

# 高分子の磁気緩和における二三の問題

中 条 利一郎 (呉羽紡高槻研)

(11月4日受理)

## § 1. はじめに

高分子の物性、構造の研究手段としてNMRが利用されるようになってから久しく、有用な知見も数多く得られている。しかし、中には磁気緩和の問題として興味あるものもあり、又、磁気緩和の問題として疑問があるために、高分子の物性に対する知見が閉じた形で得られていないものもある。このような問題を二三拾い出して、主として磁気緩和の観点からの御批判を仰ぎたい。

## § 2. $10/3$ 効果

ポリエチレングルコール， $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ のスピンの緩和時間を $90^\circ-180^\circ$ パルス法と高分解能NMRの $-\text{CH}_2-$ グループのスペクトルをLorentz型とみなしてその半値幅とから求めてみると $295^\circ\text{K}$ で

$$\begin{aligned} 1/T_2 &= 12.0 n^{0.2} (\text{sec}^{-1}) \\ 1/T_2^* &= 3.4 n^{0.2} (\text{sec}^{-1}) \end{aligned} \quad (1)$$

となる<sup>1)</sup>。ただし、 $T_2^*$ の方が高分解能NMRから求めたものである。重合度 $n$ は勿論個々の分子については整数であるが、試料全体の平均値は必ずしも整数でなく、(1)式では $n=1\sim 34.09$ の5種類の試料を用いた。実験の詳細は別の場所<sup>1)</sup>にゆずるとして、ここで注目したいのは右辺の係数の比 $12.0/3.4\div 3.5$ である。次節で示すように、この測定条件のもとでは格子緩和時間とスピン緩和時間が同様な傾向を示すので *extremely narrowed case* と考えられる。従つて、(1)式の $T_2$ は一パラメーター理論では、非

断熱項まで含めた二次モーメント $\sigma^2$ を用いて

$$1/T_2 \doteq \sigma^2 \tau_c \quad (2)$$

で与えられる。これに反して、高分解能NMRから求めたものは、非断熱項からの寄与がwingに掩われてしまうため、断熱項からの寄与だけが観測にかかる。従つて $-\text{CH}_2$ -グループからの寄与を添字1、 $-\text{OH}$ グループのそれを添字2、又、磁場の不均一さによるみかけのスピン緩和時間への寄与を $T_2^\dagger$ で表わすことにし、 $\sigma_1^2 \gg \sigma_2^2$ 、 $1/T_2^* \gg 1/T_2$ の条件が成立つものとする

$$1/T_2 \doteq \sigma_1^2 \tau_{c1} + \sigma_2^2 \tau_{c2} \doteq \sigma_1^2 \tau_{c1} \quad (3)$$

$$1/T_2^* \doteq (3/10) \sigma_1^2 \tau_{c1} + 1/T_2^\dagger \doteq (3/10) \sigma_1^2 \tau_{c1}$$

となる。(3)式の右辺の係数の比 $10/3 \doteq 3.33$ は上で求めた比3.5と比較すべき量であつて、(1)式の係数のちがいは $10/3$ 効果によるものと考えられる。なお、係数が若干異なるのは(3)式の中辺の第2項の無視によるものと思われる。

### § 3. 両緩和時間の不一致

前節の議論で最大の仮定となつている *extremely narrowed case* が実現されているかどうかをみるために、試料その他は前節と同じ条件のもとで $90^\circ-90^\circ$ パルス法から格子緩和時間を求めてみると

$$1/T_1 = 8.2 n^{0.2} \quad (4)$$

となる。<sup>2)</sup>(1)式と比較してわかることは、 $n$ の中は等しいが係数が異なることである。この傾向は、一パラメーター理論からは考えられないが、*extremely narrowed case*のそれに最も近い。従つて、(1)、(4)式を求めた条件のもとでは格子系は充分はやくゆらいでいると考えられる。

それにしても、両緩和時間が一致していないわけであるが、このような傾

3)  
向は高分子の両緩和時間の温度特性の高温側でつねにみられるものである。  
そうして、われわれの場合と同様、格子緩和時間の方が大きいのが普通である。  
この不一致の原因は、通常一パラメーター理論の適用限界に求められる  
が、まだ解析的に成功した話をきかない。

#### § 4. 多パラメーター理論

前節でも述べたように一パラメーター理論で説明できない現象がでてきた  
ので、多パラメーター形式の一つの試みとして Khazanovich<sup>4)</sup> はエントロ  
ピー弾性をもつバネをつないだモデル (Rouse モデル) に対する二次の球  
函数の相関スペクトルを求めた。これから液相高分子に対する両緩和時間を  
低周波近似を用いて

$$1/T_1 = -0.18 \sigma^2 \tau_a \log(\omega_0 \tau_a) \quad (5)$$

$$1/T_2 = -0.126 \sigma^2 \tau_a \log(\omega_0 \tau_a) + 1.08 \sigma^2 \tau_a \log n$$

の形に得ている。ただし、 $\tau_a$  は相関スペクトルの下限、 $\omega_0$  は測定周波数、  
 $n$  はバネの数である。ここで、 $n$  が前節までの重合度に等しいとして、更に  
(1.08/0.126) [log  $n$  / log( $\omega_0 \tau_a$ )]  $\ll 1$  の近似が使えるものとするれば、  
 $T_2$  については

$$1/T_2 = -0.126 \sigma^2 \tau_a \log(\omega_0 \tau_a) n^{-8.57 \log(\omega_0 \tau_a)} \quad (6)$$

となつて、前節までの実験式と比較できる形になる。しかし、これは両緩和  
時間の重合度依存性が異つて実験と一致しないだけでなく、理論的にも低周  
波近似と extremely narrowed case とは対応しない。

そこで、逆に white spectrum approximation を用いて、(5) 式を  
書改めると

$$1/T_1 = 1/T_2 = 3.60 \sigma^2 \tau_a \log n \quad (7)$$

を得る。これも (1), (4) 式と比較できる形ではないこと、 $T_1 = T_2$  にな

恒藤敏彦

つて高分子に対する実験事実とあわないことなど問題はあるが、前者については実験点が少ないため、(7)の形の重合度依存性が期待できないと断言できる段階ではない。従つて、この線に沿つて多パラメーター理論を推し進めて行く可能性はあるように思う。

文 献

- 1) R. Chûjô, K. Aoki, S. Satoh and E. Nagai: J. Polym. Sci. B1 (1963) 501
- 2) R. Chûjô, K. Aoki, S. Satoh and E. Nagai: 日本物理学会分科会講演 (1963, 九大)
- 3) D. W. McCall and E. W. Anderson: Polymer 4 (1963) 93 など
- 4) T. N. Khazanovich: Vysokomol. Soed. 5 (1963) 112

超流動には Hard Core が本質的であるということ

恒 藤 敏 彦 (阪大基礎工)

(11月14日受理)

Condensed Bose Gas が Capillary の中を流ると流れるためには Hard Core が必要である、という議論をしよう。あわせて、前号の "Josephson Effect と Superfluidity"<sup>1)</sup> のなかであやまつた考えを述べたので、それを訂正したい。