

修士論文 (1985 年度)

有機液体分子の磁場配向

阪大・理 高 田 和 典

概 要

異方性をもつ有機液体に対しては直線磁気複屈折(コットン・ムートン効果)の観測からその異方的反磁性帯磁率の高感度測定を行なうことができ、その結果純粋な有機液体の場合にはその温度依存性がいわゆる“キュリー・ワイス則”に従うことが明らかにされてきた。本論文ではこれらの成果を背景とし、様々な有機液体分子の混合液を用いてその異方的反磁性帯磁率を測定し純粋な有機液体と同様に“キュリー・ワイス則”に従うことを示し、また混合液系の反磁性帯磁率を解析し、その“キュリー・ワイス定数 Θ ”は有機液体分子間の相関を反映する量であることを明らかにする。

ベンゼン-ニトロベンゼン、ベンゼン-パラキシレン等ベンゼン誘導体同志の混合液の場合には簡単な理論計算と良く一致する実験結果が得られ、ベンゼン-ニトロベンゼン、ベンゼン-パラキシレンの異種の分子間の相互作用の大きさは、各々ニトロベンゼン分子同志、パラキシレン分子同志の相互作用と同程度の大きさである。しかし丸い分子で異方性のないと考えられる四塩化炭素(CCl_4)とベンゼン誘導体との混合液の場合には、これまでの簡単な取扱いでは説明困難な測定結果が得られた。これらは四塩化炭素とベンゼン環との間に強い相互作用があり、四塩化炭素にベンゼン等がクラスター的に結合しているというモデルを導入することで理解できることが明らかとなった。

目 次

概 要

§ 1 序 論

§ 2 異方的有機液体における“キュリー・ワイス則”

2-1 純粋な有機液体の場合

2-2 混合液系の場合

§ 3 磁気複屈折測定法

§ 4 実験装置及び試料

高田和典

4-1 マグネットシステム

4-2 測定装置

4-3 試料

§5 実験結果

§6 クラスタモデル

§7 分子間相互作用の機構

§8 結論

謝辞

参考文献

図表一覧

§1 序論

ベンゼンやベンゼン誘導体等の異方的な分子に磁場が印加されると分子に付随する反磁性帯磁率の異方性により磁場配向が生じ、やはり分子に付随する光学的異方性により液体全体は光学的に一軸性の異方性を示すようになる。これが磁気複屈折(コットン・ムートン効果)と呼ばれるものである。この効果に対し今世紀初頭からコットンとムートンを始めとする数々の研究がなされてきたが⁽¹⁾⁽²⁾, この効果が一般的に非常に小さいものであり、高精度の観測が困難であることから顕著な発展を遂げることもなく現在に致ってきた。元来磁気複屈折は磁場強度の2乗に比例する四重極効果である。つまり10倍の強度の磁場を用いた観測では磁気複屈折の大きさは100倍となる。従って強磁場を用いることにより高精度な研究が期待されていた。その一方「極限物性」の研究として強磁場発生技術が進歩し、容易に強磁場を様々な物理測定に利用できる状況になってきた。

このような背景から近年阪大超強磁場を用いた一連の研究が始まった。その結果このように磁場配向した時の有機液体の帯磁率は分子がランダムに分布している状態の帯磁率に分子の磁場配向に起因する項が付加した形で表わされ、その付加項は強磁性体のキュリー点以上の振舞いを記述するキュリー・ワイス則によく似た形で表わされ、磁気複屈折と直接結びついていることが明らかになった。そしてその「キュリー・ワイス定数 θ 」は液体分子間の反磁性を介した四重極相関という極めてユニークな情報を反映する量であることが実験的理論的に示された。⁽³⁾⁽⁴⁾

本論文では更に異分子間の相互作用を探る目的で混合液系に対する研究を進め、その結果混合液系に対しても極く一般的に「キュリー・ワイス則」が成立することを明らかとした。また分子相関についてはベンゼン誘導体同志の混合液の場合には解析によく一致する結果を得るこ

とができたが、四塩化炭素を用いた混合液系は単純な解析では説明困難な分子相関を呈するという結果が得られた。

§ 2 異方的有機液体における“キュリー・ワイス則”

2-1 純粋な有機液体の場合⁽⁴⁾

ここでは Langevin の理論⁽⁵⁾を分子間の相関を考慮に入れて拡張し、磁場配向によって生じた異方的な反磁性帯磁率 χ_a がいわゆる“キュリー・ワイス則”に従うことを明らかにする。

先ず純粋な有機液体に対して話を進める。簡単のために分子を一軸性である、つまり Fig.1 に示すように電氣的光学的感受率及び帯磁率として各々

$(\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}, \alpha_{\perp})$, $(\chi_{\parallel}, \chi_{\perp}, \chi_{\perp})$ を持つものとする。

その分子が磁場中に存在する時の分子一個あたりのエネルギー U は

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{1}{2} \chi_{\parallel} H^2 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 \sin^2 \theta \\
 &\quad - \frac{1}{2} \Gamma \langle m \rangle \cos^2 \theta \\
 &= -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2} \Delta \chi H^2 \cos^2 \theta \\
 &\quad - \frac{1}{2} \Gamma \langle m \rangle \cos^2 \theta \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

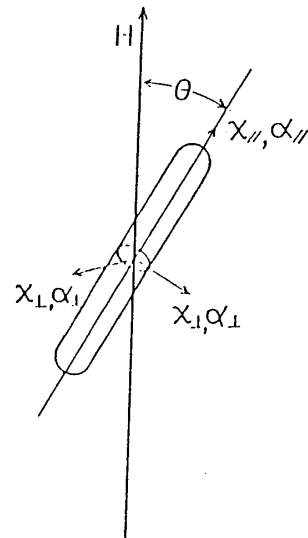


Fig. 1 磁場中の一軸性分子。
分子は電氣的感受率 ($\alpha_{\parallel}$, $\alpha_{\perp}$, $\alpha_{\perp}$) 帯磁率 ($\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$, $\chi_{\perp}$) をもち、主軸は磁場と θ なる角をなす。

と表わすことができる。ここで $\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ であり、分子軸と外部磁場とのなす角を θ としている。最初の2項は分子が単独で磁場中に存在する時のエネルギーを表わし、第3項が一種の分子場近似を用いた分子間の相互作用を表わす項である。 Γ は相互作用を表わす係数、 $\langle m \rangle$ は磁場配向によるオーダーパラメーターである。

分子がボルツマン分布に従うとすると $\theta \sim \theta + d\theta$ 間に分子軸が向いている分子数 $dN(\theta)$ は

$$dN(\theta) = \frac{\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sin \theta d\theta} \quad (2.2)$$

と表わすことができる。ここで N は全粒子数を表わす。この分布は $dN(\theta) = dN(\pi - \theta)$ なる四重極的な性質を持っている。それ故にオーダーパラメーター $\langle m \rangle$ を次のように定義する⁽⁶⁾。

$$\begin{aligned}\langle m \rangle &= \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \\ &= \frac{1}{2N} \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1) dN(\theta)\end{aligned}\quad (2.3)$$

ここで磁場中におけるこの様な反磁性分子の磁場方向の帯磁率 χ を計算すると

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{1}{N} \int_0^\pi (\chi_{\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta) dN(\theta) \\ &= \chi_i + \chi_a, \\ \chi_i &= \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3}, \\ \chi_a &= \frac{C}{T - \Theta}, \quad C = \frac{2(\Delta\chi H)^2}{45k}, \quad \Theta = \frac{\Gamma}{15k},\end{aligned}\quad (2.4)$$

となり帯磁率は分子がランダムに分布している系の等方的な帯磁率 χ_i に分子の磁場配向に起因する異方的な反磁性帯磁率 χ_a を付加した形で表わすことができる。この時異方的反磁性帯磁率 χ_a は強磁性体に於けるキュリー・ワイス則と非常によく似た表式となり “キュリー一定数 C ” は帯磁率の異方性を含み, “キュリー・ワイス定数 Θ ” は分子相関を反映した量となる。

次に磁気複屈折により実験的に観測される位相変化 $\Delta\phi$ とこの異方的反磁性帯磁率 χ_a との関係について話を進める。磁気複屈折を Δn , 光の波長を λ , サンプル長を l とすると

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\Delta n l}{\lambda}, \quad (2.5)$$

と表わされる。ここで $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, また $n_{\parallel}$, $n_{\perp}$ は各々磁場に平行及び垂直な偏光成分に対する屈折率である。

更に液体の磁場に平行及び垂直な光学的分極率を $\mu_{\parallel}$, $\mu_{\perp}$ とおくと各々は次の表式で表わされ, (2.2) 式を用いて次のように計算される。

$$\begin{aligned}\mu_{\parallel} &= \int_0^\pi (\alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta) dN(\theta) \\ &= N \left\{ \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} + \frac{2\Delta\chi H^2}{45k(T - \Theta)} \Delta\alpha \right\}, \\ \mu_{\perp} &= \int_0^\pi (\alpha_{\perp} \cos^2 \theta + \frac{\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}}{2} \sin^2 \theta) dN(\theta)\end{aligned}\quad (2.6)$$

$$= N \left\{ \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} - \frac{\Delta\chi H^2}{45k(T-\Theta)} \Delta\alpha \right\}.$$

ここで $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ とした。(2.4)式を用い $\alpha_i = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3}$ とおくことにより,

$$\mu_{\parallel} = N \left(\alpha_i + \frac{\chi_a}{\Delta\chi} \Delta\alpha \right), \quad (2.7)$$

$$\mu_{\perp} = N \left(\alpha_i - \frac{\chi_a}{2\Delta\chi} \Delta\alpha \right),$$

と表わすことができる。

次に Lorentz-Lorenz の公式

$$\begin{aligned} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} &= \frac{4}{3} \pi \mu, \\ \frac{n_{\parallel}^2 - 1}{n_{\parallel}^2 + 2} &= \frac{4}{3} \pi \mu_{\parallel}, \\ \frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{\perp}^2 + 1} &= \frac{4}{3} \pi \mu_{\perp}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

を用いることにより, 次の表式を得ることができる。

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha_i} \frac{\chi_a}{\Delta\chi} = \frac{4n\Delta n}{(n^2 + 2)(n^2 - 1)} \quad (2.9)$$

ここで $n_{\parallel}^2 + 2 \simeq n_{\perp}^2 + 2 \simeq n^2 + 2$, $n_{\parallel} + n_{\perp} \simeq 2n$ と近似した。(2.5)式に代入することにより, 磁気複屈折によって観測される位相変化 $\Delta\phi$ と異方的反磁性帯磁率 χ_a とは,

$$\Delta\phi = \frac{2\pi l}{\lambda} \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{4n} \frac{\Delta\alpha}{\alpha_i} \frac{\chi_a}{\Delta\chi}, \quad (2.10)$$

により直接関係付けられることが示される。

2-2 混合液系の場合

次に2種類の分子の混合液系に対し, 上の理論を拡張する。2種類の分子を各々添字1, 2を

用いて区別する。また分子1と2の分子数を N_1, N_2 , またその比を $1-x : x$ とする。純粋な物質と同じく分子を一軸性と考え、電気的光学的感受率及び帯磁率を各々 $(\alpha_{j\parallel}, \alpha_{j\perp}, \alpha_{j\perp})$ 及び $(\chi_{j\parallel}, \chi_{j\perp}, \chi_{j\perp})$ とする。但し $j = 1, 2$ である。磁場中に於ける分子の自由エネルギー U は簡単な平均場近似を用いれば次の式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 U = & -\frac{1-x}{2} \chi_{1\perp} H^2 - \frac{1-x}{2} \Delta \chi_1 H^2 \cos^2 \theta \\
 & - \frac{x}{2} \chi_{2\perp} H^2 - \frac{x}{2} \Delta \chi_2 H^2 \cos^2 \theta - \frac{(1-x)^2}{2} \Gamma_{\parallel} \langle m_1 \rangle \cos^2 \theta \\
 & - \frac{x(1-x)}{2} \Gamma_{21} \langle m_2 \rangle \cos^2 \theta - \frac{x^2}{2} \Gamma_{22} \langle m_2 \rangle \cos^2 \theta - \frac{x(1-x)}{2} \Gamma_{12} \langle m_1 \rangle \\
 & \quad \times \cos^2 \theta .
 \end{aligned}$$

ここで同じく $\Delta \chi_j = \chi_{j\parallel} - \chi_{j\perp}$ とし、 θ は分子軸と磁場のなす角である。最初の4項は分子が単独で磁場中に存在する時のエネルギーを表わし、最後の4項が分子場近似を用いた分子間相互作用によるエネルギーを表わす。 Γ_{jk} は分子 j が分子 k に及ぼす相互作用を表わす係数であり、 $\langle m_j \rangle$ は分子 j の磁場配向によるオーダーパラメーターである。

また分子 j のエネルギーを U_j とし、分子はボルツマン分布に従うとすると角度 $\theta \sim \theta + d\theta$ 内の分子 j の数 $dN_j(\theta)$ は次の表式で与えられる。

$$dN_j(\theta) = N_j \frac{\exp(-\frac{U_j}{kT}) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(-\frac{U_j}{kT}) \sin \theta d\theta} \quad (2.12)$$

オーダーパラメーター $\langle m_j \rangle$ についても純粋な物質と同じく次のように定義する。

$$\begin{aligned}
 \langle m_j \rangle &= \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle_j \\
 &= \frac{1}{2N_j} \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1) dN_j(\theta) .
 \end{aligned} \quad (2.13)$$

ここで磁場中に於けるこのような反磁性分子の磁場方向の帯磁率 χ を計算すると、

$$\begin{aligned}
 \chi &= \frac{1}{N} \left\{ \int_0^\pi (\chi_{1\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{1\perp} \sin^2 \theta) dN_1(\theta) \right. \\
 &\quad \left. + \int_0^\pi (\chi_{2\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{2\perp} \sin^2 \theta) dN_2(\theta) \right\} \\
 &= \chi_i + \chi_a ,
 \end{aligned} \quad (2.14)$$

となり χ_i, χ_a は各々次の表式で与えられる。

$$\chi_i = (1-x) \frac{\chi_{1\parallel} + 2\chi_{1\perp}}{3} + x \frac{\chi_{2\parallel} + 2\chi_{2\perp}}{3}, \quad (2.15a)$$

$$\chi_a = \frac{C}{T-\Theta}, \quad (2.15b)$$

$$C = \frac{2 \left[(1-x) \Delta\chi_1^2 + x \Delta\chi_2^2 \right] H^2}{45 k} \quad (2.15c)$$

$$\Theta = \frac{1}{15k} \frac{(1-x)^2 \Gamma_{11} \Delta\chi_1^2 + x^2 \Gamma_{22} \Delta\chi_2^2 + x(1-x)(\Gamma_{12} + \Gamma_{21}) \Delta\chi_1 \Delta\chi_2}{(1-x) \Delta\chi_1^2 + x \Delta\chi_2^2} \quad (2.15d)$$

(2.15a) 式の χ_i は分子がランダムに分布した時の等方的な帯磁率であり、(2.15b) 式が磁場配向によって生じた異方的な帯磁率 χ_a の温度依存性を示す。また (2.15c) 式と (2.15d) 式から C 及び Θ の濃度依存性を知ることができる。この結果混合液系に対しても純粋な系と同じく異方的反磁性帯磁率 χ_a はいわゆる“キュリー・ワイス則”に従い、“キュリー・ワイス定数 Θ ” は分子間の相関を反映する量であることが明らかとなった。ベンゼン誘導体については $\Delta\chi$ は概そ一定の値をとるものと考えられる。そうすると $\Delta\chi_1/\Delta\chi_2 \simeq 1$ とおくことにより、

$$\Theta = \frac{1}{15k} \left[(1-x)^2 \Gamma_{11} + x^2 \Gamma_{22} + x(1-x)(\Gamma_{12} + \Gamma_{21}) \right], \quad (2.16)$$

が得られる。(2.16) 式を用いて $\Gamma_{12} + \Gamma_{21}$ をパラメーターとして変化させた時に得られる“キュリー・ワイス定数 Θ ” の濃度依存性を表わしたものが Fig. 2 である。異種分子間の相関が弱いときには曲線は下に凸となり、相関が強い場合には上に凸となる傾向を示す。

純粋な物質と同様に実験的に観測される位相変化 $\Delta\phi$ と異方的反磁性帯磁率 χ_a との関係について話を進める。純粋な物質と同じく

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\Delta n l}{\lambda}, \quad (2.17)$$

と表わされる。

ここで液体の磁場に平行及び垂直な光学的分極率を $\mu_{j\parallel}, \mu_{j\perp}$ ($j = 1, 2$ で分子 1, 2 を示す) とおくと、

$$\mu_{j\parallel} = \int_0^\pi (\alpha_{j\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{j\perp} \sin^2 \theta) dN_j(\theta)$$

$$\begin{aligned} \mu_{j\perp} &= \int_0^\pi \left(\alpha_{j\perp} \cos^2 \theta + \frac{\alpha_{j\parallel} + \alpha_{j\perp}}{2} \sin^2 \theta \right) \\ &\quad \times dN_j(\theta), \end{aligned} \quad (2.18)$$

と表わされる。 $\alpha_{ji} = \frac{\alpha_{j\parallel} + 2\alpha_{j\perp}}{3}$,
 $\Delta\alpha_j = \alpha_{j\parallel} - \alpha_{j\perp}$ とおき (2.13) 式で定義
 されたオーダーパラメーター $\langle m_j \rangle$ を導入
 すると (2.18) 式は

$$\begin{aligned} \mu_{j\parallel} &= N_j \left(\alpha_{ji} + \frac{2}{3} \langle m_j \rangle \right. \\ &\quad \left. \times \Delta\alpha_j \right), \end{aligned}$$

$$\mu_{j\perp} = N_j \left(\alpha_{ji} - \frac{1}{3} \langle m_j \rangle \Delta\alpha_j \right), \quad (2.19)$$

と表わされる。ここで Lorentz-Lorenz の公式

$$\begin{aligned} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} &= \frac{4}{3} \pi (\mu_1 + \mu_2), \\ \frac{n_{\parallel}^2 - 1}{n_{\parallel}^2 + 2} &= \frac{4}{3} \pi (\mu_{1\parallel} + \mu_{2\parallel}), \\ \frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{\perp}^2 + 2} &= \frac{4}{3} \pi (\mu_{1\perp} + \mu_{2\perp}), \end{aligned} \quad (2.20)$$

を用いることにより次の関係式を得ることができる。

$$\frac{(1-x) \Delta\alpha_1 \Delta\chi_1 + x \Delta\alpha_2 \Delta\chi_2}{(1-x) \Delta\chi_1^2 + x \Delta\chi_2^2} \frac{\chi_a}{\alpha_i} = \frac{4n \Delta n}{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}. \quad (2.21)$$

ここで $\alpha_i = (1-x) \alpha_{1i} + x \alpha_{2i}$ とした。更に (2.17) 式を用いることにより観測される $\Delta\phi$

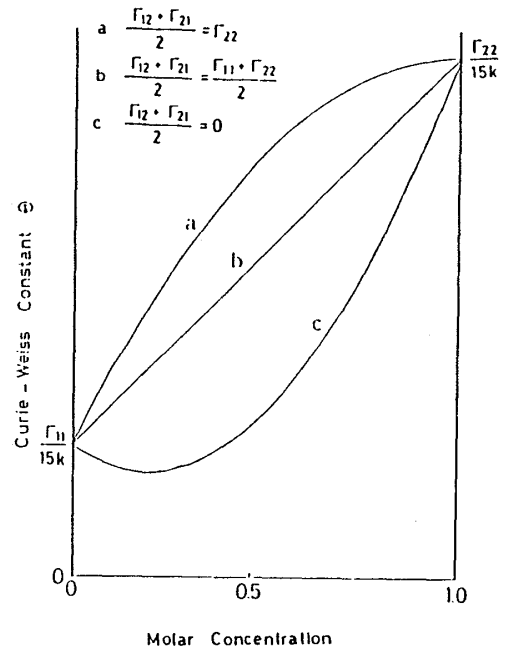


Fig. 2 (2.16) 式より得られた Θ の濃度依存性。
 横軸は線分子数に対する分子 2 の比をとっている。
 a, b, c は分子 1 と分子 2 の間の相互作用の
 大きさを変化させた時の理論曲線。

と異方的反磁性帯磁率 χ_a は

$$\Delta\phi = \frac{2\pi l}{\lambda} \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{4n} \frac{(1-x)\Delta\alpha_1\Delta\chi_1 + x\Delta\alpha_2\Delta\chi_2}{(1-x)\Delta\chi_1^2 + x\Delta\chi_2^2} \frac{\chi_a}{\alpha_i}, \quad (2.22)$$

を通じて直接に関係付けられており、磁気複屈折の測定が χ_a の測定に同等であることが示された。

§ 3 磁気複屈折測定法

前章で明らかにしたように、異方性をもつ有機液体分子は磁気配向により磁気複屈折を生ずる。実験的にはその量を偏光子の組み合わせにより光強度の変化として観測するわけであるが、その原理を述べる。

Fig. 3 に示すように磁場に垂直に光を入射させる。図のように入射光の方向に x 軸、磁場方向に z 軸をとり入射光の電場ベクトルを次のように与える。

$$\mathbf{E}_{in} = E_0 e^{-i\omega t} (0, 1, e^{i\varphi_0}) \quad (3.1)$$

ここで光の振動数を ω 、時間を t 、振幅を E_0 としている。また φ_0 は入射光の y 方向と z 方向の偏光成分の位相差であり、直線偏光を入射させた場合には $\varphi_0 = 0$ 、円偏光を入射させた場合には $\varphi_0 = \pm \frac{\pi}{2}$ である。

磁場を印加されたサンプル中を進む光は y 成分と z 成分に対する屈折率に差が生じるため次のように表わされる。

$$\mathbf{E} = E_0 e^{-i\omega t} (0, e^{ik_y x}, e^{i(k_z x + \varphi_0)}) . \quad (3.2)$$

ここで y 成分及び z 成分の偏光に対する波数ベクトルを各々 k_y 及び k_z としている。これは磁場に平行及び垂直な偏光に対する屈折率を各々 $n_{\parallel}$ 、 $n_{\perp}$ としたとき

$$k_y = k_0 n_{\perp}, \quad k_z = k_0 n_{\parallel}, \quad (3.3)$$

と表わすことができる。ここで k_0 は真空中の波数ベクトルである。従ってサンプル長 l を通

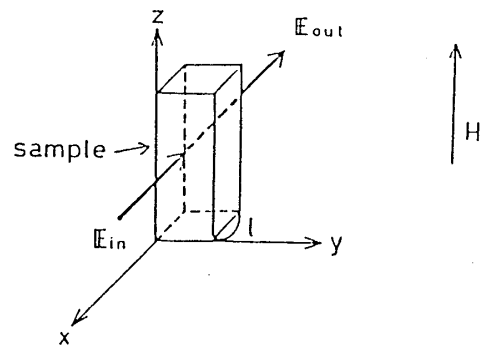


Fig. 3 磁場中のサンプルにプローブ光を入れた時の原理図。光の方向に x 軸、磁場方向に z 軸をとる。

り抜けた後の光は次のような成分を持つことになる。

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = E_0 e^{-i\omega t} (0, e^{ik_0 n_{\perp} l}, e^{i(k_0 n_{\parallel} l + \varphi_0)}) . \quad (3.4)$$

この光を磁場と $\frac{\pi}{4}$ の角度をなす直線偏光子を通すと観測される光は

$$\begin{aligned} E &= E_0 e^{-i\omega t} (e^{ik_0 n_{\perp} l} \sin \frac{\pi}{4} + e^{i(k_0 n_{\parallel} l + \varphi_0)} \cos \frac{\pi}{4}) \\ &= \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{-i(\omega t - k_0 n_{\perp} l)} (1 + e^{i(k_0 \Delta n l + \varphi_0)}) , \end{aligned} \quad (3.5)$$

となる。ここで $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ である。よって観測される光強度 I は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} I &= |E|^2 \\ &= E_0^2 \{ 1 + \cos(k_0 \Delta n l + \varphi_0) \} . \end{aligned} \quad (3.6)$$

また磁気複屈折による位相変化 $\Delta\phi$ は

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= 2\pi \frac{\Delta n l}{\lambda} \\ &= k_0 \Delta n l , \end{aligned} \quad (3.7)$$

であるから、

$$I = E_0^2 \{ 1 + \cos(\Delta\phi + \varphi_0) \} , \quad (3.8)$$

となり磁気複屈折を光強度の変化として観測することができる。

ここで入射光として用いる偏光についてであるが、一般に磁気複屈折による位相変化は小さいものであるから $\Delta\phi$ に対する I の変化量を大きなものにするため、本論文の測定では $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$ の円偏光を用いて

$$I = E_0^2 (1 - \sin \Delta\phi) , \quad (3.9)$$

として測定している。

§ 4 実験装置及び試料

4-1 マグネットシステム

実験は阪大超強磁場実験施設に設置された D2 マグネットシステムの単層コイル (1L) を用いて行なった⁽⁷⁾。このシステムは最大 1.25 MJ のコンデンサーバンクを用い、室温で内径 60

mm ϕ の空間に最高 400kOe の磁場をパルス幅 400 μ sec で非破壊に発生することができるものである。

磁気複屈折はその効果が一般に小さいながらもその強度が磁場強度の 2 乗に比例するため、強磁場下に於いては高精度の観測が容易となる。また試料が有機液体であるためその観測は室温で行なわれなければならない。サンプル中に光を磁場に垂直に入射させ、その上サンプル中の光路長を確保するためには大口径のマグネットであることが必要である。このような必要性から大口径であり室温で強磁場を発生するマグネットを用いることにより観測が容易となった。

4-2 測定装置

測定装置のブロック図を Fig. 4(a) に示す。He-Ne レーザーの光を図中の破線のようにサンプル中を通す。サンプルの入射側に円偏光子を置き、サンプル中を透過した光は直線偏光子を通った後に PIN フォトダイオードで検出される。サンプルホルダーの周りに巻かれたピックアップコイルにより磁場強度の微分波形を検出し、積分器を通して磁場波形を得る。こうして得られた各々のシグナルはトランジェントレコーダーに記録される。

サンプルホルダーを Fig. 4(b) に示す。ホルダーの材料としてガラステープにエポキシ樹脂

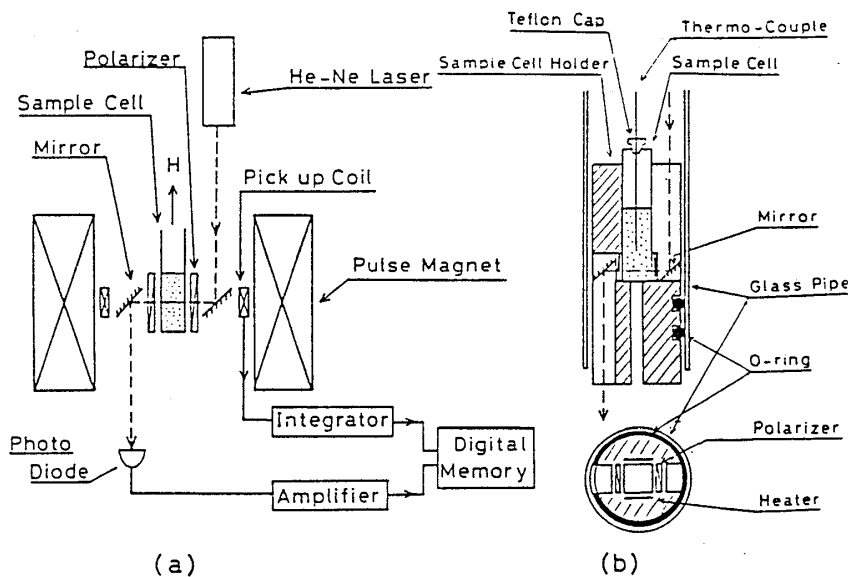


Fig. 4 (a) 測定装置のブロック図。 (b) サンプルホルダー。

脂を高圧含浸したものを用いており、ベークライトと比べ高温での使用が可能である。それを加工し図の様に鏡、偏光子、ヒーターを配置する。用いた直線偏光子の偏光能は 10^{-3} 以下で

ある。円偏光子の偏光特性は液晶分子 MBBA を用いた数回転以上の大きな複屈折の観測により円偏光からのずれを決定した。サンプルセルは内容積 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ の石英セルで蒸気圧の違いから生ずるサンプルの濃度変化を抑えるため、テフロン栓が使えるものを用いた。これにより実験中の蒸発量は 0.5% 以下に抑えることができ、測定中の濃度変化は殆んど無視することができる。サンプル温度はサンプル中に直接浸けられた銅-コンスタンタン熱電対により測定され、その誤差は 0.1 K 以下である。

4-3 試料

用いた試料はベンゼン-ニトロベンゼン、ベンゼン-パラキシレン、四塩化炭素-ニトロベンゼン、四塩化炭素-ベンゼン、ベンゼン-クロルベンゼンの各混合液であり、混合比の変化を防ぐため測定の直前に混合したものを用いた。

§ 5 実験結果

実験によって得られる偏光の変化の例を Fig. 5 に示す。サンプルはベンゼンとニトロベンゼンを分子数の比で $1:1$ に混合したものであり、サンプル温度は 296.9 K である。横軸には時間を取り、磁場の発生から磁場変化に伴う光の強度変化を表わしている。磁場は発生から約 $150\mu\text{ sec}$ で最大となり、この場合最高磁場強度は 355 kOe である。またその後磁場発生から約 $350\mu\text{ sec}$ 後に磁場強度はゼロになる。光強度は磁場が印加されていない時の値で規格化されており、磁場発生に伴い減少する。これは (3.9) 式に示されるように偏光子を取り付けた為であり、光強度の変化は磁気複屈折により入射した円偏光が楕円偏光に変化していることを表わしている。そして磁場強度が最大の時に光強度は最小で初期の 24.5% にまで減少しており、磁気複屈折による位相変化は $0.272\pi\text{ rad.}$ (49.0 degree) である。更に磁場強度がゼロに戻る時に光強度も初期の値に戻っており、ヒステリシスは見られない。このことから分子配向の応答時間は印加した磁場の時間変化に対して十分に短いことがわかる。

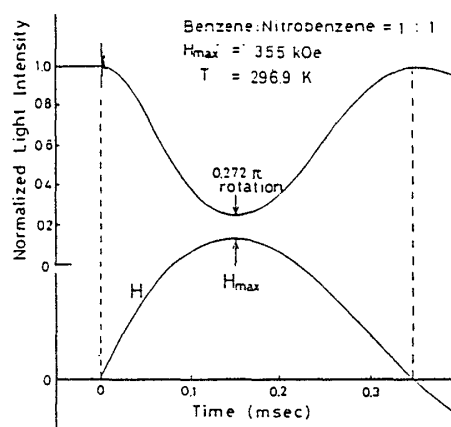


Fig. 5 ベンゼン-ニトロベンゼン ($1:1$) 混合液に於ける磁気複屈折の測定例

このようにして得られたデータの温度変化より次のように解析を進める。(2.21) 式より

χ_a は次式で与えられる。

$$\chi_a \propto \frac{4n}{(n^2+2)(n^2-1)} \Delta n \quad (5.1)$$

また (2.17) 式を用いると測定された $\Delta\phi$ を用いて

$$\chi_a \propto \frac{4n}{(n^2+2)(n^2-1)} \Delta\phi \quad (5.2)$$

と表わすことができる。ただし $\Delta\phi$ (あるいは Δn) は磁場強度の2乗に比例する量であるから、ここでは H^2 で規格化された値を用いることにする。また屈折率 n は温度の関数であるが、この温度依存性をアツベの屈折率計を用いて測定し、(5.2) 式の補正を行なう。こうして得られた絶対温度 T と χ_a との関係を表わしたものが Fig. 6 である。サンプルはベンゼン—ニトロベンゼンの混合液で右側の 1 : 0 等の数

字は各混合液のベンゼンとニトロベンゼンの分子数の比である。グラフは横軸に絶対温度、縦軸に異方的反磁性帯磁率 χ_a の逆数に対応する量をとっている。各混合比のサンプルについて χ_a^{-1} は温度に対し直線的に変化しており、純粋なサンプルと同じくいわゆる“キュリー・ワイス則”に従っていることが実験的にも示された。また今回用いた他の混合液系についても同様に“キュリー・ワイス則”が成立することが確認された。

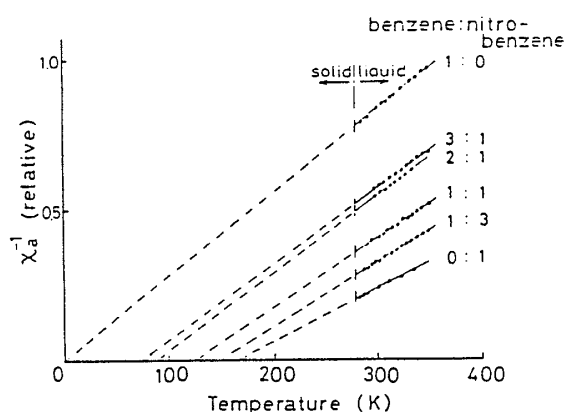


Fig. 6 異方的反磁性帯磁率の逆数 χ_a^{-1} の温度依存性。サンプルは様々な混合比のベンゼン—ニトロベンゼン混合液系。

(2.15d) 式による“キュリー・ワイス定数 θ ”の濃度依存性を確認するため、混合比と θ との関係を示したものが Fig. 7 である。横軸に総分子数に対するニトロベンゼンの分子数の比をとり、縦軸に“キュリー・ワイス定数 θ ”をとっている。その結果 θ はベンゼンの 0 K からニトロベンゼンの 165 K 迄連続的に上に凸の曲線を描いて変化している。Fig. 7 での実線はこの結果を用い最小2乗法で (2.15d) 式のパラメータを決定した理論曲線である。ここで純粋なベンゼン及びニトロベンゼンの“キュリー・ワイス定数 θ ”を各々 0 K 及び 165 K とすると、(2.15d) 式が含むパラメータは2種類の分子に対する $\Delta\chi$ の比 $\Delta\chi_B/\Delta\chi_N$ と異種分子間の相互作用係数 $\Gamma_{BN} + \Gamma_{NB}$ である。但し添字 B 及び N は各々ベンゼン及びニトロベンゼンを表わす。これらをパラメータとして最小2乗法で合わせると $\Delta\chi_B/\Delta\chi_N \sim 1$,

$\frac{1}{2}(\Gamma_{\text{BN}} + \Gamma_{\text{NB}}) \sim \Gamma_{\text{NN}}$ という結果が得られる。

次にベンゼンとパラキシレンの混合液に対する「キュリー・ワイス定数 θ 」の濃度依存性の測定結果を Fig. 8 に示す。パラキシレンの磁気複屈折がニトロベンゼンに比べて小さいためにデータのばらつきが大きいが、最小2乗法による計算より、ベンゼン-パラキシレン分子間の相互作用はパラキシレン分子同志の相互作用の約0.8倍という結果が得られた。

ところで第2章2節の解析結果から、異種分子間に四重極相互作用のない場合には下に凸なる曲線が得られるはずである。また一方の分子の $\Delta\chi$ がゼロに近い場合には(2.15d)式より「キュリー・ワイス定数 θ 」

の濃度依存性は直線的であるはずである。このような物質を探る目的で四重極相互作用や $\Delta\chi$ がないと考えられる球形分子、四塩化炭素(CCl_4)を用いてベンゼン誘導体を薄めてみた。四塩化炭素-ニトロベンゼン混合液の測定結果を Fig. 9 に示す。ニトロベンゼンに四塩化炭素を加えることにより、 θ はニトロベンゼンの165Kより大きな値を示し、四塩化炭素の分子

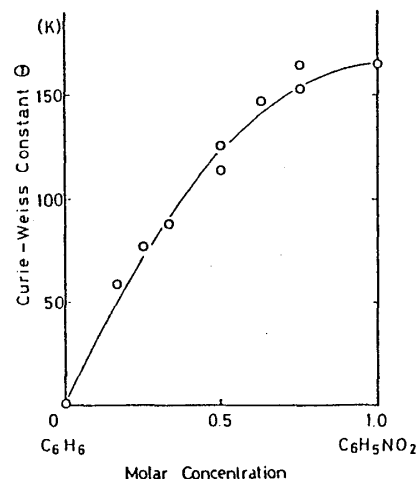


Fig. 7 ベンゼン-ニトロベンゼン混合液に対する θ の濃度依存性。実線は(2.15d)式より得られた理論曲線

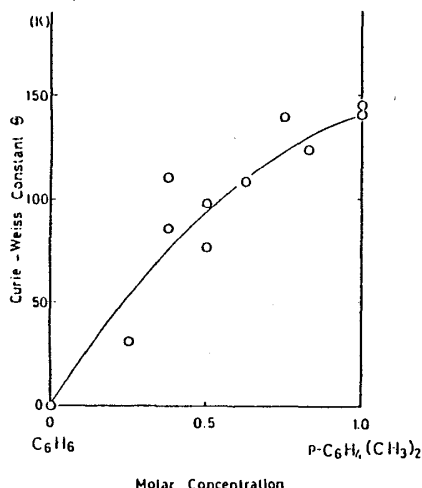


Fig. 8 ベンゼン-パラキシレン混合液に対する θ の濃度依存性。実線は(2.15d)式より得られた理論曲線。

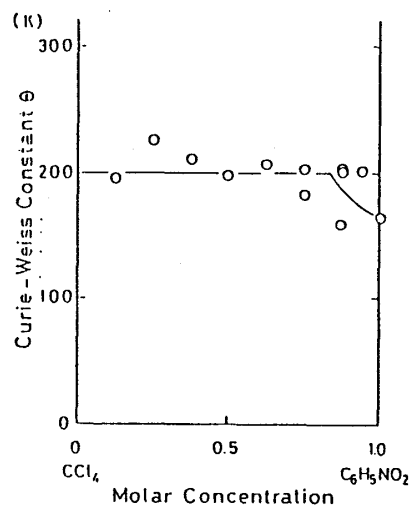


Fig. 9 四塩化炭素-ニトロベンゼン混合液に対する θ の濃度依存性。実線は(6.6)式で得られた理論曲線。

比を増していくことにより200K程度の値を示すことが明らかになった。これは四塩化炭素とニトロベンゼン分子間に非常に大きな相互作用が働いていることを示唆するものである。

次に四塩化炭素とベンゼンの混合液系に対する実験結果を Fig. 10 に示す。ベンゼン分子間の相互作用係数はゼロであるが、四塩化炭素を加えることにより分子間に相互作用が生じ、四塩化炭素-ニトロベンゼン混合液と同様に非常に大きな θ を示す。またベンゼンに 10 % 程度の四塩化炭素を加えることだけで θ は 100K も上昇するという興味深いことが発見された。

最後にベンゼンとクロルベンゼンの混合液に対する実験結果を Fig. 11 に示す。"キュリ

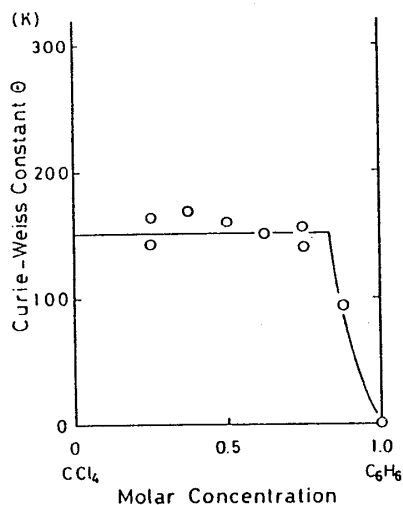


Fig. 10 四塩化炭素-ベンゼン混合液に対する θ の濃度依存性。実線は(6.6)より得られた理論曲線。

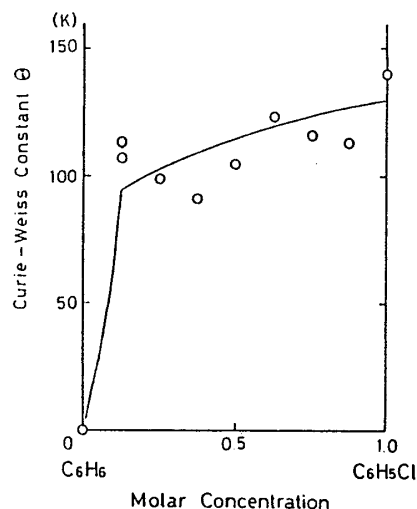


Fig. 11 ベンゼン-クロルベンゼン混合液に対する θ の濃度依存性。実線は(6.13)式より得られた理論曲線。

ー・ワイス定数 θ'' はベンゼンの 0K からクロルベンゼンの 140K 迄変化しているがクロルベンゼンを 10 % 程度混合するだけでやはり θ は 100K も上昇するという結果が得られた。

また四塩化炭素を用いた混合液に対して得られた"キュリー定数 C "の濃度依存性を Fig. 12 及び Fig. 13 に示す。Fig. 12 は四塩化炭素-ニトロベンゼン混合液, Fig. 13 は四塩化炭素-ベンゼン混合液に対して得られた結果である。図中の破線は(2.15c)式を用いた理論曲線であり、何れも理論と一致した結果は得られなかった。

このようにベンゼン誘導体に四塩化炭素を加えることにより、初期の目的とは異なり第 2 章 2 節の解析では説明困難な測定結果が得られた。これらは何れも四塩化炭素あるいは塩素化合物の特異な役割を示しており、定量的に理解するには更に進んだ取扱いを考えねばならない。これについては次章で述べる。

§ 6 クラスタモデル

四塩化炭素を用いた混合液については Fig. 9 及び Fig. 10 に見られるような"キュリー・ワイス定数 θ'' "について単純な分子場近似では説明し難い現象が生じるのみならず, Fig.12

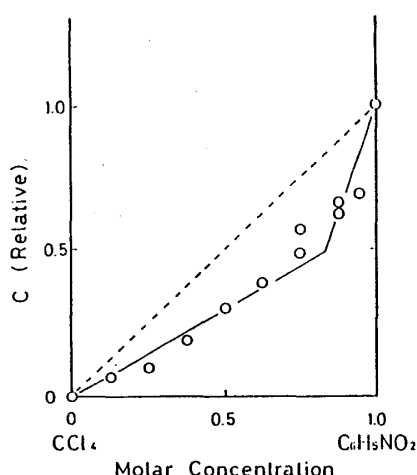


Fig. 12 四塩化炭素－ニトロベンゼン混合液に対する C の濃度依存性。破線は (2.15c) 式より得られる理論曲線で実線は (6.5) 式より得られた理論曲線。

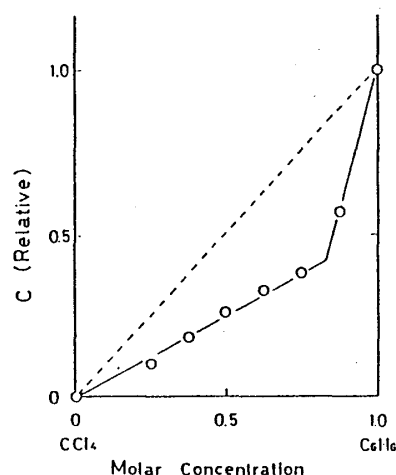


Fig. 13 四塩化炭素－ベンゼン混合液に対する C の濃度依存性。破線は (2.15c) 式より得られる理論曲線で実線は (6.5) 式より得られた理論曲線。

及び Fig. 13 に見られるように “キュリー一定数 C ” に対しても期待される帯磁率の異方性よりも小さな値を示すことが明らかになった。この結果を理解するために次のようなモデルを導入する。

四塩化炭素分子はベンゼンとの混合液においては N_0 個のベンゼン分子をひきつけクラスターを作り易い。従って四塩化炭素が過剰な混合液中では四塩化炭素が N_0 個のベンゼンを引きつけたクラスターと完全に自由な四塩化炭素が存在する。クラスター中でベンゼン分子から見ればその自由度が束縛されているから帯磁率の異方性 $\Delta\chi$ は小さくなり $\Delta\chi'$ となるものと考えられる。またクラスター内のベンゼン分子間には相互作用係数 I' が存在するものとする。

上の仮定を用いると “キュリー・定数 C ” “キュリー・ワイス定数 θ ” は四塩化炭素が過剰な領域及びベンゼンが過剰な領域で各々次の現象を反映しているものと思われる。ベンゼン濃度を x とすると四塩化炭素が過剰な領域では液体中に x/N_0 の濃度のクラスターと $1-x-x/N_0$ の濃度のフリーな四塩化炭素が存在し、フリーなベンゼンは全く存在しない。次にベンゼンが過剰な領域では $1-x$ の濃度のクラスターと $x-N_0(1-x)$ の濃度のフリーなベンゼンが存在し、フリーな四塩化炭素は存在しない。この時2つの領域の臨界濃度を x_c とすると、

$$x_c/N_0 = 1 - x_c \quad (6.1)$$

より

$$x_c = \frac{N_0}{1+N_0}, \quad (6.2)$$

となる。

このような仮定のもとで分子のエネルギー U を計算する。フリーなベンゼンの濃度を x_f ，クラスター濃度を x_p とおくと，

$$\begin{aligned} U = & -\frac{x_f}{2} \chi_{1\perp} H^2 - \frac{x_f}{2} \Delta \chi_1 H^2 \cos^2 \theta - \frac{x_f}{2} \Gamma \langle m \rangle \cos^2 \theta \\ & - \frac{N_0 x_p}{2} \chi_{1\perp}' H^2 - \frac{N_0 x_p}{2} \Delta \chi_1' H^2 \cos^2 \theta' - \frac{N_0 x_p}{2} \Gamma' \langle m' \rangle \cos^2 \theta' \\ & - \frac{1-x}{2} \chi_2 H^2, \end{aligned} \quad (6.3)$$

と表わされる。添字 1, 2 は各々ベンゼン及び四塩化炭素を表わし，ダッシュをつけたものはクラスターに関するもの，つけていないものは自由な分子のものとする。なおクラスター中の四塩化炭素は自由分子の帯磁率をもつものとする。

その結果異方的反磁性帯磁率 χ_a は

$$\chi_a = \frac{C}{T-\Theta}, \quad (6.4)$$

と表わされ，“キュリー一定数 C ” 及び “キュリー・ワイス定数 Θ ” は各々次式で与えられる。

$$C = \frac{2}{45k} [x_f \Delta \chi_1^2 + N_0 x_p \Delta \chi_1'^2] H^2, \quad (6.5)$$

$$\Theta = \frac{1}{15k} \frac{x_f \Gamma \Delta \chi_1^2 + N_0 x_p \Gamma' \Delta \chi_1'^2}{x_f \Delta \chi_1^2 + N_0 x_p \Delta \chi_1'^2}. \quad (6.6)$$

そこで四塩化炭素が過剰な領域 ($x < x_c$) では

$$C = \frac{2}{45k} x (\Delta \chi H)^2 \quad (6.7)$$

$$\Theta = \frac{\Gamma'}{15k}, \quad (6.8)$$

となり，ベンゼンが過剰な領域 ($x > x_c$) では

$$C = \frac{2}{45k} \{ [x - N_0(1-x)] \Delta \chi_1^2 + (1-x) N_0 \Delta \chi_1'^2 \} H^2, \quad (6.9)$$

$$\Theta = \frac{1}{15k} \frac{[x - N_0(1-x)] \Gamma \Delta \chi_1^2 + (1-x) N_0 \Gamma' \Delta \chi_1'^2}{[x - N_0(1-x)] \Delta \chi_1^2 + (1-x) N_0 \Delta \chi_1'^2}, \quad (6.10)$$

と表わすことができる。

このようにして得られた理論曲線が Fig. 9, Fig. 10, Fig. 12 及び Fig. 13 中の実線であり、クラスター模型は実験結果の重要な部分をよく説明していることがわかる。

ここで用いたパラメーターの決定法について述べておく。四塩化炭素-ベンゼン混合液について先ず Fig. 13 での四塩化炭素が過剰な領域から $(\Delta \chi_1' / \Delta \chi_1)^2 \sim 0.5$ とし、四塩化炭素が過剰な領域及びベンゼンが過剰な領域で得られた直線の交点より $x_c \sim 0.8$, $N_0 \sim 5$ とした。また純粋なベンゼンにおける“キュリー・ワイス定数 Θ ”の測定より $\Gamma / 15k \sim 0K$, また Fig. 10 における四塩化炭素が過剰な領域のデータより $\Gamma' / 15k \sim 150K$ とした。四塩化炭素-ニトロベンゼン混合液に対しても同様に $(\Delta \chi_1' / \Delta \chi_1)^2 \sim 0.6$, $N_0 \sim 5$, $\Gamma / 15k \sim 165K$ 及び $\Gamma' / 15k \sim 200K$ とした。

以上で述べたような第1近似に対する補正としては N_0 に確率論的なゆらぎを導入するべきであろう。その結果 $x = x_c$ において理論曲線は滑らかにつながるものと思われる。

最後にベンゼン-クロルベンゼン混合液について考察する。この混合液の場合両分子共 $\Delta \chi \neq 0$ であるので (6.3) 式, (6.5) 式及び (6.6) 式は次のように書き換えなければならない。

$$\begin{aligned} U = & -\frac{x_{1f}}{2} \chi_{1\perp} H^2 - \frac{x_{1f}}{2} \Delta \chi_1 H^2 \cos^2 \theta - \frac{x_{1f}}{2} \Gamma_1 \langle m_1 \rangle \cos^2 \theta \\ & - \frac{N_0 x_p}{2} \chi' H^2 - \frac{N_0 x_p}{2} \Delta \chi' H^2 \cos^2 \theta' - \frac{N_0 x_p}{2} \Gamma' \langle m' \rangle \cos^2 \theta' \\ & - \frac{x_{2f}}{2} \chi_{2\perp} H^2 - \frac{x_{2f}}{2} \Delta \chi_2 H^2 \cos^2 \theta - \frac{x_{2f}}{2} \Gamma_2 \langle m_2 \rangle \cos^2 \theta, \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$C = \frac{2}{45k} [x_{1f} \Delta \chi_1^2 + N_0 x_p \Delta \chi'^2 + x_{2f} \Delta \chi_2^2] H^2, \quad (6.12)$$

$$\Theta = \frac{1}{15k} \frac{x_{1f} \Gamma_1 \Delta \chi_1^2 + N_0 x_p \Gamma' \Delta \chi'^2 + x_{2f} \Gamma_2 \Delta \chi_2^2}{x_{1f} \Delta \chi_1^2 + N_0 x_p \Delta \chi'^2 + x_{2f} \Delta \chi_2^2}. \quad (6.13)$$

ここで添字 1, 2 で各々ベンゼン及びクロルベンゼンを表わし、ダッシュのついた項でクラスターを表わす。但しクラスター中のベンゼン、クロルベンゼン両方を含めた項であるとする。

更に両分子共 $\Delta \alpha \neq 0$ であることから測定値より C を求めるためには (2.22) 式に示される

ように $\Delta\alpha/\alpha_i$ の値を知る必要がある。次章で述べる方法によりベンゼン、クロルベンゼンに対して $\Delta\alpha/\alpha_i \sim 0.11$ 及び ~ 0.07 が求められる。これらの値を用いて求めた C の濃度依存性を Fig. 14 に示す。但し各濃度における α_i は一定とした。

次に四塩化炭素を用いた混合液と同様の方法でパラメータを決定する。その結果 $(\Delta\chi'/\Delta\chi_1)^2 \sim (\Delta\chi'/\Delta\chi_2)^2 \sim 0.5$, $N_0 \sim 7$, $\Gamma'/15k \sim 120K$ となり、それを用いた理論曲線が Fig. 11 及び Fig. 14 中の実線である。

§ 7 分子間相互作用の機構

単純な相互作用係数 Γ_{jk} , あるいはクラスター模型の導入により混合有機液体の反磁性帯磁率はこのようにしてよく理解されるに至ったが、この章では結合の機構についてももう少し立ち入った考察をする。

有機液体分子の相互作用として一般的に考えられる主なものをモデル的に Fig. 15 に示す。ここで

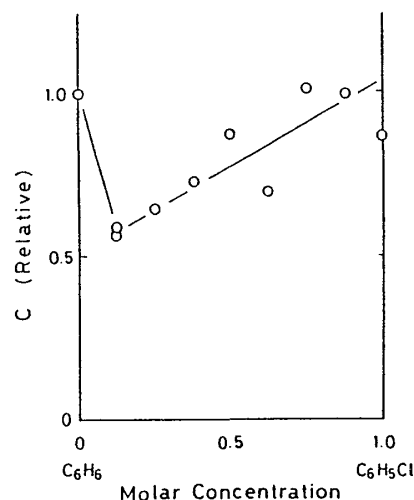


Fig. 14 ベンゼン-クロルベンゼン混合液に対する C の濃度依存性。実線は (6.12) 式より得られた理論曲線。

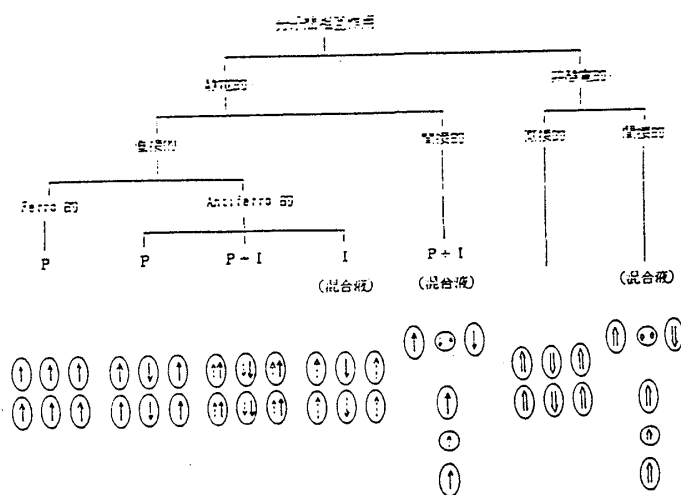


Fig. 15 Γ をもたらす分子間相互作用 (四重極相互作用)。実線の矢印は永久双極子を表わし、破線の矢印は誘起された双極子を表わす。また二重線の矢印は非静電的な電荷分布における瞬時的な双極子を表わす。図中の P 及び I は相互作用を行なう双極子が各々永久双極子及び誘起された双極子であることを示す。

分子間相互作用を静電的な電荷分布によるものと時間的な電荷分布の平均がゼロであるファン・デア・ワールスをはじめとする非静電的なものに分類し、またその各々を同種の分子が直接

的に相互作用を行なうものと、介在する異種の分子を通して間接的に相互作用を行なうものに分ける。

静電的な直接相互作用としては分子の双極子が Ferro 的に配列するものと Antiferro 的に配列するものが考えられるが、全ての双極子が同じ向きに並ぶ Ferro 的なものは分子間相互作用によるエネルギーが Antiferro 的な配列に比べて高くなり、電場が印加されていない系では生じ得ないと考えられる配列である。それに対し Antiferro 的な配列は有機液体中で起こっていると考えられる配列であるが、それは図のように永久双極子が Antiferro 的な配列をとるもの、またその上に誘起された双極子が生じ永久双極子と誘起された双極子が相互作用を行なうもの、また永久双極子を持つ分子と持たない分子の混合液中で、永久双極子を持たない分子に誘起された双極子により相互作用を行なうものに分類することができると考えられる。

静電的な間接相互作用としては永久双極子を持つ分子同志が介在する異種の分子上に双極子や四重極子を誘起し、相互作用を行なうものなどが考えられる。

非静電的な相互作用は瞬間的な電荷分布により分子が相互作用するもので、やはり直接相互作用と間接相互作用を考えることができる。

何れの相互作用をとっていたとしても分子の磁場配向は反磁性帯磁率の異方性のみによって生ずる現象であり双極子の向きには関与せずその磁場に対する方向のみが重要となる。従って Fig. 15 に示した双極子の配列において双極子の向きが逆向きのものも同等に存在することになり、全ての相互作用は四重極相互作用として観測されていることになる。

参考の為に磁場配向した分子数を計算しておく。磁場が印加されていない状態で x, y, z 方向に各々 $N/3$ 個ずつの分子が向いているとする。その時の帯磁率 $\chi(0)$ は

$$\chi(0) = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3}, \quad (7.1)$$

と表わされる。磁場が印加され磁場方向を向く分子数が増えた結果その分子数が $N/3 + \Delta N$ 個になったとする（即ち $H=0$ で $\Delta N=0$, $H=\infty$ で $\Delta N=2N/3$ である）。その時の帯磁率を計算するために $H=0$ のとき $r=0$, $H=\infty$ のとき $r=1$ となるようなパラメータ r を定義する。 r と ΔN は次の式で関係づけられる。

$$r = \frac{3}{2} \frac{\Delta N}{N}. \quad (7.2)$$

磁場がゼロでない時の帯磁率を $\chi(H)$ とすると

$$\chi(0) = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad \chi(\infty) = \chi_{\parallel} \quad (7.3)$$

であることから $\chi(H)$ は r を用いて

$$\chi(H) = \frac{(1+2r)\chi_{\parallel} + (2-2r)\chi_{\perp}}{3}, \quad (7.4)$$

と表わされ更に $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ を用いることにより

$$\chi(H) = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} + \frac{2r}{3}\Delta\chi, \quad (7.5)$$

となる。ここで (2.4) 式を用いることにより、

$$\chi_a = \frac{2r}{3}\Delta\chi, \quad (7.6)$$

となり (2.4) 式で与えられる χ_a を計算することにより、磁場配向した分子数を見積もることができる。

温度が 300K のベンゼンに対し 300 kOe の磁場が印加された場合を考える。ベンゼンに対し $\theta = 0^\circ$ であり、また $\Delta\chi = -9.91 \times 10^{-29} \text{ erg/Gauss}^2 \cdot \text{molecule}$ ($= -59.6 \times 10^{-6} \text{ erg/Gauss}^2 \cdot \text{mol}$)⁽⁸⁾ であることを考えると $\chi_a = 9.77 \times 10^{-34} \text{ erg/Gauss}^2 \cdot \text{molecule}$ ($= 5.70 \times 10^{-10} \text{ erg/Gauss}^2 \cdot \text{mol}$) となり $r = 1.48 \times 10^{-5}$, $\Delta N/N = 9.86 \times 10^{-6}$ という結果が得られる。

またその時に実験的に観測された複屈折より (2.10) 式を用いて光学的分極率の異方性 $\Delta\alpha/\alpha_i$ を求めることができ、ベンゼンの場合 $\Delta\alpha/\alpha_i \sim 0.11$ となる。分子に付随する光学的分極率の異方性を実験的に求めることは難しいが帯磁率の異方性 $\Delta\chi$ が知れている場合にはこのような磁気複屈折法で比較的容易に測定することができる。

§ 8 結 論

今回得られた結果及び考察より次のことが結論される。

1. ベンゼン分子間には相互作用が殆んど働かないにもかかわらず、ベンゼン分子とベンゼン誘導体分子の間にはベンゼン誘導体分子同志と同じ程度の大きさの相互作用が働く。
2. ベンゼン誘導体中に四塩化炭素を混合することにより、帯磁率の異方性は減少し、分子相関は大きくなる。
3. 2 の現象はベンゼン誘導体が四塩化炭素を含むクラスターを作っていると考えることにより説明することができる。

混合液に対する理論がこのように確立してきたことにより、混合液中に於ける相互作用を容易に見積もることができるようになった。その一方室温で固体である有機物に対しても溶媒を適当に選ぶことにより測定が可能であることから今後更に興味ある現象が見い出される可能性が大であることを付記しておく。

謝 辞

この研究を行なうにあたり、またこの論文を書くにあたって数々の良き御指導と御助言を与えていただいた伊達宗行教授に深く感謝いたします。

また実験及び解析を一貫して指導していただいた山岸昭雄助教授並びに永尾栄一氏に深く感謝いたします。

最後に日頃数々の助言をいただいた伊達研究室の皆様、特に実験に協力してくれた小浦正人君に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. Cotton and H. Mouten: Compt. Rend. **145** (1907) 229.
- 2) J.W. Beams: Rev. Mod. Phys. **4** (1932) 133.
- 3) A. Yamagishi, E. Nagao and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 928.
- 4) 永尾栄一: “強磁場中における有機液体の配向”(大阪大学理学部修士論文 1985)。
- 5) P. Langevin: Le Radium **7** (1910) 249.
- 6) P. G. de Gennes: “*The Physics of Liquid Crystal*” (Clarendon, Oxford 1974) Chap. 2.
- 7) A. Yamagishi and M. Date: “*High Field Magnetism*” ed. Date (North Holland, Amsterdam 1983) P. 289.
- 8) “*Topics in Applied Physics*” vol. 57 “*Strong and Ultrastrong Magnetic Fields and Their Applications*” ed. F. Herlach (Springer-Verlag, Berlin Heiderberg 1985) p. 143.