

圧力可変 ^1H NMR によるクメンの動的構造の解析

(京大院理¹) ○野田 泰斗¹・太田 翼¹・武田 和行¹

Dynamic structure of cumene studied by variable-pressure ^1H NMR (¹Graduate School of Science, Kyoto University) ○Yasuto Noda,¹ Tsubasa Ohta,¹ Kazuyuki Takeda¹

We analyze molecular dynamics in cumene under ultra-high pressure through ^1H NMR to gain insight into the glass-formation process. ^1H spectra and relaxation times of cumene, measured using an in-house probe capable of applying more than 2 GPa, revealed different rotational modes as varying the pressure across cumene's glass transition.

Keywords : Variable-pressure NMR; Dynamic structure; Cumene; Glass-forming liquid

ガラスのミクロスコピックな発現機構はいまだ明らかになっておらず、その謎を解明するための様々なアプローチが求められている。我々は、冷却ではなく加圧によりガラスを生成するアプローチからガラスの発現機構を解明することを目的に、2 GPa 超まで加圧できる超高圧 NMR プローブを開発し、ガラス形成液体であるクメンの ^1H NMR スペクトルと緩和時間を定温条件下で圧力を変化させながら測定し、ダイナミクスを考察した。

図(a)にクメンの ^1H NMR スペクトルの圧力依存性を示す。2.26 GPa から圧力を下げるにつれ徐々に線幅が細くなり、1.13 GPa で幅広化し 2.26 GPa と同様の線形となった。さらに圧力を 0.84 GPa まで下げると広幅の共鳴線とともに溶液 NMR の化学シフトに対応する細い2本のピークが現れた。このスペクトル変化は、2.26 GPa まで加圧されガラス状態となったクメンが減圧にともない過圧縮液体に変化し、1.13 GPa で結晶化し 0.84 GPa では固液共存状態になったためと考えられる。

図(b)に緩和時間の圧力変化を示す。過圧縮液体～ガラス領域では、減圧とともに $T_{1\rho}$ は滑らかに減少し、 T_2 は増大した。ガラス状態では並進運動が凍結していることを考えると、分子の回転運動が速くなりその相関時間が 10 μs のオーダーに近づいていることを示唆している。一方、この領域では T_1 は変化せず、その値は大気圧で得られた値より 1 桁程度小さかった。ここから、セグメント運動は凍結せず存在していると考えられる。また、1.4 GPa 付近での急激な $T_{1\rho}$ の上昇と T_2 の降下は分子全体の回転速度の低下を示しており、過圧縮液体から結晶への転移を裏付けている。

