

Tunneling rotation of methyl group and the spin-lattice relaxations of the proton NMR in acetamide and thioacetamide

著者	Watanabe Satoru
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 347, 1986. 3. 25
発行年	1986
URL	http://hdl.handle.net/2241/4848

氏名(本籍)	わたなべ	なべ	きとる	悟(神奈川県)
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	博	甲	第	347号
学位授与年月日	昭和61年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
審査研究科	物理学研究科			
学位論文題目	Tunneling Rotation of Methyl Group and the Spin-Lattice Relaxations of the Proton NMR in Acetamide and Thioacetamide (アセトアミド及びチオアセトアミドにおけるメチル基のトンネル回転とプロトンNMRのスピン格子緩和)			
主査	筑波大学教授	理学博士	阿部	聖仁
副査	筑波大学教授	理学博士	沢田	克郎
副査	筑波大学教授	理学博士	長沢	博
副査	筑波大学教授	理学博士	樽原	良正

論文の要旨

分子内にメチル基を含む固体結晶について陽子(^1H)の核磁気共鳴(NMR)線の線幅とスピン格子緩和時間の温度依存性を測定するとメチル基の動的な振舞に関する知見が得られる。複数のメチル基を持つ化合物について行われた研究報告によると、メチル基は3回対称性を持つ束縛ポテンシャルの場で量子力学的回転をしていると結論されている。然し、束縛ポテンシャルが大きく、解析が簡単な場合を除くとまだ詳細な研究は知られていない。

本論文は、1)すべての分子が結晶学的に等価な菱面体相のアセトアミド、2)分子構造が少し異なる2ケの分子による2量体構造をもつ斜方相アセトアミド、及び3)結晶学的に非等価な2ケの分子をもつチオアセトアミド、について ^1H NMR線の線幅及びスピン格子緩和時間の温度依存性を測定し、メチル基の動的振舞に対する解明について述べたものである。

研究成果に3つの展開が見られる。第一の展開では、温度10K、77.4K及び294Kで共鳴線の線幅を測定し、どの化合物についても10Kで既にメチル基の回転による線幅の尖鋭化が生じている事を示した。第二の展開では、周波数25MHzと11.4MHz、温度範囲4Kから200Kでスピン格子緩和時間の温度依存性を測定し、3種類の化合物のいずれも2点以上で緩和率が極大になり、1つの極大点は殆ど周波数依存性を示さない事を明らかにした。この様な温度依存性は、メチル基を古典的な回転子と

考えると説明できない。この為、静磁場中に置かれたメチル基のエネルギー準位は、3回対称性を持つ束縛ポテンシャルの場にある量子力学的回転子のハミルトニアンと陽子のゼーマン相互作用ハミルトニアンとを一体とした体系で記述できるとした。この系のエネルギー緩和は、格子振動によるフォノンと回転子との相互作用及び核磁気双極子相互作用との相乗効果により誘起される。従って、 ^1H NMR線の緩和率を与える遷移確率に量子力学的回転子のエネルギー準位間のエネルギー差と、陽子のゼーマン準位間のエネルギー差の2つの因子が含まれる。即ち、化合物による緩和率の温度依存性の差はメチル基の量子力学的回転に対する束縛ポテンシャルの差を考慮すると説明できる事を明らかにした。第三の展開では、陽子の核スピン系の緩和過程を表す ^1H NMR線の緩和曲線について、化合物及び温度領域による緩和曲線の質的な差は、回転対称性の違いにより生ずる量子力学的回転子の2つの異なった状態が陽子のゼーマン系の緩和に及ぼす影響を考慮すると説明できる事を示した。

以上の様に、アセトアミド、チオアセトアミドの低温領域における陽子の核磁気共鳴線の温度依存性は、メチル基を3回対称性を持つ束縛ポテンシャルの場に置かれた量子力学的回転子と考えて説明する必要がある事が示された。

審 査 の 要 旨

著者は分子内に1つのメチル基を持ち、すべての分子が結晶学的に等価な菱面体相アセトアミドについて ^1H NMR線の線幅とスピン格子緩和時間の温度依存性を測定し、メチル基の動的振舞に対する知見を得、この解明に対する手がかりをつかんだ。この論文では、菱面体相アセトアミドと同質異相の斜方相アセトアミド、及びチオアセトアミドについても同様の測定を行い、結晶構造がメチル基の回転に対する束縛ポテンシャルに及ぼす影響について詳しく調べられている。

著者が ^1H NMR線の温度依存性の測定から、メチル基の結晶中における動的な振舞は3回対称性を持つ束縛ポテンシャルの場に置かれた量子力学的回転子として記述できる事を指摘する迄に行った一連の研究成果が固体物理学の分野に与える寄与は大きく、高い評価ができる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格があるものと認める。