

【 3 】

氏 名 (本 籍)	まつ 浦	はじめ 元 (茨城県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士	
学 位 記 番 号	博 甲 第 201 号	
学 位 授 与 年 月 日	昭和58年 7 月 31 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	物理学専攻
学 位 論 文 題 目	CHARGE TRANSFER EFFECT ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF ^{14}N NQR LINES OF SYMMETRIC HYDRAZINE DERIVATIVES AND RELATED COMPOUNDS. (対称型ヒドラジン誘導 体とその関連化合物の ^{14}N NQR線の温度依存性に対する電荷移動効果)	
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 澤 田 克 郎
副 査	筑波大学教授	理学博士 長 澤 博
副 査	筑波大学教授	理学博士 島 内 輝

論 文 の 要 旨

分子内にCO基を含み、平面型分子構造をもつ窒素化合物では、 π 結合や水素結合の存在が窒素核をとりまく窒素の原子価電子の局在性に大きな寄与を与える事が知られている。然し、このような寄与に対する温度依存性の研究はまだ知られていない。

本論文は分子内にCO基を含み、平面型分子構造を持つ、 $1.2(\text{HCOHN}-)_2$ 、無水 $1.2(\text{CH}_3\text{COHN}-)_2$ 、 HCONH_2 、 CH_3CONH_2 (菱面体晶系)、 CH_3CONH_2 (斜方晶系) 及び関連化合物として CH_3CSNH_2 及び $1.2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{N}-)_2$ の 7 種の窒素化合物について、4.2 Kから約 400 K迄の温度範囲で窒素 ^{14}N の核四重極共鳴 (NQR) 線の共鳴周波数を測定し、窒素核の感じる電場勾配 (EFG) テンソルの温度依存性について解析を行い、分子運動、窒素の原子価電子の局在性、及び結晶構造相転移等の物性の解明について述べたものである。

研究成果に三つの展開がみられる。第一の展開では、ほぼ似た分子構造をもつ2つの対称型ヒドラジン誘導体、 $1.2(\text{HCOHN}-)_2$ と無水 $1.2(\text{CH}_3\text{COHN}-)_2$ について ^{14}N NQR線の温度依存性の比較研究を行なった結果、後者では温度が上るとEFGテンソルの主軸系3成分はいずれも減少するが、前者では主軸系Y成分が増加する今迄に報告例のない特異な温度依存性を示す事を明らかにした。NQRの温度依存性に関するBayer等の理論では、EFGテンソルは温度の減少関数で表わされる

ので、 $1.2(\text{HCOHN})_2$ について検出されたEFGテンソルの特異な温度依存性の解明に新しい理論が必要である事が指摘された。第2の展開では上記2種類の化合物それぞれの半分に相当する分子構造を持つアミド化合物について、 ^{14}N NQR線の温度依存性の測定が行なわれた。その結果、アミド化合物では、EFGテンソルの主軸系Z成分が温度とともに増加する事を明らかにした。これ等の窒素化合物では、いずれも分子平面内の窒素原子と隣接炭素原子との間に部分的二重結合があり、分子間には $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{S})$ 型の水素結合を持つ共通的な特徴がある。温度上昇に伴いこのような結合の強さが変化すると、分子内及び分子間電荷移動効果により窒素核のまわりの原子価電子の局在性の変化が誘起され、分子運動に伴うEFGの減少効果を打ち消す場合、EFGテンソル成分が温度と共に増加する事が説明できると示唆した。第3の展開では、 π 軌道電子のアクセプターであるベンゼン環2ヶをトランスの位置にもつ $1.2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{N})_2$ について ^{14}N NQR線の温度依存性の測定を行なった。然しこの化合物ではEFGの温度依存性に対する電荷移動効果は小さいと推論された。この結果はNQRによる $1.2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{N})_2$ の分子構造の解明により、窒素の孤立電子対は高い局在性をもつと考えられる事で説明できると指摘した。また、 $1.2(\text{HC}_6\text{H}_5\text{N})_2$ は115 K近傍で二次の結晶構造相転移を行なう事が初めて明らかにされている。

以上の様に平面構造をした分子内にCO基を含み、分子間に水素結合を持つ窒素化合物では ^{14}N のNQRの温度依存性の説明には既存の分子運動に基づくBayer等の理論に加えて、窒素の原子価電子の局在性の温度変化を誘起する電荷移動効果を考慮する必要がある事が示された。

審 査 の 要 旨

著者は、対称型ヒドラジン誘導体 $1.2(\text{HCOHN})_2$ について ^{14}N NQR線の温度依存性を観測し、電場勾配テンソルの主軸系Y成分が温度上昇に伴い増加するという特異な温度依存性を示す事を初めて見出した。

この論文では、 $1.2(\text{HCOHN})_2$ と関連する6種のヒドラジン誘導体及びアミド化合物について ^{14}N NQR線の温度依存性の測定を行ない、電場勾配テンソルの主軸系Y成分及びZ成分が、温度上昇に伴い正の温度依存性を示す特異な化合物が把握された。それぞれの化合物について分子構造、結晶構造の比較検討を行ない、平面構造をした分子内に存在する π 結合及び、分子間に存在する水素結合の強さが温度により変わり、そのため窒素核をとりまく窒素の原子価電子の局在性が温度依存性を示すと考える事で、電場勾配テンソルの特異な温度依存性が説明できると推論した。著者がNQR線の温度依存性に電荷移動効果を考慮する必要性がある事を指摘する迄に行な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、高い評価が期待できる。

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。