

Title	数種の亜硝酸塩およびその固溶体系における配向・位置の乱れとその凍結
Author(s)	守屋, 慶一
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33260
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)	もり 守	や 屋	けい 慶	いち 一
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	5596	号	
学位授与の日付	昭和57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	数種の亜硝酸塩およびその固溶体系における配向・位置の 乱れとその凍結			
論文審査委員	(主査) 教授	菅	宏	
	教授	千原	秀昭	教授 河合 七雄 助教授 松尾 隆祐

論 文 内 容 の 要 旨

室素温度以下での長期間にわたる緩和現象を測定するために、冷凍機を内蔵する低温断熱型熱量計を試作した。鋼製のバネを用いて冷凍機から発生する振動を吸収し、その精度確度が最良の断熱型熱量計と同等であることが国際標準試料の安息香酸の熱容量測定より明らかとなった。

Rb-, Cs-, および TlNO_2 の熱容量が13Kから350Kの温度範囲で測定され、それらの相転移は (83.6 ± 0.2) および (264.0 ± 0.1) K, (209.16 ± 0.10) K および (282.4 ± 0.1) K に見出された。転移エンタルピーはRb塩に対しては (25 ± 5) および (7900 ± 300) Jmol^{-1} , Cs塩に対しては (3470 ± 300) Jmol^{-1} , そしてTl塩に対しては (6400 ± 300) Jmol^{-1} であった。また、転移エントロピーは、それぞれ、 (0.3 ± 0.1) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ および (30.5 ± 1.0) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, (17.3 ± 1.0) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ および (23.6 ± 1.1) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。これらのエントロピーは高温相における NO_2^- イオンの配向の乱れによると解釈された。Rb NO_2 に対しては NO_2^- イオンの32通りの配向の乱れにより解釈された。Cs NO_2 および TlNO_2 に対しては低温相の結晶構造を満たすため、少くとも $R \ln 3$ および $R \ln 2$ の残留エントロピーが期待された。両結晶の配向の無秩序による高温相のエントロピーは、Cs塩に対して (26.4 ± 1.0) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ およびTl塩に対して (29.4 ± 1.1) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であった。これらのエントロピーはイオンの充填の考察から、 NO_2^- イオンのO—O軸が[110]と[111]に平行な2種の異なる配向により解釈された。これらの2種の配向の和は24通りとなる。この2種の異なる配向の存在はCs NO_2 のRaman スペクトルの結果から証明された。すなわち NO_2^- イオンの変角振動は転移直上で2重に分裂 ($\Delta\nu \sim 10\text{cm}^{-1}$) した。250Kではこの分裂は1本のバンドに収斂し、これは2つの異なる配向をとび移る速度が分裂幅の逆数 ($\sim 1\text{ps}$) より速くなり、亜硝酸イオンは平均の場を感じるためである。

このような短い再配向の相関時間は柔粘性結晶に特徴的な現象である。TiNO₂の柔粘性はTMAによって定量的に測定された。TiNO₂のT1核のNMRにおいてT₂はT₁と等しく液体様であることを示す。またこの結晶の高い電気電導度(303Kで $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)はイオン性の柔粘性結晶の特徴である。K⁻, Rb⁻, Cs⁻およびTiNO₂の融解エントロピーは、14, 16, 18および15JK⁻¹mol⁻¹であり、この値は、イオン結晶の標準と考えられるNaCl結晶($\Delta S_m = 24 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)よりも小さい。これらの観点からK⁻, Cs⁻, Rb⁻およびTiNO₂はイオン性の柔粘性結晶と考えられる。

相転移のほかにCsNO₂およびTiNO₂においては41Kおよび61Kに緩和的熱異常を見出した。これらのガラス転移はNO₂イオンの配向の無秩序の凍結と考えられる。NO₂イオンは電気双極子をもつので複素誘導電率測定において、CsNO₂に対しては58から130Kに $10^2 \sim 10^5$ Hzの周波数範囲で、TiNO₂に対しては80から180Kに $2 \times 10^2 \sim 10^5$ Hzの周波数範囲で分散および吸収を生じた。得られた熱的および誘電的緩和時間は 10^{-5} から 10^4 秒の広い温度範囲で直線性を示し、その傾きから求めた活性化エントロピーはCsNO₂およびTiNO₂に対して13.8 kJmol⁻¹および19.5 kJmol⁻¹であった。

Cs-TiNO₂ 2成分系においてCs_{0.38}Ti_{0.62}NO₂(試料I)およびCs_{0.69}Ti_{0.31}NO₂(試料II)の熱容量を14から350Kの温度範囲で測定した。急冷試料IおよびIIは準安定相転移を(214.5±0.2)K($\Delta S = (5.4 \pm 1.0) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)および(197.7±0.11)K($\Delta S = 19.2 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)をもつ。準安定相転移を越えると発熱ドリフトが見られ相分離の存在を示唆する。203Kで充分相分離を完了させたのち(~300時間)安定相の熱容量を測定した。その結果試料Iは(203.0±0.1)K($\Delta S = (6.7 \pm 0.5) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)および(257.5±0.2)K($\Delta S = (17.9 \pm 1.7) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)の2つの熱異常を見出した。試料IIは(203.3±0.1)K($\Delta S = (13.8 \pm 0.8) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)および(242.4±0.2)K($\Delta S = (10.6 \pm 1.3) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)の2つの熱異常を見出した。低温側の熱異常は相分離温度に対応し、高温側の熱異常は溶解曲線である。DTA, 熱容量および誘電率測定にもとづいてCs-TiNO₂ 2成分系の相図を作製した。準安定相において2つの成分は全域固溶するが200K前後で固溶体は2つの純成分に相分離した。これは安定相のエントロピーの考察から証明された。高温相での安定相のエントロピーと準安定相でのエントロピーの差は、試料IIで混合のエントロピーとほぼ等しく、準安定では陽イオンのサイトが凍結していることを示唆する。

論文の審査結果の要旨

柔粘結晶と呼ばれる一群の有機結晶がTimmermans教授により定義されて以来、結晶中における高度の分子配向の乱れの動的及び静的側面、さらには秩序配向への相転移機構に関して多くの研究者の興味を惹き起こした。守屋慶一君はこのような柔粘結晶が有機物だけでなく、無機物にも存在するとの動機から研究を開始し、一連の亜硝酸塩結晶がこれに該当することを見出した。

即ちRbNO₂, CsNO₂およびTiNO₂の高純度試料の熱容量測定を行い、NO₂イオンの立方晶内での配向のモデルを転移エントロピーの考察より導いた。Cs塩に就いてはNO₂イオンの変角振動に基づ

くラマン線の形が異常な温度変化を示すことを発見し、これが立方晶内の2つの特定結晶軸方向に安定配向が存在し、再配向頻度の増加に基づく平均化現象として巧みな説明を与えた。また、Tl塩に関しては核磁気共鳴、クリープ実験を行い、この立方晶が有機柔粘結晶に劣らない大きい可塑性に富むことを見出した。融解エントロピーの決定も併せて行い、このようなイオン結晶が高度に配向の乱れを起こして柔粘結晶となるためのエントロピー的規準を提案している。

更にCs, Tl両塩に関しては相転移を起こして一見秩序配向になったと考えられる低温結晶相において、なおNO₂⁻イオンの配向乱れが残っており、その乱れの凍結に附随する緩和的熱容量異常の存在を発見した。同時に誘電率測定を行って、より早い観測時間でこれを追跡し、広い緩和時間範囲にわたって動的側面を研究した。さらにCsNO₂-TlNO₂二成分固溶体系においては通常で冷却すると固溶体のまま冷却されるが、200Kに長時間放置すると相分離を起こすことを見出した。エントロピーの比較研究より固溶体凍結相の残余エントロピーが、ほぼ理想的混合エントロピーに等しいことを示した。この準安定固溶体においても前述のイオン配向の乱れの凍結が観測され、従ってこれは良く特性決定された結晶格子系で陽イオン位置の凍結した状態で更に陰イオン配向の凍結現象を見出したことになる。自然界には数多くの準安定凍結現象が存在するが、凍結の新しいパターンを提供するものとして興味深い。

また、守屋君は低温での凍結現象を長時間に亘って観測を可能にするためクライオメック内蔵の断熱カロリメータの製作を平行して進め、液体水素など寒剤の補給なしに長時間に及ぶ熱的研究を可能にするなど創意と熱意に溢れ、理学博士の学位論文として充分価値あるものと認められる。