

(T_i) は、純パラフィンの固相転移温度よりも約 100K 低温側に移行する ($C_{16}H_{34}$ アダクツでは $T_i = 152K$)。純パラフィンの固相転移については回転相転移として扱われているが、個々のパラフィン分子が隔離されて尿素の作るトンネル内に取り込まれたアダクツについても、このような固相転移が見られることは興味深い。

本研究では、1) 尿素の作るトンネル内でのゲスト分子のパッキングについて調べるため、炭素数 8~31 のパラフィンをゲストとするアダクツの単結晶を作製して、X線回折を行った。

2) アダクツにおける尿素-ポリエチレン間の相互作用を中心に、固相転移の機構を解明することを目的として、ポリエチレンアダクツについて、9Kbar までの高圧下の X線回折を行い、常圧では 8°C で起る固相転移が室温で、約 2 Kbar で起ることを見出し、高圧下での構造変化を調べた。また、高圧 DTA 測定により 4~7 Kbar の間で T_i の圧力依存性を調べ、相図を作成し、熱力学的考察を行った。

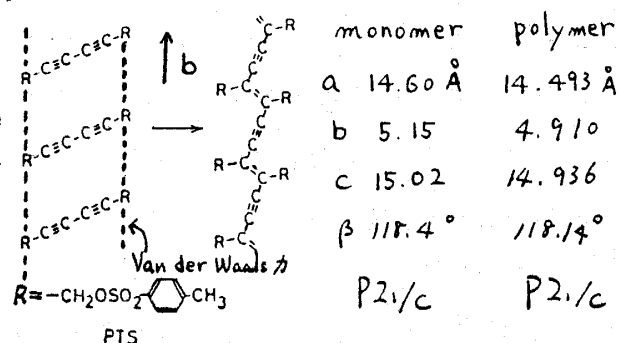
3) 分解温度の圧力依存性を、炭素数 11~32 の間のいくつかのパラフィン及びポリエチレンアダクツについて、高圧 DTA を用いて約 7 Kbar まで測定した。

8. ジアセチレン (PTS) の格子欠陥と固相重合

近 藤 実

ジアセチレン (PTS) (2,4-hexadiyne-1,6 diol bis (p-toluene sulphonate)) 単結晶は熱や放射線による固相重合で、ほぼ完全な高分子伸び切り鎖単結晶となる。重合は topotactic で、ポリマー結晶の主鎖方向 (b 軸方向) に約 5% 縮む。格子欠陥はほぼそのまま残る。b 軸方向に側鎖のトルエンスルホン酸基の重なりがあり、ジインジオール基とともに梯子状構造を成す。本研究ではまずモノマー結晶の格子欠陥を CuK_α による X線トポグラフィ法で観察し、これらの熱固相重合への影響を調べた。作成したモノマー結晶は完全性が低く、Growth Sector により転移密度に差があった。方向が $[010]$

でバーガスベクトル $\mathbf{b} = [001]$ の刃状転位、 $\mathbf{b} = [010]$ の螺旋転位、 $\mathbf{b} = [211]$ の転



位などが確認された。刃状転位は螺旋転位に較べ弾性エネルギーで不利だが、この場合梯子状構造によりコアの構造で螺旋転位より安定である。

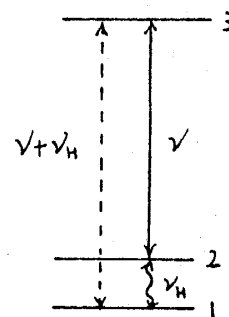
P TS の固相重合は、梯子状構造を保ったままジインジオール基が約 5 % の重心移動と回転をして起る。重合中はポリマーとモノマーの固溶体になる。前者は後者の約 5 倍の b 軸方向の Young 率を持ち、重合の活性化エネルギーへの弾性エネルギーの寄与が重合度により変る。故に重合率 10 % になるまでの長い誘導時間とその後の自触作用的な急激な重合が特徴になる。格子欠陥は梯子状構造の変形や、弾性エネルギーの変化による活性化エネルギーの低下などをもたらし、重合への影響が考えられる。転位密度の大きく違う Growth Sector の間で誘導時間の違いが光学的に確認された。DSC により反応熱の測定も行っている。固相重合への格子欠陥の影響の機構は検討中である。

9. Na 原子のラマンヘテロダイン分光— g 因子 の符号及び rf 多光子共鳴の検出

作 野 圭 一

ラマンヘテロダイン (RH) 法は、最近 Brewer らが結晶中の不純物イオンの NMR の光学的検出に用いた手法で、三周波混合を用いた高感度、高精度検出法である。

右図のような三準位系の準位 1—2, 2—3 間に共鳴する電磁波 (周波数 ν , ν_H) を同時照射し、二光子過程によって生じる周波数 $\nu' = \nu + \nu_H$ のコヒーレントなラマン光 (図の場合は anti-Stokes 光) と入射光とのヘテロダインビートを位相敏感検波することにより 1—2 遷移のコヒーレンスを検出することができる。



我々は、Na 原子の D 線に同調した CW 色素レーザー光と高周波磁場を用いてこの方法による低磁場磁気共鳴の実験を行なった。実験配置は、位相検出部を除けば従来の斜め磁場光ポンピングの実験の場合と同様である。Brewer の場合に比べてレーザーのスペクトル幅、偏光特性の利用等の点で実験条件はかなり異なるが基底状態の $F=2$, $F=1$ の磁気共鳴について詳しい知見を得た。特に信号の位相敏感特性を利用すれば、回転磁場を用いなくても g 因子の符号が簡単に決定できる点に着目し、 $F=2$, $F=1$ では g 因子はそれぞれ正、負であることを確認した。