

氏 名	寺 尾 武 彦 てら お たけ ひこ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 292 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	固体 KH_2PO_4 における化学シフトの測定
論文調査委員	(主 査) 教授 端 恒夫 教授 富田和久 教授 松原武生 教授 浅井健次郎

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の主論文は固体における化学シフトの測定に関する新しい方法を考案し、それによって KH_2PO_4 中の P^{31} , 及び H^1 , CaF_2 中の F^{19} の化学シフトを測定したものである。

方法の概要は次の如くである。即ち、まず静磁場 H 中で熱平衡状態にあるスピン系に、スピン系を飽和させるに充分な強さの高周波回転磁場 H_1 (周波数 ω) を急激に加え、回転系平衡状態が達成されるまで持続させる。次に H_1 の強さを断熱的に増加させた後急激にゼロにし free decay 信号を観測する。回転系熱平衡が達成された状態では磁化は回転系における有効磁場 H_e の方向に生じているが、その向きは静磁場 H が、周波数 ω に対する共鳴磁場 H_0 に比べて高い場合は平行、低い場合は反平行である。共鳴点 $H=H_0$ では磁化は消失する。 H_1 を断熱的に増加させ、その強さを $|H_0-H|$ に比べて充分大きくした場合には H_1 と磁化の向きについて上と同様の関係が成立する。従って free decay 信号を位相検波しその振幅を H に対してプロットし零点を求めれば共鳴磁場が求まり、化学シフトを決定することが出来る。詳細な理論的基礎づけは、回転系スピン温度の概念を用いてなされ、単一スピン温度が実現する場合には、共鳴線に寄与する化学シフトテンソルが単一ならばそれ自体を、複数の場合はその平均を決定出来ることが示されている。

実験は 10 MHz 帯で行なわれている。装置の主要部は干渉性パルス発生器、受信器、タイミング回路、電磁石及び安定装置であるが、比較的長いパルスを用いること、又精密測定を行なうことのために種々の工夫がなされている。特にパルス直後の free decay を観測する際に生ずる誤差を少なくし、信号の $\frac{S}{N}$ を改善するため非線形 damping 回路を考案し付加している。又 180° パルスを利用して初期条件を変化させ、系統的誤差を除くことを試みている。

申請者は、まず CaF_2 単結晶中の F^{19} について常温における測定を行なっている。得られた化学シフトは等方的で C_6F_6 を標準として $-55.6 \pm 0.5 \text{ ppm}$ であり、数値としてはすでに coherent averaging 法によって得られたものと一致するが、精度は従来のものより高い。ついで KH_2PO_4 単結晶中の P^{31} 及び

H^1 について測定を行ない何れの核に対しても化学シフトを異方性まで含めて測定することに成功している。シフトの測定値は $\sigma = \sigma_{11} \cos^2 \theta + \sigma_1 \sin^2 \theta$ の曲線によく適合する。 θ は結晶の C 軸と静磁場のなす角である。 P^{31} については 77 °K (強誘電相) で 85% H_3PO_4 を標準にして $\sigma_{11} = -1.1$ ppm, $\sigma_1 = -16.5$ ppm, 等方平均値 -11.2 ppm の値を得ている。シフトの値は通常 P^{31} に対して得られているものより小さく, P 核が結晶中で酸素によって囲まれた正四面体の中心付近に位置していることを反映している。又異方性は自発分極発生の原因と考えられる P 核の中心からの僅かのずれにもとづくものとして理解される。 H^1 については 300 °K (常誘電相) で測定を行ない, C_6H_{12} を標準として $\sigma_{11} = -25.6$ ppm, $\sigma_1 = -8.3$ ppm, 等方平均値 -14.1 ppm の値を得ている。測定精度は 0.4 ppm である。等方平均値は通常の液体に比し著しく常磁性側にシフトして居り, 又異方性は H^1 としては異常に大きい。 KH_2PO_4 中には 4 個の等価でない H^1 があるが, 何れも酸素と水素結合で結ばれて居り, 上の結果は, これらの水素結合の効果として理解される。

参考論文は何れも回転系二重共鳴による KH_2PO_4 中の K^{39} , K^{41} の核磁気共鳴に関する研究で, 常誘電相, 強誘電相について電気四重極結合テンソルが決定され, 又 domain による効果が検出されている。更に電気四重極結合定数について転移点近傍の温度変化が詳細にしらべられている。

論文審査の結果の要旨

化学シフトの測定は液体状態の物質については極めて広範囲に行なわれ, 物質の電子構造解明に重要な寄与をなしている。液体に於ては, その内部運動のため核磁気共鳴線の巾は著しく尖鋭化され, 化学シフトの測定は容易である。しかし固体に於ては一般に共鳴線巾を尖鋭化するような機構が存在しないため, 化学シフトは通常線巾におおいかくされ測定は困難である。特殊な方法によって固体における化学シフトを測定する試みが1960年頃よりなされているが, 最近 coherent averaging 法の開発によって著しい進歩が見られ, 同時に固体における化学シフトに関する理論的関心が高まりつつある。しかし coherent averaging 法に於ても, その原理が要求する理想化された実験条件を実現することは不可能であり, 又操作が複雑で調整が困難で安定性が悪いという難点があり, 固体における化学シフト測定の困難は解消されたとは言えず, 現在までに得られている実験結果も数少ない。

申請者の主論文における研究は, 従来の方法と異なった発想にもとづいて固体における化学シフトを測定する新しい方法を考案し, KH_2PO_4 について測定を行なったものである。申請者の方法は回転系におけるスピン温度の概念にもとづくスピンドイナミックスを巧みに利用して, 核磁気共鳴線の一次能率を零点法によって精密に決定するもので, 実験法としての特徴は, coherent averaging 法に比して実行上の技術的困難が少なく, 安定でより高い精度の測定が可能であるということである。ただし共鳴線に寄与している化学シフトが単一でない場合は測定値は平均を与えるため結果の解釈に注意を払う必要がある。申請者は実験技術上の二三の工夫を加えた後, KH_2PO_4 単結晶について実験を行ない P^{31} 及び H^1 についてその化学シフトを異方性まで含めて精密に測定することに成功している。これは従来の方法では得られなかった成果であり, 申請者の方法の有効性を端的に示すものである。又 KH_2PO_4 は典型的な強誘電体の一つであるが, この実験結果は強誘電体の自発分極発生機構の解明に資する新たなデータをつけ加えた

ものと言える。申請者は装置的な制約のため、化学シフトの測定には不利な低周波数（10 MHz）で実験を行なっているが、それにも拘らず従来の方法より高い精度の測定結果を得ている。50 MHz 程度以上で実験を行なうならば 0.01 ppm 以上の高精度で測定を行なうことは困難ではなく、多くの固体試料について特色ある知見が得られることが期待される。

要するに申請者の主論文における研究は固体における化学シフトの測定に新しい分野を開拓し、 KH_2PO_4 について貴重な実験データを得たもので、磁気共鳴を中心として物性研究の発展に貢献する所が大きい。参考論文は何れも回転系二重共鳴を用いて KH_2PO_4 中の K^{39} , K^{41} の核磁気共鳴を強誘電相、常誘電相にわたって詳しくしらべたすぐれた研究である。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。