【71】

氏　名(本　籍)	本多　尚（ほんだ　ひさし）（長野県）
学位の種類	博　士（理　学）
学位記番号	博甲第 1,503 号
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Dynamics in Ionic Plastic Crystals MNO_2(M=K, Rb, Cs, Tl)Studied by NMR （柔粘性イオン結晶相を有する MNO_2（M=K, Rb, Cs, Tl）の分子運動）
主　査	筑波大学教授　理学博士　池田龍一
副　査	筑波大学教授　理学博士　岡本健一
副　査	筑波大学教授　理学博士　菊池　修
副　査	筑波大学教授　理学博士　河嶌拓治

論文の要旨

本論文は，イオン性化合物における柔粘性結晶中の分子運動を明らかにし，その柔粘性結晶相の特性を見いだすとともに，これまで研究されてきた分子性結晶における柔粘性結晶との違いを考察し，新しい物質群としての柔粘性イオン結晶について述べたものである。

柔粘性結晶は，分子の形が球形で，分子間力が弱い分子性結晶においてこれまでその存在が知られ，その特異な物性が注目されて，柔粘相を有する種々の物質が見いだされてきた。最近，強い分子間力をもつイオン結晶においても柔粘性を有する結晶相が見つけられ，この相がこれまで知られてきた分子性の柔粘性結晶と同じカテゴリーに属するかどうかが注目されてきた。本研究においては，柔粘性を有することが報告されている典型的なイオン結晶であるアルカリ金属及びタリウムの亜硝酸塩（$KNO_2$$RbNO_2$$CsNO_2$$TlNO_2$）に注目して，柔粘性を有するそれらの固体最高温相における分子の動的挙動を調べると共に，その結晶相へ転位するための条件を明らかにする目的で低温相における構造と分子運動を，固体核磁気共鳴，誘電率，電気伝導度，X 線回折などの温度依存性の測定を行っている。

NMR 測定においては，^{15}Nを濃縮した亜硝酸塩を合成して，^{15}N核NMR スペクトルとスピン格子およびスピン-スピン緩和時間の測定を行い，その結果およびアルカリ金属核の NMR データの解析から，各結晶相における亜硝酸イオンの特異な運動の存在を示し，それらの分子運動の速さと活性化エネルギーを決定した。これらの結果から，著者は各亜硝酸塩の最高温相は分子性の柔粘性結晶とミクロの構造と分子運動においても極めて類似していることが明らかにした。すなわち，結晶構造は NaCl 型または CsCl型の立方晶であり，構成イオンの等方的回転と並進自己拡散運動が激しく起きていることを示した。また，これらすべての亜硝酸塩が柔粘相に転移する前の低温相において，100K 以上の広い温度範囲にわたる熱容量の異常が存在することが報告されているが，この異常が主として亜硝酸イオンの再配向運動によるものであることを明らかにした。このほかに，これまで秩序相と考えられてきた KNO_2の低温相においても亜硝酸イオンの配向の乱れが存在すること，また，^{15}N核，^{133}Cs核の NMR と X線回折の実験結果をまとめて，菱面体型構造と報告されている $CsNO_2$低温相において亜硝酸イオンの静的または動的の C_3配向は存在せず，結晶は単斜晶系であることなどの新事実を見いだしている。

著者はこれらの結果を総合して，分子性の柔粘性結晶についての報告結果と比較検討することによって，柔粘性イオン結晶の特徴を明らかにしている。イオン結晶において柔粘相の存在を可能にしている条件は，イオンの

等方的回転と自己拡散の存在でこれらの条件は分子性結晶の場合と類似しているが，大きな違いとして，構成イオンの形状が分子性の場合には重要な条件であった球対称からむしろはずれて，棒状や平面型であることがイオンの自己拡散を容易にして結晶でありながら柔粘性を可能する重要な役割をしていることを指摘している。また，両結晶の分子間力の違いについては，今回およびこれまで報告されているデータを解析することによって，低温相から柔粘性相へ転移する温度における分子の再配向運動を比較して，柔粘相へ転移する時の分子の回転エネルギーに大きな違いが見出され，転移温度に分子性とイオン性結晶の顕著な違いが存在することが明らかにしている。

審　査　の　要　旨

アルカリ金属亜硝酸塩が柔粘性を示すことは熱容量などのマクロの物性測定に基づいて予想されてきているが，ミクロな分子運動の観点に立ってその存在と特性を示したのは本研究が初めての試みである。分子性の柔粘性結晶についてはこれまで膨大な実験事実と理論解析が報告されてきており，柔粘性結晶の定義や明白な特徴が数多く挙げられてきている。しかし，イオン性結晶においては，柔粘性を示す化合物の数が極めて少なく，ミクロ，マクロの特性を十分には明らかにされていない。本研究において，各種の物性の丹念な測定が行われ，その結果，典型的なイオン結晶における新しい柔粘性結晶のいくつかの特徴が示され，まだ，一般論に拡張できる段階ではないが，分子性とイオン性の柔粘性結晶の類似点と相違点が初めて具体的に示されたことは大きな意義があると判断される。

よって，著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。