Osaka University Knowledge Archive

Title	SnCl2・2H2O結晶における結晶水の化学構造と分子運動
Author(s)	中村, 治
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31928
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【23】

氏名・(本籍)	中村　治（なかむら　おさむ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第　4079　号
学位授与の日付	昭和52年10月5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	**$SnCl_2 \cdot 2H_2O$結晶における結晶水の化学構造と分子運動**
論文審査委員	(主査) 教授 千原　秀昭
	(副査) 教授 関　集三　助教授 桐山　秀子

論文内容の要旨

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ は二次元水素給合網目構造を持つ。誘電異常を伴う相転移が存在し（218 K）高温相，低温相においてはプロトンの配列状態が異なる。著者らは以前よりこの相転移について研究を行なってきたが，最近Nagle やRigamonti らによって理論的考察がなされ，次第にこの相転移の機構が明らかにされてきた。

本研究においては，この結晶水の化学構造及び分子運動を^{1}H - 及び^{2}H - NMR を用い解析した。その結果，水素原子は低温相でも高温相でも水分子を形成し，高温相における水素原子の運動は水分子の束縛回転であることを明らかにした。以下に結果の概要を示す。

1）　^{2}H - NMR の低温相の回転パタンは対称の異なる4種の水素原子に対応して4対（b軸回転）の正弦曲線よりなる。電場勾配テンソルの主軸方向より求めた^{2}H原子の位置は以前著者らが解析した中性子回折の結果とよく一致し，^{2}H - NMR の実験より求めた^{2}H原子の位置は信頼性の高いもの であることを示す。またこの解析結果も含めて含水結晶^{2}H原子の四極結合定数e^2Qg/h と水素結合距離R(H…O) 間の相関係を導き，その関係式を高温相における分子運動解明の際，実測不可能な^{2}H原子に利用した。解析の結果，水素原子の運動は水分子としての束縛回転でH_2O (1)はSn－O，H_2O (2)は$H_{(7)}$－Oを軸とする擬3回軸束縛回転と180°フリップが重畳したものであることを明らかにした。

2）　プロトンのスピン－格子緩和時間T_1，$T_{1\rho}$は試料の調整法によって実験結果が著しく異なることを見い出し文献値の不一致の原因をつきとめた。プロトンの運動に対する相間時間 τ_cに対してアレニウスの式

$$\tau_c = \tau_\infty \exp\ (E/RT)$$

を仮定し，$\tau_\infty = 1.3 \times 10^{-16}$ 秒，E＝49.5 kJ/mol の値を得た。また ^{2}H-NMR データの解析から提案した上記運動モデルを用いてプロトン T_1 を計算し，実測値をほぼ説明することができた。

3）転移点近傍に著しいプロトン T_1 の異常を観測した。秩序一無秩序型相転移に基づく分極ゆらぎの critical slowing down は，プロトン T_1 に異常増加を期待させるが，実験事実はこれに反して減少するので，本相転移はかなり複雑であることを示した。

以上の解析より，水素原子の運動は水素結合ポテンシャルの二極小間の飛び移りではなく，水分子の再配向と理解されるべきであり，それが分極の原因となり，そのゆらぎの緩和時間の異常増加が相転移における誘電異常の基であると結論する。

論文の審査結果の要旨

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 結晶はその結晶構造において，水分子が識別され，しかもそれが $SnCl_2$ 単位が作る層の間に介在して層状配列をとり，いわば2次元の氷ともいうべき配列をもつ特異な物質であって，水分子のプロトンによる電気伝導を示し，氷では見られない，プロトンの配列不整にもとずく秩序・無秩序型の相転移をもっている。中村治君の研究は，結晶水におけるプロトンの配置とその運動を中性子回折結果との関連において核磁気共鳴の方法によって明らかにしたものである。すなわち，水を重水で置換した単結晶を育成し，重水素核共鳴の回転パターンの詳細な解析を行って，この単結晶中の重水素の位置を確定し（低温相），核四極結合定数と水素結合距離との間の関係式を本研究をとり入れて改良した。この結果を用い高温相における水分子の運動状態の解明に用い，水分子は Sn-O 軸または H-O 軸のまわりの擬3回軸まわりの束縛回転をし，さらに H-O-H 角の2等分線のまわりに 180° フリップ運動を行っているとすれば実測の回転パターンが説明できる。また同じモデルによって，プロトンのスピン一格子緩和時間の温度変化も説明できる。スピン-格子緩和時間より求めた活性化エネルギーは49.5kJ mol^{-1} であって，水素結合のエネルギーとして妥当なもので，このモデルを裏づけている。また相転移点における T_1 の異常減少は単なる臨界揺動でなく他の機構が重畳したものであることを確認した。

以上のように本研究は2次元氷配列における水分子の挙動を統一的に解釈したもので，博士の学位論文として十分な内容をもっているものと認める。