



Title	結晶内の分子運動
Author(s)	桐山, 秀子
Citation	大阪大学低温センターだより. 1976, 15, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8383
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

結晶内の分子運動

産業科学研究所 桐山 秀子 (吹田 3552)

表紙写真は、最近私どもの研究室でX線回折法によって解析したヘキサクロロスズ (IV) 酸モノメチルアンモニウムの結晶構造モデルである。八面体錯イオン $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ の層と、亜鉛型分子イオン $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ の二重層とが交互に配列している。実際は、これらの両イオンは静止しているのではなく、また熱振動だけでなく、激しい分子運動をおこなっている。一般に、 CH_3 や NH_4^+ は室温よりはるかに低い温度において再配向もしくは束縛回転をする場合が多い。このような分子運動を核磁気共鳴 (NMRと略す) によって研究した例を紹介する。

(1) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MCl}_6$, $\text{M}=\text{Pt}(\text{IV}), \text{Sn}(\text{IV})$ 。スズ塩と白金塩は同じ結晶構造をもち、NMRの結果も極めてよく似ている。白金塩の ^1H スピン格子緩和時間 T_1 の温度依存性を図1に示した。全体を見渡すと、50–60 K 付近にV字型の深い T_1 極小があり、これより運動の速さ、および活性化エネルギーが決められる。さらに、緩和をになり陽子の運動モードを明らかにするため、 CH_3 または NH_3 を重水素置換し、3 試料の T_1 値を比較した。図1の結果は、陽イオンが全体として3回軸のまわりに再配向することを証明している。ここで、気になることは、本実験の低温領域の温度は液体ヘリウムの自然蒸発によって得ており、制御していない点である。温度上昇速度が変わると、図中(●)印の測点値は(---)の曲線上にまでずれ込み、低温に近づく程、横軸 $1/T$ の誤差は増大する。このため上記3試料の T_1 値の差を定量的に解析することは断念せざるをえなかった。

白金塩は125 Kで相転移をする。 ^1H $T_1 - 1/T$ 曲線をみると、転移点 T_{tr} より下の温度に小さいふくらみが軽水素試料にだけ現われることに気付かれるであろう。しかも、周波数に依存してシフトするから緩和であって臨界現象ではない。この第二の T_1 極小は、陽イオン内の CH_3 と MH_3 基が互に独立に、異った速さで回転する、いわゆる内部回転によるものである、しかし、このモードを相転移の直接の原因とは考えにくい。では、何が主役を演じるのであろうか。

陰イオンの挙動を ^{35}Cl の核四極共鳴 (NQR) によって調べた。図2(a)に示したように ^{35}Cl の T_1 は、びたり T_{tr} に顕著な極小をもつ。この種の鋭い極小は K_2PtCl_6 型あるいはペロブスカイト型構造の結晶によくみられ、格子振動のソフト化によって説明されている。我々が、スズ塩について精密にX線構造解析をおこなったのは、この予想を確かめるためである。しかし、ソフト化に起因する対称の低下、超構造は検出されず、高、低温相の空間群は両相とも $R\bar{3}m$ で変化しない。X線回折で見破られない程度に変化が小さいのかも知れない。つじつまの合う転移機構が、ここ当分の話題である。なお、 ~ 350 K以上に観測された ^{35}Cl T_1 の急激な減少は八面体陰イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ が3回軸のまわりに再配向することを示す。

(2) フェロシアン化アンモニウム一水和物, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. この結晶には, 低温NMRから, アンモニウムイオンのトンネル運動を示唆することができた。図3は ^1H の T_1 および $T_{1\rho}$ の温度変化である。ここで $T_{1\rho}$ とは回転座標系でのスピン格子緩和時間であって, T_1 よりも 10^{-3} 倍おそい分子運動を知るのに役立つ。図(a)の T_1 は低温になると平らになったままであり, 何を意味するかはっきりしない。そこで液体ヘリウム温度まで冷却すると, $\sim 20\text{ K}$ にもう一つ T_1 極小が存在した(図6)。4.2 Kで測った2次モーメントの値を考慮すると, この極小を NH_4^+ のトンネル運動に帰属することは妥当である。図3の結果から, トンネル運動は温度上昇につれて, 軸回転($\sim 140\text{ K}$ の T_1 極小を与える)さらに自己拡散($\sim 270\text{ K}$ の $T_{1\rho}$ 極小)へと励起されることがわかる。

以上述べた低温NMRの実験は, すべて大阪大学低温センターの御世話になったものであることを付記し, 改めて深く感謝の意を表します。

第 22 回 低 温 研 究 会

梅雨空の6月19日(土)午後2時から4時30分まで第22回低温研究会を工学部電気系一階会議室で開催した。

今回は5月11日～14日フランスのグルノーブルで開催された第6回国際低温工学会議(ICEC6)に出席された2人の方の会議の報告と会議場の視察の報告を中心とした内容であった。

主題: ヨーロッパにおける低温工学研究

1. 冷却技術, 低温センター機能を中心とした視察報告

阪大低温センター 山本純也氏

2. 超電導材料およびその応用を中心とした視察報告

古河電工中研 田中靖三氏

山本氏の話は冷中性子発生用の液体重水素の設備(ラウエ・ランジエバン研究所)と1気圧の下にある超流動ヘリウムによる超電導マグネットの冷却(CNRS)を中心とした話で, 低温センター機能としてはマックスプランク固体研究所(ドイツ, シュツガルト)の低温サービス部門の紹介があった。

田中氏は最近の超電導線材特に化合物系の多芯線について各国の発達の状態が詳しく報告された。特に線材としての巻きやすさにまでおよぶ詳細な報告でマグネット設計にあたっての貴重な資料が紹介された。また応用面では現在のところ線材の進歩にくらべて遅れていることが紹介された。

今回は低温工学会関西支部講演会との共催で行われ, 参加者は学内17名, 学外16名の計33名であった。

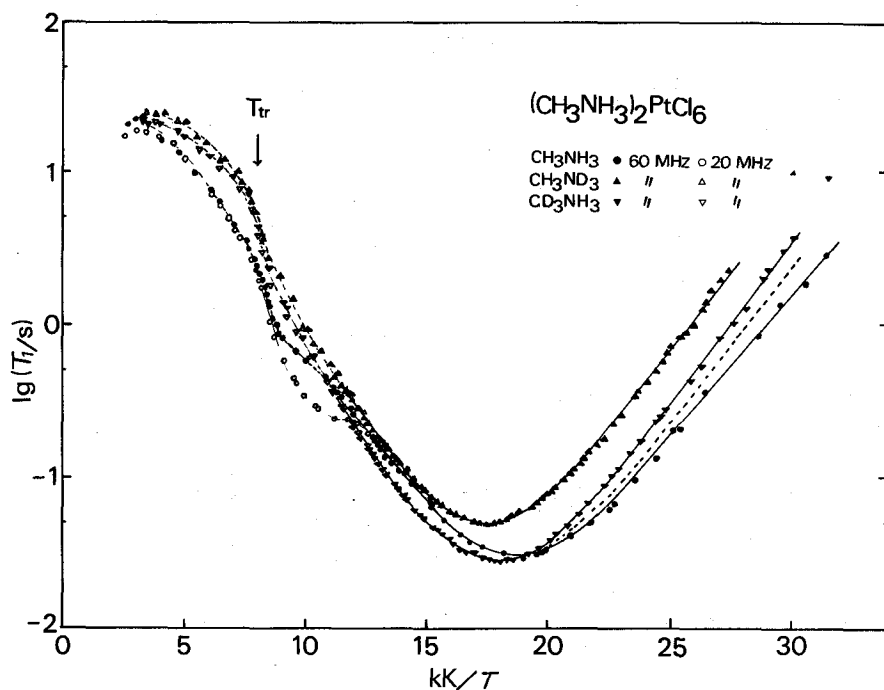


図1. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$ およびその重水素化物の ^1H NMRにおけるスピン格子緩和時間の温度変化

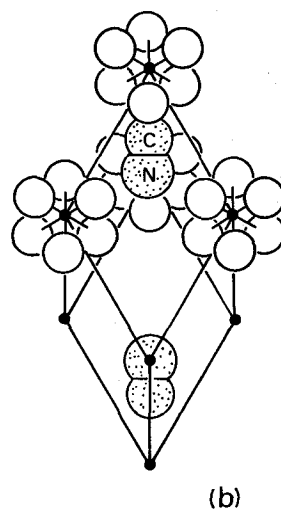
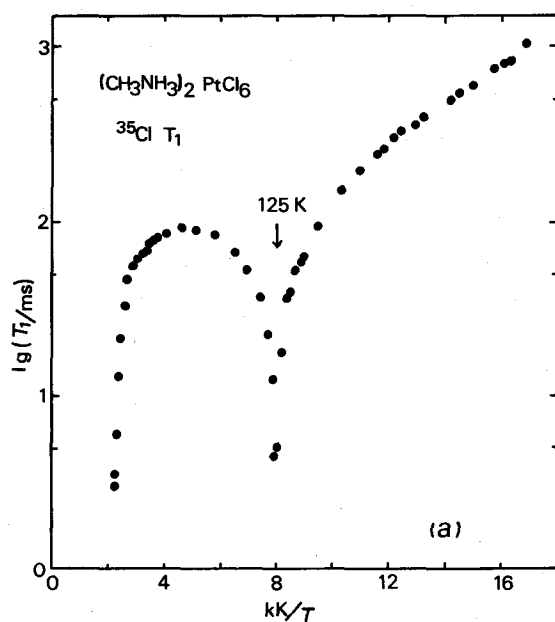


図2. (a) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$ の ^{35}Cl 核四極共鳴におけるスピン格子緩和時間の温度変化

(b) 結晶構造の菱面体表示。表紙写真は同じ構造の六方表示である。

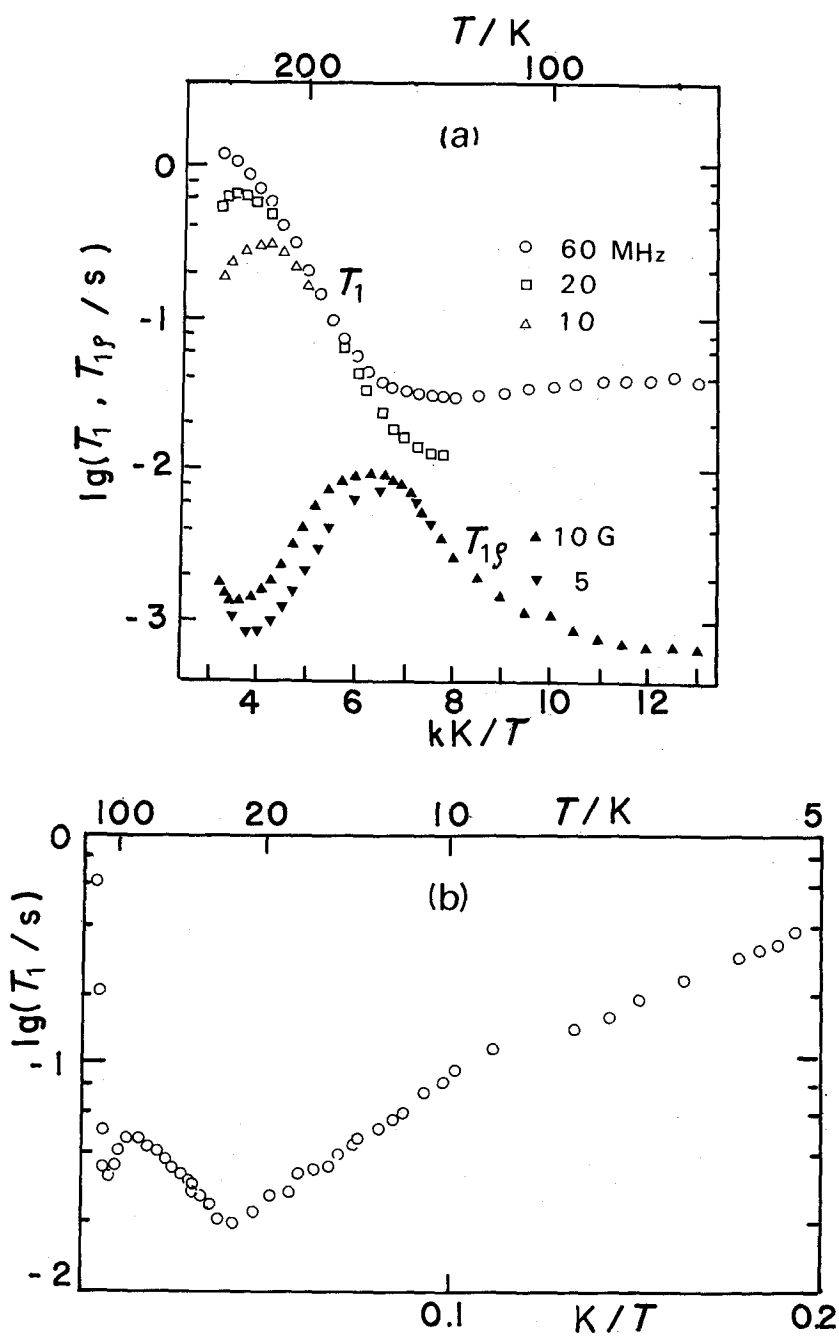


図 3. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の ^1H NMR.

(a) 液体窒素温度以上の T_1 と $T_{1\rho}$.

(b) 低温領域の T_1 (60 MHz).