



Title	冷中性子全散乱によるメチルベンゼン内メチル基回転障害の研究
Author(s)	井上, 和彦; Inoue, Kazuhiko
Citation	北海道大學工學部研究報告, 72, 111-116
Issue Date	1974-09-14
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41237
Type	departmental bulletin paper
File Information	72_111-116.pdf



冷中性子全散乱によるメチルベンゼン内 メチル基回転障害の研究

井 上 和 彦

(昭和 49 年 3 月 30 日受理)

A Study of Hindered Rotations in Methylbenzenes by Total Cross Sections of Cold Neutrons

Kazuhiko INOUE

(Received March 30, 1974)

Abstract

The hindrance of internal rotation of methyl-groups in methylbenzenes was investigated in this paper by the total scattering cross sections of cold neutrons. The height of the methyl-group potential in the case of C_6 point groups is lower than that in the case of C_3 point group¹⁾

I. 序 言

メチルベンゼン化合物内の置換メチル基の運動は、熱力学的方法、赤外吸収、ラマン散乱、NMR などの種々の方法で研究されているが、中性子散乱も有効な方法として利用されるようになった¹⁾。中性子を用いて分子運動を調べる場合には、その具体的な方法は全散乱断面積による方法、非弾性散乱スペクトルによる方法、および凝弾性散乱による方法の 3 つに大別されている。このうちで全散乱断面積による方法が測定に要する装置や手間の点では最も簡単である。この方法では、主に冷中性子全散乱断面積を測定して、そのデータから分子運動の解析が行なわれる。したがって、この方法では強い冷中性子源が必要である。

北大大型電子線型加速器 (LINAC) にはパルス状冷中性子源が設置されており、現在冷中性子全散乱断面積測定システムの整備を行なっている²⁾。この整備の段階においてすでに、冷中性子全散乱断面積の予備的な実験を種々の分子について行なった。特に、アンモニウムイオン、メチル基、ベンゼン環などの対称性を有するいくつかの化合物について系統的なデータを得た。

Rush および彼を中心とするグループはアンモニウムイオンに関して冷中性子全断面積の中性子波長あるいは温度に対する勾配から束縛の強弱を調べる方法を発展させ、かなりの成功を収めた³⁾。しかし、メチル基の内部回転に対しては、彼等ははこの方法を適用しておらずに、むしろ散乱スペクトルからレベルの位置を求め、その結果に基づいて束縛の強弱を論じている。Rush がメチル基の内部回転に前記の第一の方法を適用せず、第二の方法を用いた理由としては次の事が考えられる。メチル基を含む低分子では、メチル基の内部回転以外の分子の運動モードからの断面積への寄与が大きい。また分子の種類や状態に応じて、この寄与が大きく変化する。したがって、この種の他の運動モードの影響の補正を一律に行なうのは簡単ではない。Rush 等はこ

のように述べているわけではないが、おそらくこの点が理由の一つであろう。また、他の理由として彼等が散乱スペクトル法の装置を手軽に使用できる状況にあることも挙げられよう。

勿論、全断面積法では散乱スペクトル法のように、レベルを直接測ることはできない。しかし、後者の実験に要する時間は前者の10倍以上である。また、レベルを同定しただけでは情報不足であり、温度の変化による効果などを合わせて調べる必要がある。全断面積法は上記の困難を内蔵しているが、測定そのものは極めて容易であり、実験精度も高い。したがって、全断面積法によって、適切な情報が得られるようになれば、散乱スペクトル法による情報を補なうものとなり得る。

一般に、着目する分子の運動モード以外のモードからの寄与を分離して中性子断面積を測定することは困難である。しかし、その寄与と全く同じような寄与を示す相似的な運動モードを有する分子を選び出すことは困難であるが、近似的に相同なものはしばしば存在する場合が多い。したがって、常に可能ではないかもしれないが、多くの場合に役立つ一つの解決の可能性が考えられる。

本研究では、この考えに基づき種々のメチルベンゼン内のメチル基の回転障害について、冷中性子全散乱断面積勾配の測定結果を用いて、6回対称性ポテンシャルの束縛の強さと3回対称性のものの強弱を調べた。

II. 冷中性子波長に対する全散乱断面積勾配

冷中性子エネルギー領域 (≤ 0.005 eV または ≥ 4 Å) では全散乱断面積が中性子波長 λ あるいは温度の函数として直線的に変化する。入射中性子のエネルギーが E_i で、散乱中性子のエネルギーが E_f である散乱の場合に、化学結合されている水素原子による低エネルギー中性子の incoherent 微分散乱断面積は次式で与えられる⁴⁾。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = b_H^2 \left(\frac{E_f}{E_i} \right)^{1/2} S(\vec{\kappa}, \varepsilon) \quad (1)$$

ここで、 b_H は水素の束縛散乱長であり、 ε と $\vec{\kappa}$ は中性子エネルギーと運動量の遷移量である。

$$\varepsilon = E_f - E_i \quad (2)$$

$$\vec{\kappa} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (3)$$

$S(\vec{\kappa}, \varepsilon)$ は散乱則と呼ばれる函数で、散乱体系の情報はこの函数のなかに含まれている。 $S(\vec{\kappa}, \varepsilon)$ は ε と $\vec{\kappa}$ のみの函数であって、中性子エネルギーあるいは運動量を露わには含んでいない。

冷中性子が水素を含む室温の散乱体によって散乱される場合を考える。非弾性散乱が、室温程度のエネルギーあるいは、それより大きい固有エネルギーを有する分子運動の状態間の遷移を伴って起こる場合には、up-scattering のみとなり、

$$E_f \approx \varepsilon \quad (4)$$

$$\vec{k}_f \approx \vec{\kappa} \quad (5)$$

の条件が近似的に成立つ。

始状態 i から終状態 f への遷移を伴う散乱過程からの中性子全散乱断面積への寄与は、許される終状態について全て加え合せ、散乱角について積分すればよいから、 E_f と $\vec{\Omega}$ について積分して、

$$\sigma_{fi}(E) = \iint \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{fi} d\vec{\Omega} dE_f \quad (6)$$

で与えられる。(4), (5) 式の条件と (1) 式を用いると (6) 式は次のように書きかえられる。

$$\sigma_{fi}(E) = b_H^2 E_i^{-1/2} \iint \varepsilon^{1/2} S(\vec{k}, \varepsilon) d\vec{\Omega} d\varepsilon \quad (7)$$

右辺の積分は E_i あるいは E_f を含まず、分子運動の状態に関する量のみで定まる。したがって、(7) 式を波長 λ を用いて次のように書くことができる。

$$\sigma_{fi}(\lambda) = g_{fi} \lambda \quad (8)$$

ここで、 g_{fi} は冷中性子の波長を含まない係数である。

弾性散乱あるいは固有エネルギーが小さい場合については、(4), (5) の条件が成立たないから、(8) 式の形に書くことはできない。実際には着目していない他の競合遷移過程の影響が多かれ少なかれ、 g_{fi} に加わっている。したがって、そのような着目していない遷移過程からの寄与が大きい場合には実験データの解析には注意が必要である。

III. メチルベンゼン内メチル基の回転障害

置換メチル基の C-C 軸まわりの、回転に着目して考える。簡単のために、次の二つの仮定をおく。まず、着目したメチル基は、最隣接のメチル基または水素だけから回転に対する束縛の影響を受け、他のメチル基や水素あるいは隣接分子の影響は受けないと仮定する。次に、着目するメチル基が最隣接のメチル基または水素による束縛ポテンシャルは C_3 対称性を有し、

$$V^{(i)}(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2} V_{3k}^{(i)} (1 - \cos 3k\theta) \quad (9)$$

で与えられると仮定する。ここで i には H または M の文字をあて、それぞれ水素またはメチル基を意味するものとする。この仮定では、隣接メチル基が特定方向にかたよってねじれ振動しているような状況を見捨てていることになる。(9) 式のポテンシャルの形は、メチル基が C_3 対称性を有し、ベンゼン環に関しては σ_h 対称になることからでてくる結果である。一般に高次の項の収束は速い。

これらの仮定から、着目するメチル基の回転束縛ポテンシャルは次のようになる。両側にメチル基がある場合：

$$V(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} V_{6k}^{(M)} (1 - \cos 6k\theta) \quad (10)$$

片側にメチル基がある場合：

$$V(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2} [V_{3k}^{(M)} + (-1)^k V_{3k}^{(H)}] (1 - \cos 3k\theta) \quad (11)$$

両側とも水素である場合：

$$V(\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} V_{6k}^{(H)} (1 - \cos 6k\theta) \quad (12)$$

ただし、これらの式で定数部分は束縛に直接には影響しないから適宜調整または省略した。

(9) 式の展開係数は k の増加とともに急速に小さくなり、また $V_{3k}^{(M)}$ と $V_{3k}^{(H)}$ を比べると、 $V_{3k}^{(M)}$ の方がはるかに大きいであろう。したがって、両側にメチル基がある場合には主項は C_6 対称であり、片側のみにメチル基がある場合は主項は C_3 対称となる。したがって後者の方が束縛が強いと言う結論が得られる。

IV. 他の運動モードからの寄与

置換メチル基内の水素当りの冷中性子全散乱断面積の勾配には、回転状態間の遷移以外に分子全体の併進・回転あるいは $C-H$ 間距離の変化あるいは分子の変形などに関する遷移過程からの寄与が含まれている。非弾性散乱スペクトルの測定結果についてレベルの同定を行なえば、その位置から束縛の強弱に関する情報が得られる。したがって、この場合には異なる遷移過程のエネルギー的な偶然の重なりがなければよいわけである。これに対して、冷中性子全散乱断面の測定では着目していない他の遷移過程からの影響が断面積勾配に混入するのを避けることはできない。

例えば、メチルベンゼンとトルエンについて考えると、両者の冷中性子散乱への寄与の大きな違いはトルエンについた1個の置換メチル基内水素によるものであることは容易に想像される。このメチル基の回転運動の影響は当然トルエンの断面積勾配に含まれているが、トルエン分子全体の併進・回転の効果もまた含まれている。



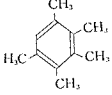
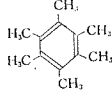
トルエンと *o*-キシレンのメチル基の回転からの断面積勾配を比較する場合には、双方の測定結果に上記の効果が含まれている。この効果をできるだけ正確に除くことが望ましい。トルエンあるいは *o*-キシレンのメチル基内水素に関し、分子全体の運動に関する運動モードからの寄与はほぼ同じであると仮定する。この根拠は、これらの分子が同じ位の大きさの分子量を有し、慣性率もほぼ同程度である事である。このために、メチル基の回転を無視して考えると、両方の物質とも液体であるから、分子全体の併進・回転は似ているはずである。したがってトルエンまたは *o*-キシレンのメチル基内の水素について、回転遷移を伴わない分子全体の併進・回転の遷移からの寄与は近似的にベンゼンの環についた水素に関する分子全体の併進・回転の遷移からの寄与とほぼ同じと見做してよいであろう。

V. 3回および6回対称ポテンシャルの強弱の比較

表1に *o*-キシレン、ヘミメリテン、ペンタメチルベンゼン (PMB), およびヘキサメチルベンゼン (HMB) について、室温で測定した冷中性子全断面積の波長に対する勾配 g を示す⁵⁾。それぞれ、2個と3個、および5個と6個の置換メチル基を有し、全てのメチル基が連なった位置で置換している。表の測定結果では、置換されないベンゼン環上水素の効果は、ベンゼンの g を用いて補正してある。したがって、表の値はメチル基内水素当りの値である。

両側にメチル基がある場合のメチル基内水素当りの勾配を g_6 で表わし、片側のみの場合を g_3 で表わす。III章の仮定にしたがうと、*o*-キシレンの g には g_3 のみの寄与があり、ヘミメリテンと PMB には g_3 と g_6 の寄与が混在し、HMB には g_6 の寄与のみと言うことになる。最近接のもの以外の影響を無視する近似ではこれら寄与は1次の荷重和となるから、これら4つの化合物内メチル基内水素当りの全断面積勾配の測定値を、*o*-キシレン、ヘミメリテン、

表1 メチル基水素当りの g の測定値

化合物	g (パーン/Å)
<i>o</i> -キシレン 	7.0
ヘミメリテン 	8.4
PMB 	7.6
HMB 	9.4

PMB, HMB について、それぞれ g_I , g_{II} , g_{III} , g_{IV} で表わすと、これらの量と g_3 , g_6 の間に次の式が成り立つ。

$$g_I = g_3 \quad (13)$$

$$g_{II} = \frac{2}{3} g_3 + \frac{1}{3} g_6 \quad (14)$$

$$g_{III} = \frac{2}{5} g_3 + \frac{3}{5} g_6 \quad (15)$$

$$g_{IV} = g_6 \quad (16)$$

(13)~(16) 式の左辺に表 1 の値を代入すれば、 g_3 と g_6 が定まるわけである。ところが試みに代入してみると、表 1 の値はこの 4 つの式を同時に充すことができず、その誤差は 20% 程度の大きなものになる。これら 4 つの分子について、分子全体の運動からの寄与が同じであるならば、この違いの理由は測定誤差に帰せられる。しかし、問題はむしろこれが同じと考えたことにある。室温では *o*-キシレンとヘミメリテンは液体であり、PMB と HMB は固体であることが考慮されていない。液体と固体では、分子全体の運動はかなり異なるはずである。したがって、このことを考慮して、*o*-キシレンとヘミメリテンの組および PMB と HMB の組では分子全体の運動からの寄与に異なる値を用いるべきである。なお、この場合にも回転遷移の寄与に関しては分子全体の相似運動の部分の影響は弾性過程が主項であるから、液体と個体の違いによる相異は大きくないと仮定する。

以上の考え方に基づいて、 g_3 および g_6 の代りに $(g_3^* + \alpha)$ および $(g_6^* + \beta)$ を用いる。ここで、 g_3^* と g_6^* が回転遷移を含む項からの寄与で、 α と β が併進その他のモードからの寄与の部分である。これらの量を用いると、(13)~(16) 式の代わりに次式を得る。

$$g_I = g_3^* + \alpha \quad (17)$$

$$g_{II} = \frac{2}{3} g_3^* + \frac{1}{3} g_6^* + \alpha \quad (18)$$

$$g_{III} = \frac{2}{5} g_3^* + \frac{3}{5} g_6^* + \beta \quad (19)$$

$$g_{IV} = g_6^* + \beta \quad (20)$$

今度は g_I 等に測定値を代入しても、(17)~(20) 式の右辺の値を定めることはできない。そこで、(18) 式から (17) 式を引くと、

$$g_{II} - g_I = \frac{1}{3} (g_6^* - g_3^*) \quad (21)$$

となる。(20) 式から (19) 式を引くと、

$$g_{IV} - g_{III} = \frac{2}{5} (g_6^* - g_3^*) \quad (22)$$

が得られる。(21) 式と (22) 式の量は分子全体の併進・回転に関する量が相殺し、6 回対称と 3 回対称束縛回転からの寄与の差のみが現われている。したがって、以上の仮定が妥当であるならば、表 1 の実験値を用いて計算した $g_{II} - g_I$ と $g_{IV} - g_{III}$ の値の比はおよそ $5/6 (= 0.834)$ になるはずである。

表 1 の値を用いて求めた $g_{II} - g_I$ と $g_{IV} - g_{III}$ を表 2 に示す。比は 0.78 となり、 $5/6$ とは数% の違いの範囲に止まっている。採用したモデルの簡単さを考えるならば、むしろ良く合っていると考えることができる。この結果は、分子運動の相同部分を消去する方法がかなり有効な方法で

あり、またこの処法を用いなければ有意なデータを得にくい事を示している。

表2の結果から、 $g_6^* - g_3^*$ の値の平均値として4.35 バーン/Å が得られる。この g_3^* と g_6^* の大きな差は6回対称ポテンシャルと3回対称ポテンシャルの束縛の強弱に大きな差異があり、

対称性に基づくIII章の推論が正しいことを意味している。そして、HMBのメチル基のように両側にメチル基がある場合のねじれ振動の振幅角はo-キシレンのメチル基のように片側にしかメチル基がない場合のねじれ振動の振幅角よりかなり大きく、o-キシレンのメチル基の方がHMBのものより回転に対する実効的に大きな立体障害を受けていることが、冷中性全散乱のデータから確認できたわけである。

表2 3回および6回対称ポテンシャルよりの寄与の差とその比

$g_{II} - g_I$ (バーン/Å)	$g_{IV} - g_{III}$ (バーン/Å)	$\frac{g_{II} - g_I}{g_{IV} - g_{III}}$
1.4	1.8	0.78

VI. 結 論

以上の結果は、メチル基の内部回転についても、分子運動モードの相同部分の消去の考えを用いれば、冷中性全散乱断面積勾配法も有効であることを示している。また上の議論から明らかのように α または β の値がわかれば、さらに定量的な検討を進めることが可能になる。これについては、多くのメチルベンゼンの g についてさらに詳細な測定を準備しており、その結果を待って定量的な検討を行なう。

参 考 文 献

- 1) H. Boutin and S. Yip: Molecular Spectroscopy with Neutrons. MIT Press (1968).
B. T. M. Willis: Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering. Oxford University Press (1973).
- 2) 井上, 大友, 岩佐, 鬼柳: 北大工学部研究報告. 印刷中 (1974).
- 3) J. J. Rush, T. I. Taylor, W. W. Havens: Phys. Rev. Letters. Vol. 5, p. 507 (1960).
J. J. Rush, T. I. Taylor, W. W. Havens: J. Chem. Phys. Vol. 37, p. 234 (1962).
P. S. Leung, T. I. Taylor, W. W. Havens: J. Chem. Phys. Vol. 48, p. 4912 (1968).
P. S. Leung, J. J. Rush, T. I. Taylor: J. Chem. Phys. Vol. 57, p. 175 (1972).
- 4) A. C. Zemach and R. J. Grauber: Phys. Rev. Vol. 101, p. 118 (1956).
- 5) 北林, 井上: 日本原子力学会 48 年炉物理炉工学分科会.