^2 \gamma_H^2 \hbar^2 I(I+1) \sum \left\{ J^{(0)}(\omega_c - \omega_H) / 12 + 3J^{(0)}(\omega_c) / 2 + 3J^{(2)}(\omega_c + \omega_H) / 4 \right\} \quad (9)$$

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

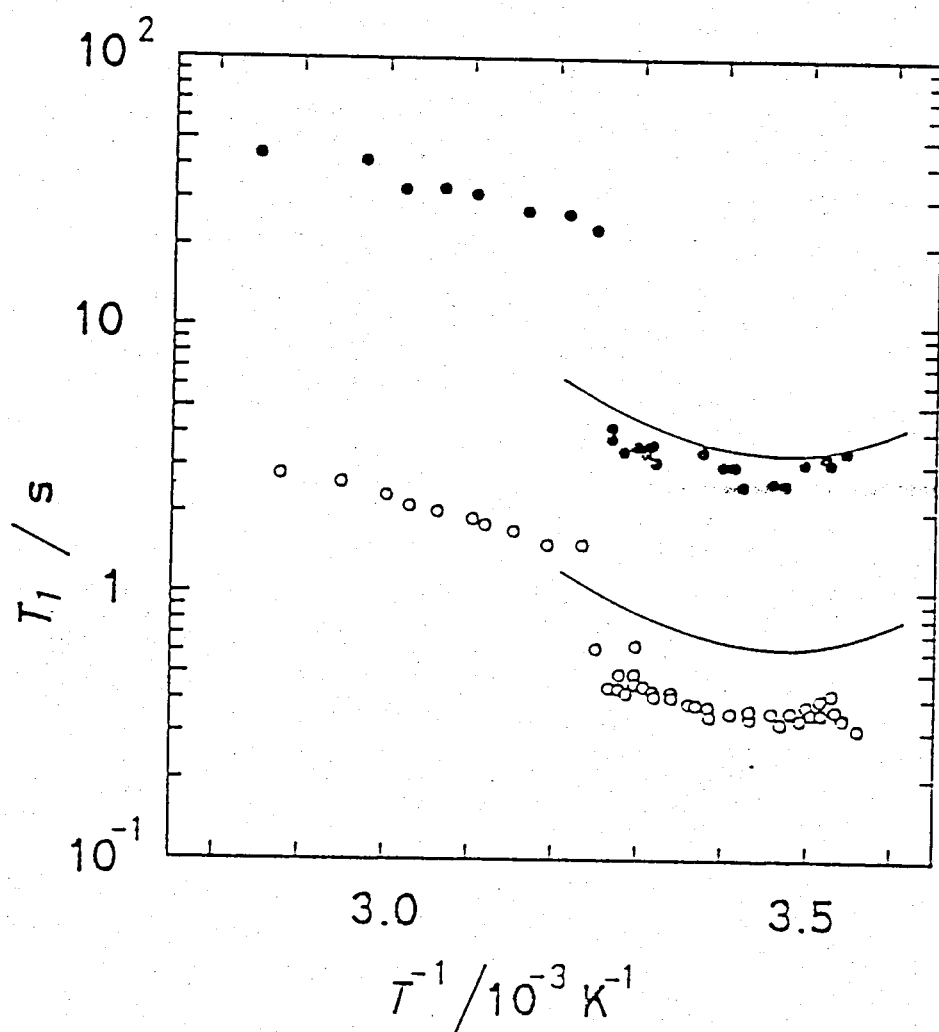


Fig. 5.11 Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Time of $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$; Quaternary Carbon (\bullet), Methyl Carbon (\circ), and Calculated Value (Solid Line)

ω_C と ω_H は、それぞれ、 ^{13}C 核と ^1H 核の静磁場での
 の才差運動の Larmor 周波数である。こゝで、
 $\omega_C/2\pi = 15.036 \text{ MHz}$ 、そして $\omega_H/2\pi = 59.802 \text{ MHz}$ であ
 る。(9) 式の和は、総ての ^{13}C - ^1H 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 基の $\text{C}-\text{CH}_3$ 軸まわりの
 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 τ -7° 4 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関時
 間によって特徴づけられる。すなわち、 τ_m (C_3 再配向)、 τ_M (C'_3 再配向)、そして τ_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_1 に寄与していないのでこゝでは
 考慮しない。

Woessner²³⁾ は、異方性再配向運動の存在のま
 とで $I = 1/2$ の二つの同一スピンの間について T_1 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に

な×4ル炭素についての T_1 の式を求めた。

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

ここで、 r は×4ル基内の ^{13}C - ^1H 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。

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

$$X = 3(3\cos^2\Delta - 1)^2(\sin^22\theta + \sin^4\theta)/16$$

$$Y = 9(\sin^22\Delta\sin^22\theta + \sin^4\Delta\sin^4\theta)/32 \quad (13)$$

$$Z = 3\{4\sin^22\Delta(2 - 3\sin^22\theta/4) + \sin^4\Delta(3\sin^22\theta/4 + 3\cos^2\theta + 5)\}/32$$

Δ は、 ^{13}C - ^1H 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、この計算で分子間、および $\times 4$ ル基内の交叉相関 (cross-correlation) ^{24), 25)} の効果を無視した。 $\times 4$ 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おいて $\tau_m \sim 10^{-11} s$ 、 $\tau_H \sim 10^{-12} s$ となっており、転移後の柔粘性結晶相では、これらの運動はさらに速くなり、(10) 式の第一項は小さくするとその寄与は無視できるほど小さくなっていくと考えられる。そこで (10) 式は

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

と近似できる。この分子回転の活性化エネルギー ΔH^* と τ_0 は、(3)、(14) 式を 5.11 図に示した $\tau_1 \tau_0^{-1}$ と τ_0^{-1} に合わせることにより得られる。 $\times 4$ ル炭素についての結果は、 $\Delta H^*(\times 4 \text{ル炭素}) = 56.4 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\tau_0(\times 4 \text{ル炭素}) = (4.6 \pm 4.0) \times 10^{-19} s$ となり、今までに報告されている結果とともに 5.2 表にまとめた。ここで得た ΔH^* 、 τ_0 と $r =$

$\Delta H^* / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	τ_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 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$

0.109 nm を用い (3), (6) 式によって計算した値
 を 5.11 図に実線で示した。計算値の T_1 極小値は
 287.2 K で 0.64 s であった。また四級炭素の T_1
 が同じ緩和機構によって支配されると仮定す
 れば, T_1 の式は

$$1/T_1 = (9W' \gamma_c^2 \gamma_H^2 h^2 / 10 \ell^6) g(\omega_c, \omega_H, \tau_r) \quad (45)$$

で与えられる。ここで Δ , θ に $\Delta = 28.2^\circ$,
 $\theta = \cos^{-1}(1/3)$ を仮定し, $W' = 0.04911$ を用いた。
 ℓ は四級炭素と $\times 4$ ルプロトンとの核間距離
 である。我々は, 四級炭素に対して $\times 4$ ル炭
 素と同じ方法で $\Delta H^\ddagger(\text{四級炭素}) = 56 \pm 11 \text{ kJmol}^{-1}$,
 $\tau_r(\text{四級炭素}) = (4.3 \pm 4.0) \times 10^{-19} \text{ s}$ を得た。これは \times
 $\times 4$ ル炭素の結果とよく一致している。 $\ell = 0.216$
 nm を用いて計算した T_1 曲線を 5.11 図に示した。
 計算値の T_1 極小値は 287.2 K で 3.23 s であった
 。 ^{13}C 緩和から得られた ΔH^\ddagger , τ_r 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 ($25.1 \sim 36.0 \text{ kJmol}^{-1}$)^{(4), (6)} の約 2 倍の大きさであ
 り, τ_r は $^1\text{H-NMR}$ の結果 ($10^{-13} \sim 10^{-15} \text{ s}$)^{(4), (6)} にくさ
 ると非常に小さい。ここで他の実験法である

Rayleigh 散乱による分子回転の研究もあり、
 これと比較すると、Beysens 等¹⁴⁾によつて報
 告されてゐる結果 ($\Delta H^* = 30.9 \pm 3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 3.1$
 $\times 10^{-14} \text{ s}$) とは一致しないが、Bird 等²⁶⁾による報
 告 ($\Delta H^* = 60 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 3.7 \times 10^{-19} \text{ s}$) とはよく一
 致してゐる。我々の得た ΔH^* と τ_0 は、 τ_1 に対
 する分子回転以外の寄与を無視することによ
 る不確さを含まなければならない。この不確さの
 範囲を二えてゐる。この事實は、小さな活性化
 エネルギー (22.4 kJ mol^{-1})²⁹⁾ をもつカルボ
 キニルプロトンの運動が、 $^1\text{H-NMR}$ の場合には
 τ_1 に寄与してゐると考えられる。

5.10 図において実線で示した τ_1 の計算値は、
 実測値とくらべると $\times 4$ 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。
 このような違いは、 C_2' , C_3' 軸まわりの再配向
 運動の τ_1 の寄与を無視したことによるのか
 もしれない。こゝ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、他の非会合体の柔粘性結晶での値より大きいことである。例えば、 $C_6H_9H_3$ の場合には 5.5×10^{-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⁾ および中性子散乱²⁸⁾ による研究から報告されている。

$C(CH_3)_3COOH$ の非常にゆっくりした分子回転は、 π 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 T_1 の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すづけられている。以上のことから、我々は、柔粘性結晶中で ^{13}C スピンの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 $\times 4$ ル炭素と四級炭素の T_1 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 T_1 は、 $\times 4$
 ル炭素の T_1 より 16 倍ほど大きい、しかし、こ
 れら二種類の T_1 の傾きは、実験の誤差内で一
 致している。また、 T_1 を測定した各温度で \times
 4 ル炭素の核 Overhauser 効果 (η) を測定した。
 η 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}C - ^1H 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、 η の
 理論値は 1.988²⁹⁾ となる。測定範囲では、 T_1 は
 双極子緩和のみではなく、他の緩和機構 (例
 えば、スピン回転緩和、化学シフト異方性緩
 和、スカラー緩和等) と競合している。 T_1 の
 双極子相互作用による部分 (T_1^{DD}) は、 η の値を
 用いて計算できる^{29), 30)}。これは

$$T_1^{\text{DD}} = 1.988 T_1^{\text{obsd}} / \eta \quad (16)$$

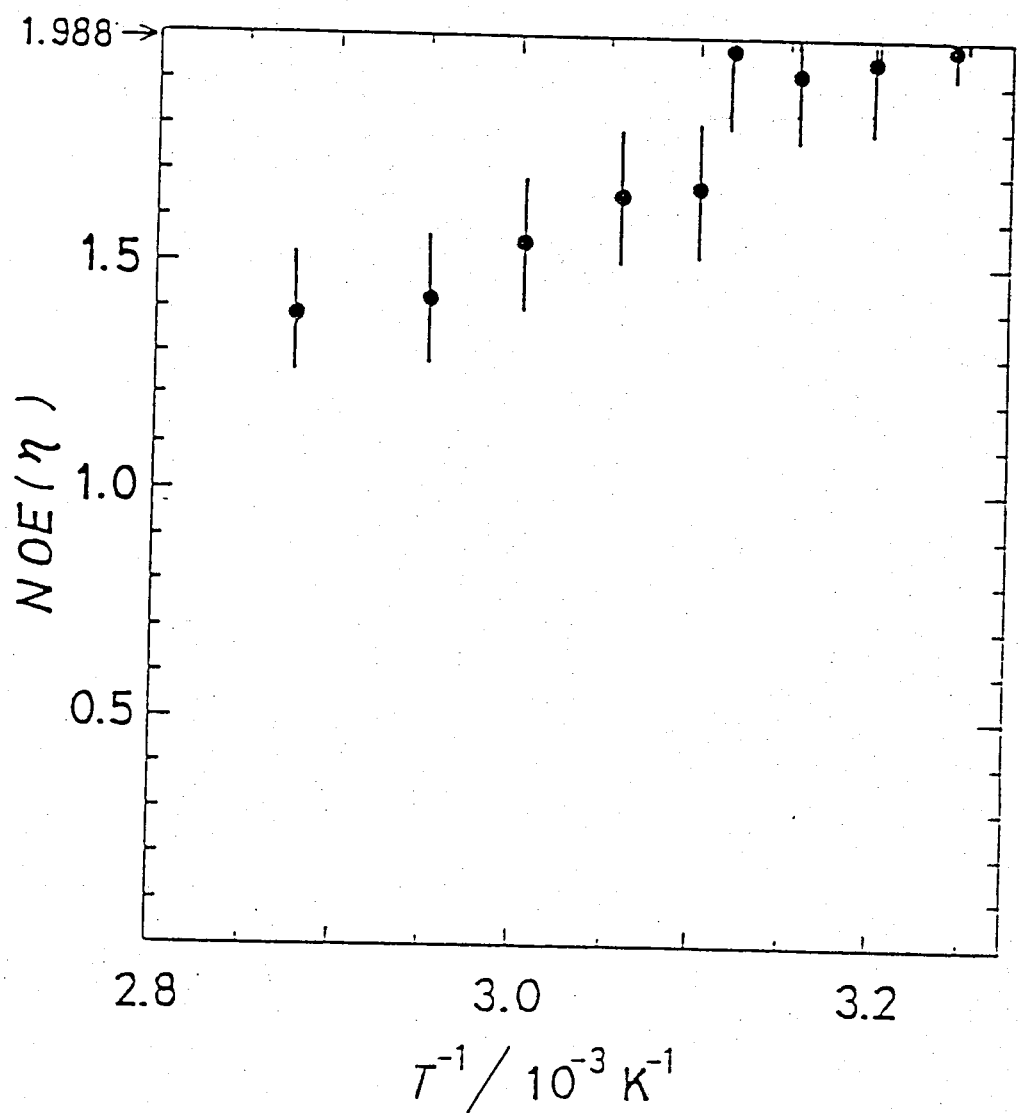


Fig. 5.12 Temperature Dependence of Nuclear Overhauser Effect of Methyl Carbon

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、それぞれ、●印と○印によって5.13図に示した。ここで、 T_1^{obsd} の傾きは、 ^1H-NMR の T_1 の温度依存性の傾きと誤差内で一致している。したがって、 ^1H-NMR の T_1 の値には双極子緩和以外の寄与も含まれていることは明らかである。

プロトンデカップリングの条件のもとでは、Kuhlmann等²⁹⁾が述べているように、分子間の双極子-双極子相互作用は重要とならないので、分子間の寄与を無視する。さらに、 C_3 、 C_3' 軸まわりの再配向運動は、分子回転にくらべると十分に速くなっているので、これらの T_1^{DD} 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、尖鋭化の極限条件では(14)式から T_1^{DD} は

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

となる。ここで、 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 $\{ 8.8 \times 10^{-10} \text{ s (融点) から } 2.9 \times 10^{-10} \text{ s (351K) } \}$ は、

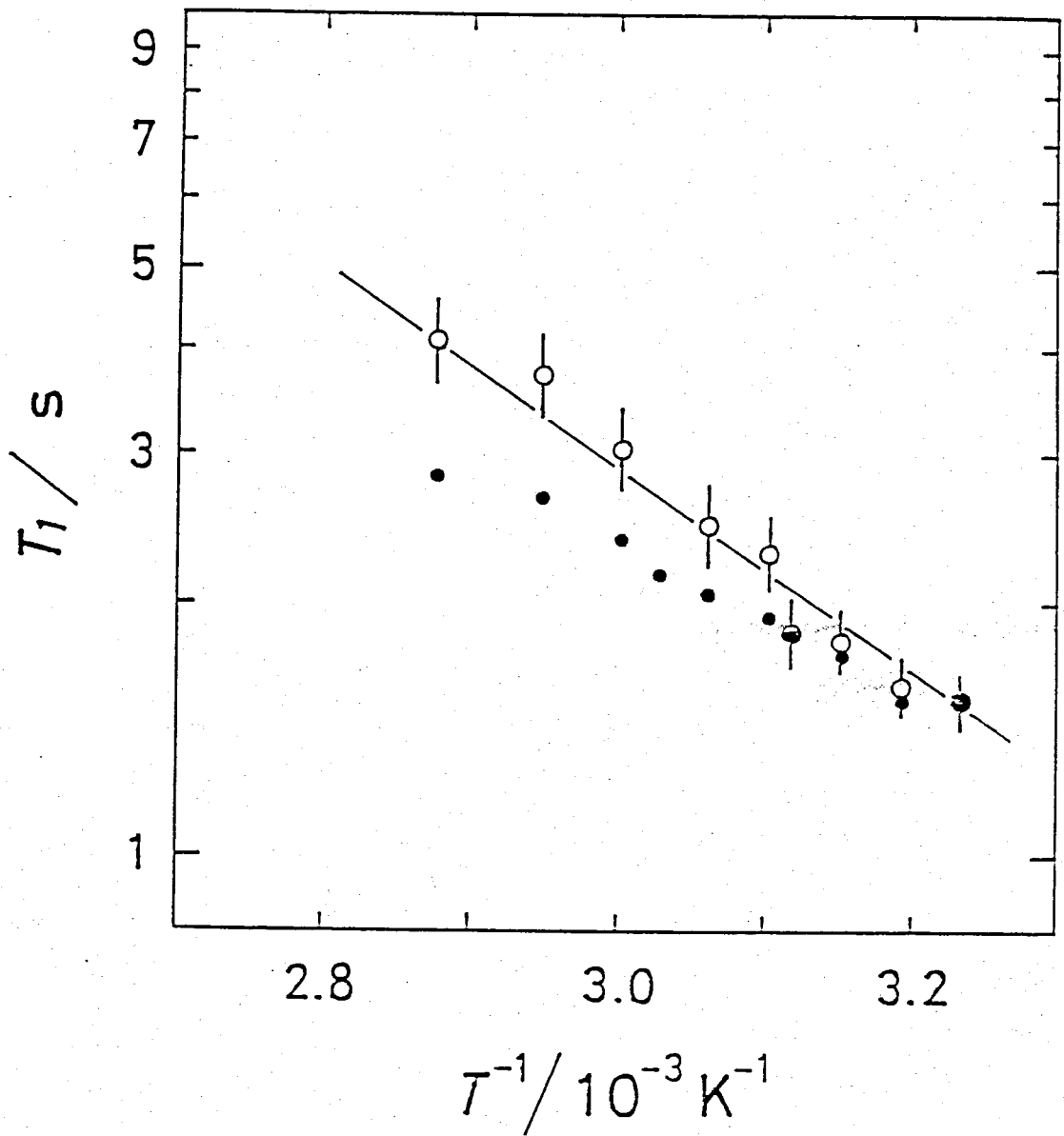


Fig. 5.13 Temperature Dependence of T_1^{DD} (O) and T_1^{obsd} (•)

Beysens 等による Rayleigh 散乱の実験から求めた
 値 $\{ 6.5 \times 10^{-11} \text{ s (融点)} \text{ から } 3.1 \times 10^{-11} \text{ s (351 K)} \}$ より
 も一桁ほど大きい。相関時間を温度の逆数に
 対してプロットした傾きから求めた活性化ハ
 ラクターは, $\Delta H^* = 23.4 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (9.6$
 $\pm 5.8) \times 10^{-14} \text{ s}$ であった。これらの値は, Beysens
 等によって報告されてゐる値 ($\Delta H^* = 15.4 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-13} \text{ s}$) に対応するものである。こ
 こで得られた分子回転の相関時間は, 非会合性
 の球形分子のそれよりも 2~3 桁ほど大きい。
 例えば, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ の液相では $\tau = 10^{-12} \text{ s} \sim 10^{-13} \text{ s}$ ¹²⁾ で
 あり, norbornadien の液相では $\tau \sim 10^{-13} \text{ s}$ ³¹⁾ である
 。このことは, 液相においても分子は自己会
 合の二量体として振舞っていることを示して
 いる。

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は, それぞれ以下の値であった。

	methyl reorientation	<i>t</i> -butyl reorientation
$\Delta H^*/\text{kJmol}^{-1}$	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, それぞれ, 以下の式で実測値を再現できることがわかった。

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

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

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って他の柔粘性結晶よりも2桁ほどゆっくりとした分子全体の等方的再配向運動がT₁を支配している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

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

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

と、それぞれ、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、圧力の増加に伴う柔粘性結晶相の存在延長に伴なって短かくなっている。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結論できる。

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 $\Delta H_r^* = 56.4 \pm 6.3 \text{ kJmol}^{-1}$ 、

$\tau_0 = (4.6 \pm 4.0) \times 10^{-19}$ 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 $^{13}\text{C-NMR}$ とによって得た ΔH^\ddagger の値が異なる

が, これは活性化エネルギーの小さなカル

ボキシニ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っ

た分子回転が T_1 を支配していることが T_1 の温

度依存性が明確になった。また, $\times 4$ 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パラメータ

- $\Delta H^\ddagger = 23.4 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (9.6 \pm 5.8) \times 10^{-14}$ s を

得た。 $^1\text{H-NMR}$ の結果 ($\Delta H^\ddagger = 19.2 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) よ

りも大きいから, 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ったために見かけ上,

ΔH^\ddagger が小さく観測されたことが明確になった

。

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. Chem. 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. Chem. 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.Kimty's, *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、こゝ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 $M(\text{CH}_3)_4$ 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かうと思われ。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。

$M(\text{CH}_3)_4$ 型分子の中で、 X 4 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 X 4 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。 $M(\text{CH}_3)_4$ 型分子の X 4 基間距離 ($R_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$) と X 4 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	$R_{CH_3-CH_3} / \text{nm}$	$\Delta H^* / \text{kJ mol}^{-1}$	
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作る回転バリアーである。そこで、 ΔH^* が大きいということは、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出来る。このような状態は、メチル基が重なり合っ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、 ΔH^* が小さいと分子間の八重極子・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、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ と $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ の ΔH^* との間には大きな差があるということについて、柔粘性結晶が $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ と $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ だけにその存在が認められ、他に認められないということと合わせて、 C 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、 $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ については、それが固相の多形をもっていて、それは柔粘性結晶にはなり得ないと予想される。そこで、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の結晶相において、77K からの融点に至るまでメチル基の軸性再配向運動のみが τ 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。そうすると、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"X"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"チル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, $C(CH_3)_3X$ 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"チル基の 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	orthorhombic(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)	orthorhombic(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
 いために、分子間双極子-双極子相互作用によ
 る引力が強くなり、分子全体回転が起り難いと考
 えられる。そのために、他の t -ブチル化合物
 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ってい
 ない。実験的には、 $C(CH_3)_3NO_2$ の 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 f_{cc} 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
 たような振舞いをすると考えられる。

次に、本研究で得られた活性化エネルギーと
 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 $Si(CH_3)_4$ では

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

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

であり, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の柔粘性結晶では

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

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

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

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

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

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

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

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。Si(CH₃)₄ の並進拡散と、C(CH₃)₃NO₂

の分子全体の等方的再配向運動については、

$(\partial \Delta V^* / \partial T)_P = 0$ であるから、それぞれ、

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

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

となる。Si(CH₃)₄ については、 ΔV_t^* の実測値 (

25.0 cm³mol⁻¹) とよく一致している。しかし、

C(CH₃)₃NO₂ については、 ΔV_r^* の実測値 (6.9 cm³mol⁻¹)

に対し $(\partial \Delta H_r^* / \partial P)_T$ は 11.3 cm³mol⁻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れる。

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、広い温度範囲にお

いては、 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

ジャンクション時間 (τ_c) が 10^{-7} s に達すると起る。

($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ では $\sim 1.6 \times 10^{-7} \text{s}$ であり , $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ では $1.8 \times 10^{-7} \text{s}$ であった。) また , 第 4 章でも述べたが , 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^* と融点での平均ジヤンゴ時間 (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。以上のことから , 並進拡散の平均ジヤンゴ時間 $\sim 10^{-7} \text{s}$ 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.Urban, Z.Tomkowicz, J.Mayer, and T.Waluga, *Acta Phys. Pol.*, A48, 61 (1975)
- 11) S.Urban, 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