

Title	塩化水銀（Ⅱ）錯塩における塩素核四極緩和
Author(s)	鷺澤, 顯昇
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31559
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	鷺 澤 顯 昇
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 5 5 4 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 25 日
学位授与の要件	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
学位論文題目	塩化水銀(Ⅱ)錯塩における塩素核四極緩和
論文審査委員	(主査) 教 授 桐 山 良 一 (副査) 教 授 千 原 秀 昭 助 教 授 桐 山 秀 子 助 教 授 菅 宏

論 文 内 容 の 要 旨

数種の塩化水銀(Ⅱ)錯塩と $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ における ^1H と ^{35}Cl 核の緩和時間を測定した。互いに同形である $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の ^{35}Cl の T_1 の間には有意な差違は全く認められなかった。 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ においては、水素結合に関与する塩素原子と関与しない塩素原子が存在するが、両者の T_1 はほぼ同じ値を示した。これらの事実から、アンモニウムイオンや水分子の再配向運動は ^{35}Cl 核の緩和に影響を与えないことが明らかになった。

$\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ における ^{35}Cl と ^1H の T_1 は類似の温度依存性を示した。同様のことがその D 置換塩においても観測された。結晶構造を考慮し、Woessner と Gutowsky の方法にしたがって、 ^{35}Cl の T_1 を解析した結果、 ^{35}Cl の T_1 はアンモニウムイオンの C_2 軸まわりの 90° フリップによって支配されていることが結論された。 ^{35}Cl の T_1 に対する点電荷モデルと水素結合モデルから、 $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$ の水素結合次数は $0.019\sim 0.022$ と推定された。

また、55K における ^{35}Cl NQR 周波数と ^1H の T_1 の急激な変化から相転移を見出し、それがアンモニウムイオンの配向の秩序度に起因することを提唱した。その転移温度は NH_4Cl のそれ(242.8K) よりもずっと低い、これは $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ における“ NH_4Cl ”格子の次元が低下したこと、および Cl(2)原子の電荷がより小さいことによると推定される。

$\text{NaHgCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の $^{35}\text{Cl}(1)$ と $^{35}\text{Cl}(3)$ の T_1 は 170K 以上で温度の増加とともに急激に減少し、ねじれ振動以外の他の緩和過程が存在することを示した。 ^1H の NMR と誘電体損の測定から、水分子は互いに鏡面对称の関係にある二つの site 間をフリップ (m-フリップ) することが示唆されたが、この運動によって 170K 以上の ^{35}Cl の T_1 を十分に説明することはできなかった。両塩素核の T_1 がほぼ同じ値を示す事実は、むしろ $[\text{HgCl}_2]$ 擬似分子の m-フリップによってその緩和過程が支配されることを

示唆した。

$\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ における ^{35}Cl の T_1 はさらに複雑な温度依存性を示し、少なくとも 3 種の緩和過程が存在することがわかった。それらは相転移 (82 K) と $[\text{HgCl}_2]$ 擬似分子の m-フリップ、及び水分子あるいはアンモニウムイオンの自己拡散にそれぞれ起因することを示唆した。82 K の相転移は ^1H の T_1 の測定によって見出された。

論文の審査結果の要旨

核四極共鳴 (NQR) は固体における格子構造、電子状態ならびに分子運動についての有力な知見を与える分光法である。鷺沢君の研究は結晶内の隣接分子の運動が核四極緩和に及ぼす効果をあきらかにすることを目的とした。

塩化水銀(II)錯塩 8 種類を選び、試料合成およびその単結晶を育成し、一方で連続波による NQR 装置の製作、パルス法 NQR プローブの製作、 ^{35}Cl 核スピン格子緩和時間 (T_1) の測定等に新機軸を出した。なお、構造未知であった $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の X 線構造解析を行い、これに基づいて NQR の結果を論じた。

まず、基本物質である HgCl_2 結晶の ^{35}Cl 核四極緩和 T_1 が直線状 HgCl_2 擬似分子のねじれ振動によることを明らかにした。

ついで、 $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、同形の $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ さらに $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について、陽子共鳴 T_1 を測定し、結晶水分子およびアンモニウムイオンの再配向運動を解析した。一方、これらの錯塩の ^{35}Cl の T_1 の温度依存性から、緩和過程は擬似分子 HgCl_2 のねじれ振動に支配され、したがって水分子またはアンモニウムイオンの再配向の影響は認められないと結論した。これは従来予想に反する新事実である。

そこで、同君は ^{35}Cl の T_1 を支配する隣接分子の運動モードは運動の前後において相対的配向が変化するものでなければならぬと推論し、 $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ と重水素置換塩の ^1H 、 ^2H 、さらに ^{35}Cl の緩和時間を測定してこの証明に成功した。なお、 NH_4Cl 結晶と同様の λ 型相転移を発見したことは、同君の結論を強く支持するものである。

さらに鷺沢君は、複雑な分子運動を示す $\text{NaHgCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ において、運動する分子自体をプローブとするだけでなく、構造の骨格をなす原子の核四極相互作用からの情報を加えることの重要性を示した。

以上のべた本研究の成果は、固体内の分子運動と分子間相互作用の研究に対して明確な指針を与えた。よって理学博士の学位論文として十分価値あると認める。