

関 研 究 室

(結晶の物性化学)

1. ま え が き

私どもの研究室のテーマは、一口にいうと結晶の構造化学(又は物性化学)といえます。構造化学は、人によりいろいろの定義がありますが、構造の研究にとどまらず・むしろそれが化学であるためには、広義の物性や化学反応とどのように関係するかをみつめての研究です。しかし、これでは少し大ざつばすぎるようですので、もう少ししぼつてのべると、私共の研究室では結晶内での原子、分子の運動、分子間力、および相変化との関係をしらべていると申せましょう。相変化を目差しているので、当然マクロの測定とミクロの測定を併用しなければなりません。そんなところから、私共の研究室の研究手段の一番の特長は、熱物性の研究を中心にし、それに種々の構造論に関係した物理的手段を併用しているという処でしょう。幸い、旧仁田研究室の伝統と風土を土台として、このような研究のやり方が可成りスムーズに進められていると思っております。

2. 研究室員： 関集三，千原秀昭，菅 宏，崎山稔，中村亘男，徂徠道夫
(以上職員)，松尾隆祐，杉崎昌和(以上D.C.)

3. 研究手段

まず、熱的測定としては、比熱測定を主軸にし、その精密測定に移る予備的方法としては、示差熱測定をしばしば行います。また、これは、単に転移現象の発見や異常熱効果をしらべる以外に、物質の純度の可成り良い推定方法にもなります。何といたつても、化学者は純度を重んじなければならぬ。そのため分子性結晶の国際的純度決定方法である融点の精密測定(国際温度目盛に立脚)を製作しています。次に、比熱の測定には、これまた、温度が生のまま効いて来ますので、絶対温度目盛を国際規準で測らねばなりません。現在は一応アメリカ国際標準局で校正した白金温度計(液体水素温度から500°C)を用いていますが、液体水素温度と液体ヘリウム温度の間は、He 気体温度計を規準にすべく温度計を製作中ですが、とりあえず、ゲルマニウム温度計を用いて上

関研究室

記の白金温度計と He^4 蒸気圧温度からの外挿値で測定しています。比熱はいずれも、断熱型カロリメーターを用い、 1.3°K 以上水素温度附近までのもの一台、水素温度から室温までのもの一台（絶対エントロピー，絶対自由エネルギー決定用），将来、磁場内での比熱測定用小型式カロリメーター1台（ 4°K →室温），それに、凝縮気体用比熱計（ヘリウム温度→室温）一台，合計4台の低温用，その他、液体窒素→ 300°C の中温用の断熱型と熱伝導型（それぞれ1台）を用いています。幸い、阪大極低温室の一隅に測定室と装置室を分離してつくつていただき、測定の精度を上げることができました。その他、折にふれて、熱膨張の測定も行います。それには普通のダイヤルメーター以外にX線を用いることもあります。

熱的性質の測定以外に、広巾NMR測定装置，誘電率測定装置，極電気四重極子能率測定装置，をいづれもヘリウム温度から測定できます。その他、時に応じて、化学教室共通設備の赤外装置や高分解NMR装置を水素温度領域，窒素温度で用いることもあります。目下のところ、以上のべたように低温領域での平衡状態の物性研究に重点があります。

近い将来、既に準備中のものとしては、 He^3 温度の断熱型カロリメーターがありますが、それ以外に、非平衡状態の速度論や緩和現象をしらべるための、Tian-Calvet型マイクロカロリメーターとNMRスピネコー測定装置があります。尚、序でながら、石橋地区への移転完了時には、以前に用いていた結晶蒸気圧測定装置（ 10^{-4}mmHg まで），強誘電体の自発分極測定装置を再整備することになるでしょう。

4. 研究の対象（最近数年間）

結晶の内、特に分子性結晶，イオンラジカルをおくむ結晶が対象の中心にえらばれ、結晶内分子の結晶内分子の振動回転状態 分子移動状態，相変化と分子間力，分子の形態との関係がしらべられています。やや歴史的にのべますと、分子間力をしらべるために、四面体型分子の昇華熱の測定を行い、結晶構造との関係をしらべ、このことは、柔粘性結晶の研究に発展しました。ここで物理方面の方のため、かんたんに柔粘性結晶についてのべますと、この物質群では結晶相での相変化のエントロピー変化 ΔS_t と、その融解のエントロピー変化 ΔS_m について、 $\Delta S_t > \Delta S_m$ の関係があります。従つて転移点と融点との

温度は低い相では分子は、はげしい運動状態にあります。結晶であることはX線図から明らかですが、分子の配向は乱れ、また自己拡散も起つていますが、比熱、誘電率、X線図、広巾および高分解能NMRから知られました。

ヘキサメチレンジシラン、シクロヘキサノール、トリメチル酢酸、サクシノニトリル、トリエチレンジアミン、ペンタエリスリトールその他の多数の物質に見出され、最近 NH_4NO_3 の高温形にも見出されました。またそれ自身では柔粘性相のないものでも柔粘性結晶と固溶体をつくると同様の分子運動になるものも二成分系の研究が見出されました。いづれにしても、分子の形としては球状に近いものでこのような相が形成されます。最近は、このような分子の配向についてのガラス状態をしらべようとしております。

話しは、もつと簡単な分子性結晶にもどりますが、結晶内2分子原子の運動と関連して、アルカリシアン化物中のCN基の運動と相転移の関係も系統的にしらべています。かつて、永宮教授や京大の松原教授が理論的計算を行われたものですが、極低温比熱の測定がやれるようになり、CN基の回転振動数、束縛回転ポテンシヤル、相転移の有無を Na^- 、 K^- 、 Rb^- 、 Cs^- および Tl^- 塩についてしらべました。二原子分子の格子内運動については、ハロゲン結晶について実験値からの解析からFeが他のハロゲンと非常に異なる挙動をしていることも推定しました。この研究は、凝縮気体カロリメーター完成とともにCO結晶の結晶内分子間力と分子配列、相転移の研究に発展しつつあります。

相転移は、協力現象が、姿を如実にあらわすということで極めて興味がありますが、 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ については反強磁一常磁性相転移の比熱から、磁気双極子相互作用パラメーターを定めました。最近極めて安定な遊離基であるWarster's Blueの過塩素酸塩の相転移の比熱から、その転移に対する電子的効果とそれ以外の効果の存在を推定しました。これらは比熱測定の方法の長所を生かしたものでしょう。相転移に伴う、長距離秩序の崩れと短距離秩序の残存は興味ある問題ですが、 NaNO_2 の強誘電性相転移について、比熱測定と熱膨脹から、これまでしられていた結果を精密に再確認しました。強誘電体に関連して、一連のアルカリ土属金属プロピオン酸塩について種々の転移を比熱、誘電率から見出しました。しかし、強誘性との関連は未だ深くほりさげてはおりません。相転移においては、単に分子全体としての運動以外に分子内の電子状

関研究室

態の変化も、大なり小なり予想されます。先程述べた遊離基の場合もそうですが、それ以外にも種々の可能性のあることは、サーモクロイズムの現象からも容易に想像されます。私共の研究室でも、既述の核電気四重極子能率の温度変化の測定を通じてこれをしらべています。現在 PCl_5 についてしらべていますが、この結晶について新しい幾つかの共鳴周波数を見出し、また、この結晶がイオン結晶としても、分子性結晶としても存在することから、この変化をも追跡しています。結晶構造の変化との関連に進みたいと思います。

前節にのべましたように、熱平衡から非平衡にうつる中間段階としての緩和現象、準安定現象の研究にすすむためには、かんたんな第6属元素の結晶とガラス状態との関係、結晶性高分子の融解現象やガラス転移の研究をも始めています。化学者はとかく、複雑な物質に興味がつりますが、出来るだけ純粋な物質をつくり、その純度を決め、さらにその状態をさだめ、相転移をしらべてみたい。そのためには、かんたんな物質から始めて極低温での格子振動をしらべ、いわば生れおちた姿からしらべたいということをやえず念願にしています。このような側面については、特に物理関係の方々からの御注意や、アドバイスを期待しています。また、我国ではとかく熱測定をする方が少ないので、この方面の研究対象として興味ある物質や、現象についても注意して下さいれば幸いです。

(関 集 三 記)

〔基礎工学部〕

基礎工・物性理論グループ

スタッフは理学部から移った永宮，中村，望月と、それに京大から移った恆藤の4名です。基礎工の理論グループとしてなにか新しい特徴を出したいつもりでいますが、まだ店開きをして日が浅いためとくに述べるほどのものではありません。

永宮，中村，望月はおもに磁性理論を勉強してきました。ただし、ここはゆる Nagamiya School を紹介する場所でないとおもいますので、過去に