



Title	シラン，塩化メチルおよびエタノールの核磁気緩和固体中での分子再配向の研究
Author(s)	江口， 太郎
Citation	大阪大学，1977，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32100
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	江 口 太 郎
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 0 0 7 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 6 月 15 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	シラン、塩化メチルおよびエタノールの核磁気緩和固体 中での分子再配向の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 千原 秀昭 (副査) 教 授 関 集三 助教授 中村 亘男 助教授 桐山 秀子

論 文 内 容 の 要 旨

まず、核磁気緩和の基礎理論と緩和時間測定により得られる分子運動の情報について、第 1 章で概観した。スピン-格子緩和時間(T_1)の測定法については、第 2 章で述べた。同時に、25.75 MHz用のパルス NMR 装置、凝縮気体用 NMR クライオスタット並びにその周辺装置について、詳しく記述した。本研究を通して、この新しいクライオスタットは、低温領域、特に液体窒素温度以下での非常に長い T_1 の測定に際し、充分の性能を持つことが分った。

シラン(SiH_4)については、共鳴周波数約 30 MHz での吸収線形と、25.75 MHz での T_1 を、6.7 K から 124 K まで測定した (第 3 章)。 T_1 は、相 II において二つの極小を持ち、低温側は 15 K に極小値 29 s、高温側は 46.5 K に 21 ms の極小値を持っている。ほとんど等方的に近い分子の再配向運動が、46.5 K の T_1 極小を担っている。この運動モードの活性化エネルギー (E) と頻度因子 (τ_0^0) は、各々 5.32 kJ mol^{-1} と $4.07 \times 10^{-15} \text{ s}$ であった。15 K の T_1 極小は、古典的な T_1 の理論 (BPP 理論) では説明できず、分子の振動準位の結晶場による分裂、所謂トンネル効果によるスピン-格子緩和機構を考慮すると、定性的に説明できる。相 I の緩和を担っている運動モードは、分子の自己拡散である。 T_1 の実測値と線幅の変化から、 $E = 13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\tau_0^0 = 8.0 \times 10^{-17} \text{ s}$ の値を得た。

塩化メチル (CH_3Cl) については、10 MHz で、7.2 K から 159 K までの T_1 の温度変化を測った (第 4 章)。 T_1 は、52.5 K に 10.4 ms の T_1 極小を持っている。この T_1 極小は、 CH_3 基の C-C 軸回りの再配向によるものである ($E = 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)。 T_1 極小の実測値は、BPP 理論による計算値 5.87 ms よりも長い値となっている。この長い T_1 極小は、双極子相互作用の交叉相関のみでなく、双極子ハミルトニアン の CH_3 基のねじれ振動による平均化の効果を考慮すると、説明できる。また第 4 章では、メチル基の再

配向に関する一つの経験式を見出した。それは、活性化エネルギーと T_1 極小の温度との関係で、種々の物質のメチル基について、良い直線性が得られた。メチル基再配向の頻度因子が、物質に依らない一定値、 $\tau_0^0 = 3.4 \times 10^{-13} \text{s}$ 、を持つということの別の表現になっている。25K以下の T_1 は、数百秒～数ナノ秒の長い値を持ち、その温度依存性も小さい。この異常な T_1 の振舞を、既存の理論で理解するのは、困難であった。

第5章では、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) と $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ の異なる多形状態における、 ^1H および ^2D の緩和時間 T_1 (10MHz) と線形 (11.4MHz) の測定結果について議論した。二つのガラス状態における、固定格子での二次モーメント M_2 の見かけの値は、安定結晶 I ($28 \pm 1 \text{ G}^2$) のそれと比べると、 8 G^2 も小さな値が得られた。また、結晶 II は、柔粘性結晶であるにもかかわらず、融点直下ですから 8 G^2 というかなり大きい M_2 の値を持つことが分った。D置換による陽子共鳴の T_1 への影響は、10%以下であった。安定な結晶 I の T_1 は、146 Kに 8.9msの T_1 極小を持っている。この T_1 極小と、実測の M_2 の減少 (約 14 G^2) は、 CH_3 基の再配向に依るものである ($E=12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)。結晶 II およびガラス性結晶 II 領域での線形の尖鋭化は、分子全体の再配向が担っていると思われる。ただしこの場合、 CH_3 基の再配向は、すでに 10^8 Hz よりずっと速くなっていると仮定した。同様の運動モードは、過冷却液体中のスピン緩和 ($T_{1\text{min}}=11.5 \text{ ms}; 128 \text{ K}$) をも、主として支配していると考えられる。 T_1 の振舞に関して最も重要な点は、幅広く浅い T_1 極小が、ガラス性結晶 II (67ms:83K) とガラス性液体 (100 ms:80K) の両者に見られることである。両者の M_2 が、結晶 I より 8 G^2 小さいことを考え合わせると、このガラス状態での T_1 は、 CH_3 基のトンネル効果が関与した緩和機構によると考えられる。エタノールのガラス状態においては、 CH_3 基の特殊な性質の為に、ガラス状態に固有な運動モードが、隠されてしまうものと思われる。

論文の審査結果の要旨

江口太郎君の論文はシラン (SiH_4)、塩化メチル (CH_3Cl)、エタノール ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$) の3種の互いに密接に関連した物質でありながら、物性の非常に異なる物質をとりあげ、それらの結晶状態およびガラス状態におけるメチル基の再配向運動を核磁気緩和の温度変化の測定によって研究した結果に関するものである。シランおよび塩化メチルは常温では気体であるため、特殊なクライオスタットを設計・製作して使用した。シランにおいては15Kにスピン格子緩和時間の極小があり、これは T_d 対称場の中での分子の再配向のトンネル効果によるものと結論された。古典的な再配向運動による T_1 極小は、これとはべつに46.5Kに見出された。柔粘性結晶相においては分子の拡散が緩和をになっており、融点直下においてかろうじて T_1 極小が観測された。塩化メチルにおいては分子軸の再配向による緩和モードのみが観測され、トンネル効果による極小は見えていない、どのような条件下でトンネル回転が起こるのかについて分子間ポテンシャルの形と強さとの関連での吟味を行った。

エタノールはメチル基の再配向によるトンネル効果に基づく T_1 極小が、2種のガラス状態で認められた。熱的研究の結果と対比するときガラス状態の本性について二三の重要な特質を把握することが

できた。

メチル基が再配向することが T_1 の主要な機構であるとき、古典的回転による T_1 極小を生ずる温度 T と活性化エネルギー V との間により直線関係が認められ、この経験則の意味について論じた、この関係式は複雑な T_1 曲線を正しく解釈するために応用の可能性が大きいものである。

以上述べたように、本研究は固相内における分子および基の再配向について一般性のある有用な結論を導いたものであって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。