

Title	COUPLED ROTATIONAL BEHAVIØR OF METHYL GROUPS IN SOME MOLECULAR SOLIDS AS STUDIED BY THE PROTON N, M, R, METHOD
Author(s)	Takeda, Sadamu
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/27706
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	たけ 武	だ 田	さだむ 定
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	5 5 8 8	号
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	分子性結晶におけるメチル基回転の陽子磁気共鳴法による 研究		
論文審査委員	(主査) 教授	千原 秀昭	
	教授	京極 好正	教授 桑田 敬治

論 文 内 容 の 要 旨

固体中でのメチル基の回転運動は、古典的には熱励起によってその束縛ポテンシャルの山をとり越える再配向運動としてとらえられる。このような熱励起が十分に小さな低温領域では、ポテンシャルの壁をすりぬけるトンネル回転が、メチル回転の主たるメカニズムとなることがある。トンネル周波数（メチル基の torsional level のトンネル効果による分裂の大きさ）は、この量子的回転を特徴づける一つの物理量である。この値、及びその温度変化を直接的に観測することは、固体中におけるメチル基回転の様子、及びその温度変化を理解する有力な手掛りとなる。一方、いくつかのメチル基がごく接近している場合、古典的にはこれらのメチル基はギヤーのようにかみ合って回転する（“geared rotation”）と考えられる。このようなメチル基間の coupling はトンネル回転においても重要な役割をはたすと期待される。

本研究の目的は、数種の分子性結晶におけるメチル基のこのような回転的描像を調べることにある。ここでは trichloromethylsilane, 1, 2, 4, 5-tetramethylbenzene (durene), tetramethylpyrazine, tetramethylsilane, hexamethylbenzene をとりあげ、これらの結晶相でのメチル基のトンネル周波数（スペクトル）、及びその温度変化を陽子磁気共鳴法（NMR 磁場循環法, 等）を用い直接的に求めた。また trichloromethylsilane, tetramethylpyrazine, tetramethylsilane については、スピン格子緩和時間、吸収線形の温度変化の測定も行なった。また、二つの隣接したメチル基の“geared rotation”が、スピン格子緩和時間におよぼす効果を、古典的な取り扱いにより求めた。主要な結果を以下に示す。

一分子中に隣接した二個のメチル基をもつ durene, tetramethylpyrazine では、ともに三種類の

トンネル分裂が観測される。これらの物質には結晶学的に非等価なメチル基は二個しかなく、三種類のトンネル分裂が観測されることは、隣接した二個のメチル基が独立でなく、両者間の coupling 効果により、これらのメチル基のトンネル回転は coupled tunneling となっていることを示唆する。分子中に四個の隣接したメチル基をもつ tetramethylsilane の γ 相では二種類のトンネル分裂が観測され、 β 相はもつと複雑なトンネルスペクトルを示す。六個のメチル基をもつ hexamethylbenzene では二種類のトンネル分裂が観測され、両者の周波数の温度変化は互に大きく異なる。このような結果も、これらの分子中の隣接したメチル間の coupling がトンネル回転において重要であることを示す。固体中でのメチル基のトンネル回転におけるメチル基同志の coupling 効果の重要性を、本研究ではじめて実験的に示した。

観測されたトンネル周波数は温度上昇とともに減少する。このような現象は、温度上昇とともにメチル基の高次の torsional levels の population が増大してゆき、ポテンシャルの山をとび越える頻度が増大してゆくことに対応している。つまり温度上昇とともに、メチル基の回転のメカニズムは、トンネル回転に加えてポテンシャルの山をとび越えるメカニズムがしだいに主要となる。本研究でとりあげた物質では、このメカニズムの変化はスピン格子緩和の挙動の温度変化にも現われる。また、磁化の回復の挙動 (nonexponentiality) は、symmetry restricted spin diffusion theory により理解される。

論文の審査結果の要旨

武田君の論文は分子の外縁にメチル基をもつ分子性結晶におけるメチル基の回転運動を主として陽子磁気緩和の実験的手法によって研究し、メチル基の回転は低温ではトンネル効果によること、温度上昇とともにポテンシャル障壁を越えるジャンプが重要な機構となることを示したものである。研究対象物質としてはトリクロロメチラン、デュレン、テトラメチルピラジン、テトラメチルシラン、ヘキサメチルベンゼンを選んだが、これらはそれぞれメチル基が単独のもの、2個隣接したもの、2個、4個、6個隣接して並んだ物質である。陽子のスピン-格子緩和時間の周波数変化および温度変化を直接測定または磁場循環法によって求めた。また吸収線形の観測を行った。トンネル効果による振動準位の分裂を直接的に決定した結果、この分裂周波数がトリクロロメチランでは2種、デュレンでは3種、テトラメチルピラジンでは3種、テトラメチルシランでは2種、ヘキサメチルベンゼンでは2種観測された。このことは隣接したメチル基間にカップリングが存在し、たとえばヘキサメチルベンゼンでの6個のメチル基は互いに独立に回転しているのではなく、6個のメチル基の運動が互いに他に影響し、そのため複雑なトンネル準位構造をとっていることを示している。この分裂周波数の温度変化の測定から、温度上昇とともに周波数が減少してある温度で0となり、それより高温側で、通常のスピン-格子緩和の古典論が適用できる挙動に移ることがわかった。束縛ポテンシャルの大きさとトンネル周波数との間には妥当な大小関係が存在する。

以上の結果は分子性結晶におけるメチル基の回転が単独回転でなくカップリングが存在することを実験的にはじめて系統的に明確化したものであって、理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。