

Title	超電導量子干渉計 (SQUID) を用いた核磁気共鳴による低温におけるグリセロールのガラス状態の研究
Author(s)	赤木, 与志郎
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33933">https://hdl.handle.net/11094/33933</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## 【 1 】

氏名・(本籍)	あかきよしろう 赤木与志郎
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 6175 号
学位授与の日付	昭和 58 年 9 月 28 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	超電導量子干渉計(SQUID)を用いた核磁気共鳴による低温におけるグリセロールのガラス状態の研究
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 (副査) 教授 桑田 敬治 教授 京極 好正 助教授 中村 巨男

## 論 文 内 容 の 要 旨

ガラス状態は結晶状態と異り熱力学的には非平衡状態として特徴づけられるが、構造的には結晶と比べて乱れた原子配置が凍結した状態と言える。ガラス状態に於ける分子あるいは原子の運動については古くから熱、誘電率、磁気共鳴その他の手段で研究がなされてきたが、液体ヘリウム温度領域での熱容量にはデバイ則からの大きなずれ(一次項の存在)が見られるなど、結晶状態とは異なる、ガラス状態に固有の分子・原子の運動の可能性が示唆されてきた。それらの中でもこの様な低温に於けるガラス状態の性質は原子の量子力学的トンネル効果に基因するという考え方でほぼ説明できることが分ってきたが、これまでの実験的及び理論的研究はほとんどが無機物のガラス状態に限られておりトンネル運動に関するものの実態はまだ把握されてはいない。

有機ガラスは無機ガラスと異りガラスの構造を分子単位で考える事ができるという利点をもっており、量子力学的運動の実体を探るにはよい例であると思われるが特に低温に於ける構造や物性の研究例はほとんどない。本論文では熱異常が明瞭に捉えられている、有機ガラスの代表的物質であるグリセロールをとりあげた。

ガラス状態での分子運動を研究するためには巾広い周波数領域での核磁気共鳴(NMR)が最適である。しかし低周波領域でのNMRは従来のNMR法では不可能であるため新たに超電導量子干渉計(SQUID)を用いたSQUID NMR装置を開発した。これは240 kHz~1.6 MHzの周波数域、3.5~7 Kの温度域で動作し、周波数が500 kHzの時プロトン数が $3 \times 10^{19}$ 個であれば信号検出が可能である。(4.2 K, グリセロールのプロトンに対して)

この新しい装置と従来のNMRを併用して広い周波数域・温度域でグリセロールのプロトンスピン・

格子緩和時間 $T_1$ を測定した。 $T_1$ は 240 kHz から 21 MHz の間で周波数に比例することが明らかとなったがこの結果はグリセロールの水酸基の古典的再配向モデルだけでは説明できず量子力学的な分子運動モデルによる説明を試みた。

このモデルは構造の乱れというガラス特有の局所構造の中で他に比べて動き易い原子（例えば水酸基プロトン）が安定な 2 つの位置の間を量子力学的トンネル効果で動くというものである。さらに、この様な原子の感じるポテンシャルの深さに分布が存在するとすると実験事実をよく説明することが分った。この結果からポテンシャルの深さの分布の最大値として  $3 \pm 1$  K という値を得た。この値は熱容量で特異な振舞が見られる温度 2.5 K によく対応している。

今回の研究では有機ガラスでも無機ガラスと同様な、結晶とは異なる低温での性質が見られることを示し、これが量子力学的な原子の運動によってよく説明されることを明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

赤木与志郎君の論文は超電導量子干渉計素子 (SQUID) の高感度を利用して低温、低周波での核磁気共鳴を可能とする装置を作製し、これによってガラス状態にあるグリセロール固体における磁気緩和分子運動を研究したものである。ガラス状態では近距離規則性は保たれているが長距離規則性が失われ、分子運動エネルギーの欠乏のために長距離規則性が実験時間内に回復ないし実現できなくなっている状態である。

長距離規則が存在する結晶の場合、緩和が主として磁気双極子相互作用のゆらぎで支配される分子運動に対しては単一の相関時間で説明される。このとき緩和時間は周波数の 2 乗に比例するのに対し、グリセロールのガラスでは  $1.07 \pm 0.02$  乗に比例していることがわかった。これは SQUID で達成できる低い周波数の高周波磁場まで成立している。このことは、運動の相関時間に幅広い分布があることを示している。緩和時間は低温では温度依存性が弱く、みかけの活性化エネルギーは僅か 80 J/mol である。このような実験結果はガラス状態における分子運動が古典的な活性化過程ではなく、量子論的トンネル効果であるとし、しかもその相関時間に幅広い分布をもっているとして説明できることを示している。これはガラス状態グリセロールにおいてはヒドロキシル基のプロトンのトンネル運動によると考えるのが妥当である。これがガラス状態において大振幅の分子運動が凍結してもなお生き残っている運動であることがわかる。

以上のように本論文は高感度の SQUID を利用した NMR によって一般に凍結した状態にあるとされるガラス状態においてもトンネル運動が残ることを示したもので、理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認める。