

Title	INCOMMENSURATE STRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS IN SOME $A_2MBr_4$ SALTS AS STUDIED BY BROMINE NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE
Author(s)	Nakayama, Hirokazu
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/24449">http://hdl.handle.net/11094/24449</a>
DOI	
rights	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

氏名・(本籍)	なか	やま	ひろ	かず
学位の種類	中	山	尋	量
学位記番号	理	学	博	士
学位授与の日付	第	6	7	8
学位授与の要件	号	4	号	
学位論文題目	昭和60年3月25日			
論文審査委員	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			
	臭素核四極共鳴による $A_2MBr_4$ 塩のインコメンシュレート構造および相転移に関する研究			
	(主査)			
	教授 千原 秀昭			
	(副査)			
	教授 菅 宏 教授 河合 七雄			
	助教授 中村 巨男			

### 論 文 内 容 の 要 旨

非整合(インコメンシュレート, IC)結晶相は,分子やイオンの配列の周期が結晶格子の周期構造に合わない構造をとる結晶相であり,従来の結晶の範囲の外に位置づけられる。このような特異な結晶相の構造を微視的な観点から明らかにし,また不整合相への相転移の機構を解明することは結晶の安定性や凝縮相における分子間またはイオン間の相互作用の本質に関する認識を深めることに寄与すると期待できる。本研究では, IC相を持つ $Cs_2HgBr_4$ ,  $Cs_2CdBr_4$  および室温ではこれらの物質と同形で相転移を示さない $Cs_2ZnBr_4$  および最近 IC相が予測されている $(CH_3NH_3)_2CdBr_4$  について, 臭素核四極共鳴法を用いて, IC相の構造および相転移の動的な過程を研究した。

実験の前準備として, 結晶性の良好な試料を合成するために, 1100 Kまでの温度領域で精密に温度制御できる電気炉を製作し, また臭素核四極共鳴周波数および緩和時間測定のため, 50~120 MHz で働らくパルスフーリエ変換NQR分光器を製作した。

$Cs_2HgBr_4$  および  $Cs_2CdBr_4$  においては, 室温相ではNQR共鳴線が3本観測されたが, IC相では最高周波数に相当する共鳴線が2本に分裂するのみで, 他の共鳴線は観測されなかった。これらの事実および共鳴線幅の温度依存性を, 現象論的取扱により解析するとともに, 今回初めての試みとして IC相の微視的構造に対するモデル計算の手法を開発し, この方法で高温相, IC相および低温インコメンシュレート相におけるNQRデータの解析を行なった。その結果, これらの結晶の IC相ではa軸方向に進む不整合平面波で $[MBr_4]^{2-}$ 四面体のa軸まわりの回転変位が変調された構造をとっていることが明らかになった。また線幅の測定から, 高温相でa軸まわりの回転振動が支配的である事, スピン格子緩和時間( $T_1$ )測定により低温C相においてもやはり異方性の大きな回転振動が緩和を支配してい

ることがわかった。 $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4$  については、 $T_1$  の測定結果から  $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$  の a 軸まわりの回転振動が励起されやすいことがわかった。

以上の結果からこれらの物質においては、イオン間に非常に異方性の大きな相互作用が働いており、特に相転移の有無を決定し、あるいは特定の結晶構造を安定化するための重要な因子であると推定できる。そこで上記の 3 物質と同形の種々の物質について、その結晶構造と相転移の関係を調べたところ、a 軸方向の格子定数が陰イオン半径の 3 倍以下のものだけが相転移を起こして低温相に移行できることがわかった。

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdBr}_4$  については I C 相を持つ可能性が指摘されていたが、今回の NQR および DTA の実験の結果 78 K から 400 K の間で相転移が存在しない事がわかった。この物質については 200 K 以上で再配向運動が励起されており、その活性化エネルギーは  $20 \pm 3$  kJ/mol である。

### 論文の審査結果の要旨

中山尋量君の論文は  $^{81}\text{Br}$  核の核四極共鳴および核四極緩和時間の測定により、 $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{ZnBr}_4$  結晶の構造、特に前 2 者のインコメンシュレート構造と相転移および分子運動を研究した結果に関するものである。通常の結晶における格子周期と一致しない原子配列を含むインコメンシュレート構造は近年注目され、その不整合の現象論が展開されているが、原子的機構についてはほとんど不明である。中山君は Cd、Hg の両化合物における臭素核共鳴を信号の微弱なインコメンシュレート相を含み全相について温度変化挙動の測定をすることができ、また緩和時間の温度変化をも測定した。その結果の解析から、このインコメンシュレート構造は  $[\text{MBr}_4]^{2-}$  イオンの配向が関与するものであることを推論し、このイオンの向きが基本格子の周期と一致しない変調を受けているというモデルによって、Br 核の位置における電場勾配の予想値を計算した。その結果は高温相およびインコメンシュレート相における実測値の傾向をよく再現し、この変調波が結晶の a 軸方向に走っていることを明らかにした。このことは緩和時間の測定から Zn 塩における  $\text{ZnBr}_4$  イオンの a 軸まわりの回転振動が特に大きいことが知られるので、それによっても支持される。他の多くの類似化合物についてのデータの比較検討から、アニオンの半径と a 軸の長さとの比が 0.35 より大きい場合には相転移が起こるが、それ以下では相転移を生じないことを見出した。

中山君の論文は  $\text{A}_2\text{BX}_4$  型インコメンシュレート構造における不整合の発生および挙動についての原子的挙動の統一的理解のための重要な前進を与えたもので、理学博士の学位論文として十分な価値があると認められる。