The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	核四極共鳴吸収法による二，三の結晶における分子運動と化学結合の研究
Author(s)	中村，亘男
Citation	大阪大学，1966，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29269
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【19】

氏名・(本籍)	中村亘男（なかむらのぶお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1019 号
学位授与の日付	昭和41年9月12日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**核四極共鳴吸収法による二，三の結晶における分子運動と化学結合の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 (副査) 教授 桐山 良一 教授 関 集三 助教授 桑田 敬治

論文内容の要旨

1．核四極共鳴（NQR）の原理とその応用について概説し，特に NQR の固体内分子またはイオンの化学結合性およびその運動状態の研究への応用について詳細な考察を行ない，その理論に含まれている問題点を明らかにした。

2．1で見出された理論の欠点に検討を加えると同時に固体内の分子の運動状態および化学結合の性質を調べるために，もっとも簡単な分子性結晶の一つである固体塩素について ^{35}Cl と ^{37}Cl の NQR の共鳴周波数を 20°K より融点までの温度範囲で測定した。^{35}Cl の共鳴線には低温で ^{35}Cl-^{35}Cl と ^{37}Cl-^{35}Cl なる二種の同位体分子の存在による分裂が観測された。^{35}Cl, ^{37}Cl の共鳴周波数は温度上昇により低周波側にずれ，^{35}Cl の共鳴線は融点より4°低温で消滅した (fade out).

共鳴周波数の温度変化が Bayer-Kushida の理論と一致しない点を明らかにし，これを改良するための一つの方法として準調和近似 (quasiharmonic approximation) の仮定をおいて実験結果の解析を行なった。この方法で求めた固体塩素内分子の回転振動数 ν_l を用いて比熱の解析を行ない，分子の並進運動に対する Debye 温度を計算し，NQR 法で求めた ν_l の値が妥当なものであることを確かめた。また，この ν_l を用いて同位体分裂の大きさを計算し，実測値との比較を行ない，かなり満足な結果を得た。次に高温の比熱の解析により固体塩素における格子欠陥の数を求め，NQR の共鳴線の fade out が点欠陥の生成と密接な関係のあることを示唆する結果を得た。次に静止格子における共鳴周波数 ν_Q を原子における核四極結合定数と比較して検討した結果，固体塩素には分子間に弱い共有結合性が存在する可能性のあることがわかった。更に塩素の分子間相互作用のポテンシアル・パラメーターと分子の四極モーメントの値を見積る目的で実測の第二ビリアル係数の解析を行なったが，不満足な結果しか得られなかった。

3．固相に相転移の存在する固体窒素について，その NQR のデータを塩素と同様に準調和近似で

解析し，合わせて比熱の解析を行ない，固体窒素における回転振動が塩素におけるよりもはげしいことを見出した。一方，固体窒素においては同位体分裂は準調和近似で充分満足には説明出来なかった。高温相においては分子が一次元の歳差運動を行なっているものと考えればその NQR のデータをよく説明できるが，このことは X 線解析の結果と一致する。

4．NQR で得られる諸量の妥当性を裏づける一つの方法として，単原子固体に対する Salter の蒸気圧の理論を多原子分子の場合に拡張し，これを固体のヨウ素，一塩化ヨウ素，塩化水素，窒素およびメタンに適用した。蒸気圧と比熱のデータの解析により，ヨウ素，一塩化ヨウ素，塩化水素および窒素の低温相においては分子は回転振動を行なっており，窒素の高温相では歳差運動を行なっており，メタンの高温相では三次元の回転の可能性のあることが明らかとなった。また，これらの固体の静子格子エネルギー，零点エネルギー，分子の並進運動の Debye 温度および回転振動の Einstein 温度を決定した。その結果から，蒸気圧法と NQR 法の相互の関係について考察した。

5．五塩化リンの安定相であるイオン性結晶 $PCl_4^+ \cdot PCl_6^-$ に対して 20°K より 250°K の温度範囲で ^{35}Cl の NQR の共鳴周波数を測定した。また，15°K より 140°K の温度範囲で比熱を測定し，この物質には 102.3°K にピークを有する高次の相転移のあることを見出した。共鳴線は低温相で 7 本観測されたが，100°K から 110°K の間で共鳴周波数は異常な温度依存性を示し，高温相ではその共鳴線の数は 4 本に減少する。共鳴線の同定には別に測定した $PCl_4^+ \cdot SbCl_6^-$ の共鳴周波数の値を使用した。一方，固体の赤外吸収の実験から不安定相である分子性結晶 PCl_5 の存在が予想されているので，その存在の確認とこの結晶の安定性の研究を目的として低温昇華法で作製した試料について NQR の実験を行なったところ，分子性結晶のものと思われる 3 本の共鳴線が見出された。この共鳴線は昇温により 180°K 附近で消滅するが，この試料について行なった示差熱解析の結果 183°K に相転移のあることがわかった。また，164°K より 220°K の間で発熱の現象が観測されたが，これは $2PCl_5 \rightarrow PCl_4^+ \cdot PCl_6^-$ なる反応によるものと考えられる。

次にイオン性および分子性結晶の NQR のデータを塩素と同様に準調和近似で解析し，両結晶における分子の運動状態のちがい，回転振動の異方性などに関する考察を行なった。また，Townes-Dailey の理論に従って PCl_4^+, PCl_6^-, および PCl_5 における P-Cl 結合の性質を調べ，これらの基の結合のイオン性により ^{31}P の化学シフトの大きさが説明できることを見出した。

論文の審査結果の要旨

核四極共鳴吸収は，1950年にこの現象が発見されて以来，主として化学の分野において結晶の構造や化学結合の研究に用いられて来ている。しかしながら，これと表裏の関係にある核磁気共鳴吸収が理論的によく研究されているのと対比して，核四極共鳴は実験的にも理論的にも未解決の問題が多い。特に共鳴周波数の温度変化は，結晶格子内の分子やイオンの運動状態に関して有力な情報を与えるものと考えられるが，現在までのところ，粗い近似の理論と不完全な実験データがあるにすぎない。

中村亘男君の論文は，塩素原子核を含む結晶について理論と実験の比較を行ない，分子運動と化学結合についてどれだけの情報が得られるかを詳細に検討したものである。その特徴を列挙すると

1．20°K の低温から室温あるいは融点にいたるまでの広い温度範囲にわたって共鳴周波数の温度変化を精密に測定し，理論式との比較を行なった（結晶塩素単体の場合)。この種の精密測定は他に例のないものである。

2．上の結果の解析から得られる結晶内分子の回転振動数およびその温度変化のデータを使って比熱や蒸気圧など熱力学的な測定値を説明し，相互に矛盾のないことを確かめた。

3．結晶五塩化リンについて多数の共鳴線の帰属を決定し，それにもとづいて P-Cl の化学結合性を論じ，これがリンの核磁気共鳴吸収における化学シフトの大きさを定量的に説明できることを示した。

このように，実験的な困難を克服して測定温度範囲を拡げ，また，核四極共鳴吸収の測定結果だけでなく，これを他の物性データと関連づけた点でユニークな研究である。この研究の結果，化学結合性を論ずる際には 0°K に補外した静止格子についての共鳴周波数を基礎にしなければならないことが明らかになり，また結晶塩素については隣接分子間に共有結合性が存在する可能性があることを示した。

この研究の副産物として，結晶五塩化リンには安定なイオン性結晶のほかに不安定な分子性結晶が存在すること，およびこれが次第にイオン結晶に転移することが確認された。そして P-Cl 結合には性質の異なるものがあることがわかり，これが転移の分子論的機構と密接に関連していることが示唆されている。

以上述べたように，中村君の論文は核四極共鳴吸収の綿密な実験結果にもとづいて理論の改良の方向を示し，いくつかの結晶について新規な結論を導いたものであって，結晶内の分子運動および分子の化学結合の研究に貢献するところが大きい。3 篇の副論文と共に理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。