

『固体分子の運動とその活性化パラメーター』

(福島大理工) 小瀧 拓也, 長谷部 亨

【序 論】

結晶中の分子運動に関しては様々な実験方法による研究が報告されている。特に核磁気共鳴(NMR)は、その観測の時間スケールと分子運動の時間スケールの関係からパワフルな実験方法であることは言うまでもない。分子運動を研究する際、運動の活性化パラメーターを得ることは重要なことである。勿論、これは運動と緩和時間の関係から運動の相関時間(τ)を求め、相関時間の温度依存性から得られるものである。この時、温度依存性に Arrhenius 型を仮定して得られた活性化パラメーターの報告が多かった。我々は、今まで、NMR 法によって固体有機化合物のメチル基と *t*-ブチル基の軸性再配向運動に関する研究を行ってきたが、我々も相関時間の温度依存性には Arrhenius 型を仮定してきた。今回、今まで報告してきた緩和時間の温度依存性にさらに周波数の依存性を加え、Eyring 型と Bauer 型の温度依存性を仮定して活性化パラメーターを求め比較検討を行ったので報告する。

【実 験】

試料には $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_n$ ($n = 0, 1, 2$), $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) それに $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ の8種類の有機化合物を用いた。試料の精製は、真空ライン中でモレキュラーシーブ3Aを用いて脱水し、freeze-pump-thaw法による脱ガス、さらに真空蒸留の後、外径10 mmのガラス管に封入した。ガスクロマト分析による試料の純度は、いずれの試料も99 %以上であった。 $^1\text{H-NMR}$ のスピン格子緩和時間(T_1)は、観測周波数領域 7 MHzから23 MHz, 測定温度領域は、約80 Kからそれぞれの試料の融点直上まで、Bruker CXP 4-60 MHzパルスNMR測定器を用いて測定した。 T_1 決定の際の誤差は、 ± 10 %以下である。試料温度は設定温度の0.2 K以内で制御し、クロメル-P/コンスタンタン熱電対を用いて測定した。精度は ± 0.3 Kである。

【結果及び考察】

図1に $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ の液相・固相について $^1\text{H-NMR-T}_1$ の温度依存性を示した。固相に2つの

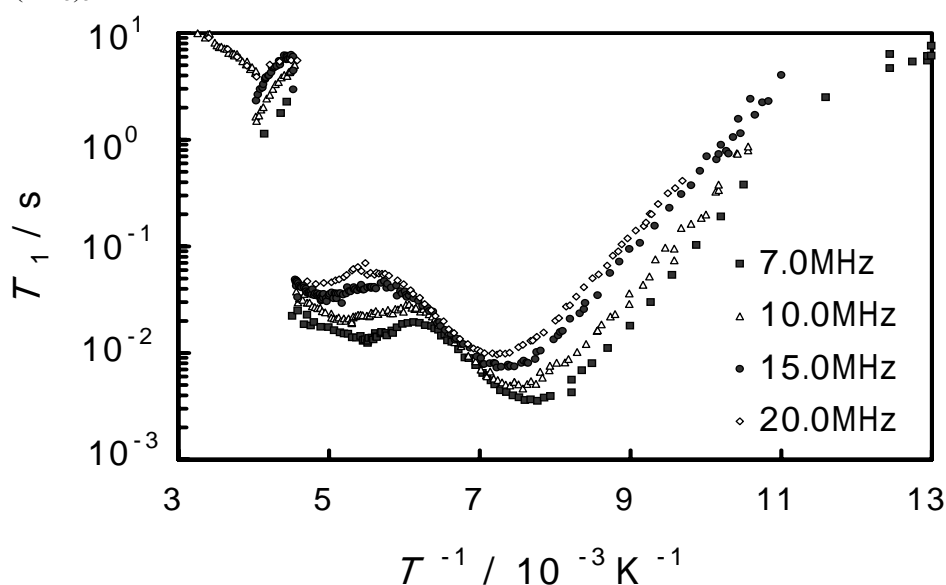


図1. $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ の液相・固相についての $^1\text{H-NMR-T}_1$ の温度依存性

極小が見られた。これらは、メチル基と *t*-ブチル基の軸性再配向運動に対応している。これらの帰属は極小値の比によって可能となる¹⁾。(CH₃)₃CCl の場合は、高温側の極小はメチル基の、そして低温側の極小は *t*-ブチル基の再配向運動に起因しているのが明らかになっている²⁾。(CH₃)₃CBr については、これらの関係は逆になっている³⁾。メチル基と *t*-ブチル基の軸性再配向運動による緩和速度は以下の式で与えられる。¹⁾

$$T_1^{-1} = \sum_{i=2}^3 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{120 r_{ij}^6} \{8B(\tau_m) + 8B(\tau_M) + 8B(\tau_C)\} + \frac{9}{40} \sum_{j=4}^9 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{l_{ij}^6} B(\tau_M) \quad ,$$

ここで $\tau_C^{-1} = \tau_m^{-1} + \tau_M^{-1}$, $B(\tau) = \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2}$ である。

図1の7 MHz のデータと、この緩和式を用いて求めた運動の相関時間を以下の図2に示す。

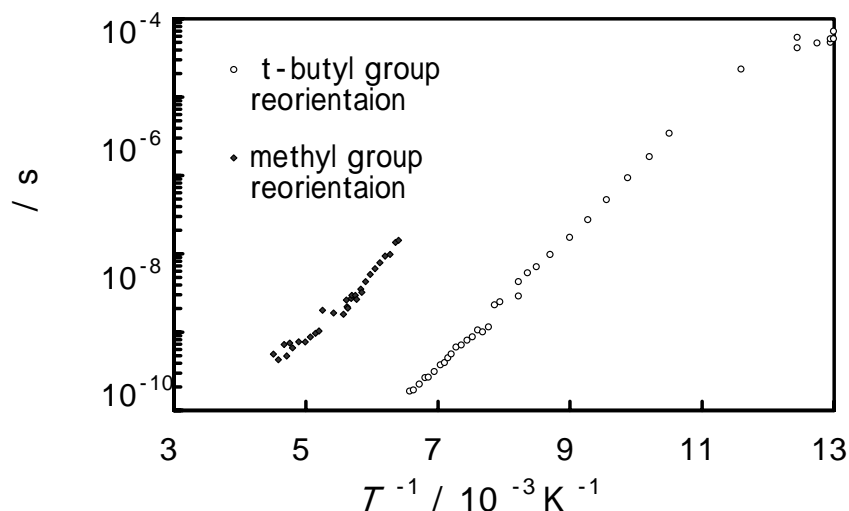


図2. (CH₃)₃CCl 結晶中のメチル基および *t*-ブチル基の再配向運動の相関時間

この(CH₃)₃CCl の相関時間の温度依存性に3つの型の温度依存性を仮定して求めた活性化パラメーターを以下の表に示す。

	ΔH^* (Arrhenius 型)	ΔH^* (Eyring 型)	ΔH^* (Bauer 型)	ΔS^* (Eyring 型)
メチル基	18.0±0.3 kJ mol ⁻¹	16.5±0.5 kJ mol ⁻¹	17.1±0.6 kJ mol ⁻¹	-3.7±1.2 J k ⁻¹ mol ⁻¹
<i>t</i> -ブチル基	16.0±0.8 kJ mol ⁻¹	15.2±0.4 kJ mol ⁻¹	15.3±0.6 kJ mol ⁻¹	29.2±0.9 J k ⁻¹ mol ⁻¹

得られた活性化パラメーターは、周波数に関しては実験誤差内で一致した。今まで誘電緩和の研究の中には、3つの型を仮定して得られた活性化エンタルピーには、大小関係がみられるという報告⁴⁾があるが、ここで得た活性化エンタルピーの値は、3つの型の温度依存性の仮定ともに誤差の範囲内であった。他の6つの試料についても T_1 の緩和機構はすでに上述した2つの試料と同様に解析し、相関時間を求め活性化パラメーターを得た。これらの活性化パラメーターについて検討した結果を報告する。

【参考文献】

- 1) T. Hasebe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2877 (1990)
- 2) T. Hasebe and J. H. Strange, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **81**, 735 (1985)
- 3) T. Hasebe, J. H. Strange, N. Nakamura and H. Chihara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **81**, 749 (1985)
- 4) S. Grasston, K. J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill (1941)