

Title	核磁気共鳴法による結晶中の分子回転の研究
Author(s)	山本, 泰生
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/32650
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

氏名・(本籍)	山本泰生
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4845 号
学位授与の日付	昭和 55 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	核磁気共鳴法による結晶中の分子回転の研究
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 (副査) 教授 菅 宏 教授 桑田 敬治

論文内容の要旨

[序] 結晶中の慣性モーメントの小さい基や分子は再配向またはトンネル回転する。これらの回転運動は結晶場の対称性と強さを反映するので、その研究は分子間力を解明する上で重要な意義を持つ。しかし、対称性の低い結晶場中の分子の再配向を記述する方法は確立されていない。また、トンネル回転の実験的研究は最近開始されたに過ぎない。

[目的・方法] 結晶中の分子回転の特徴および分子回転の温度変化と相転移との関連を明確にすること、を目的とした。この目的の達成のために、分子回転のモデルを設定し、且つ、核磁気共鳴吸収線形および核スピン—格子緩和時間 (T_1) の温度変化を測定し、モデルによる予測と実験結果とを比較検討した。実験に用いた物質は次の 6 種である。

- (1) $\text{NH}_4\text{H}(\text{CICH}_2\text{COO})_2$, $\langle\text{AHCA}\rangle$, (2) $\text{ND}_4\text{D}(\text{CICH}_2\text{COO})_2$, $\langle\text{DADCA}\rangle$,
 (3) $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$, $\langle\text{ASe}\rangle$, (4) $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\langle\text{NaASD}\rangle$,
 (5) $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\langle\text{NaASeD}\rangle$, (6) CH_3I , $\langle\text{MI}\rangle$.

[NH_4^+ イオンの異方的再配向と陽子緩和]

NH_4^+ の配向を T_d 群の本義回転操作を素過程とするマルコフ過程として扱い、 T_d の部分群対称を持つ結晶場に置かれた NH_4^+ の再配向を系統的に調べることにより、この再配向が A, E, T 対称種の基準モードに分かれることを示した。この再配向に伴う NH_4^+ イオン内陽子間双極子相互作用の変調が緩和機構になる場合について、 T_1 の解析的表式を導出した。緩和速度は再配向の E モードと 3 つの T モードからの寄与の重ね合せとして記述できる。再配向の素過程に対してアレニウス型の温度変化を仮定し、 T_1 の温度変化を A, B, C, D 型に分類した。その際、異方的再配向による T_1 の極小は高々 2 つ現

れることを示した。

[実験結果と結論] (1) 〈AHCA〉: T_1 の温度変化は NH_4^+ の再配向による1つの極小を示す(A型, $E_a=10.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。吸収線形には NH_4^+ のトンネル回転による構造が現れ, 且つ温度変化する。(23 Kで15.3kHz, 60Kで17.4kHz)。この変化は相転移と関連する。(2) 〈DADCA〉: 重水素核共鳴の T_1 は〈AHCA〉の場合と同様の温度変化を示した。吸収線巾は T_c 以下で秩序度の自乗に比例して増大する。(3) 〈ASe〉: 両側で勾配の異なる1つの T_1 極小を観測し, 2種類の NH_4^+ に対し $E_a=19.2$ および $19.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ として解釈した。(4) 〈NaASD〉: T_1 の温度変化はB型である。(5) 〈NaASeD〉: 高温相で観測した T_1 極小は $\beta\text{-H}_2\text{O}$ の 180° flipに, 低温相の3つの極小は2種類の NH_4^+ の再配向に帰属できる。 E_a の温度変化を示唆した。トンネル回転は17と68kHzである。(6) 〈MI〉: T_1 と吸収線形の測定結果より, この結果の CH_3 基は低温のトンネル回転から高温の再配向へ描像を変えると結論した。

論文の審査結果の要旨

山本泰生君の論文は, 結晶中におけるアンモニウムイオン NH_4^+ , ND_4^+ およびメチル基 CH_3 の再配向運動の核磁気緩和による研究に関するものである。 $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$, $\text{ND}_4\text{D}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$, $\text{NaNH}_4\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CH_3I のうち第4の物質を除き, 広い温度領域に亘って核磁気緩和時間 T_1 の測定を行い, その結果およびO'Reillyによって報告されている第4の物質の T_1 データを統一的に解釈することを試みた。 NH_4^+ イオンがその平衡配向の間をジャンプすることによる磁気双極子相互作用のゆらぎにもとづくスピン格子緩和を確率論的過程として取扱い, 占有確率が満足すべき基礎方程式を固有値問題として解くことによって, 配向ジャンプ運動の「基準モード」を見出した。4個のプロトンの席におけるポテンシャルエネルギーが異なる場合, 再配向のポテンシャル障壁の高さが方向によって異なる場合, 観測される運動はこれらの基準モードの重ね合せとして記述されることを示した。この解析法によって, 上記すべての物質の T_1 挙動が広い温度はんいに亘って精度よく再現することができ, ポテンシャル障壁の高さの異方性を導くことができた。

同君の研究は従来, 複数の T_1 極小を説明するに当って, 単なる想像から緩和機構を論じていた不備を解消し, 一義的な解釈と信頼できるポテンシャル障壁の高さ, 各基準モードに対する相関時間を与える方法を与えるものであって, 結晶内イオンや分子の再配向による核磁気緩和はこれによってつくられるもので, 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。