

|         |  |
|---------|--|
| 氏名(本籍)  | すずき こういち<br>鈴木 浩一 (茨城県)  |
| 学位の種類   | 博士(理学)   |
| 学位記番号   | 博甲第2312号   |
| 学位授与年月日 | 平成12年3月24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  | Dynamic Properties and Phase Transition Mechanisms in Incommensurate $\text{Cs}_2\text{MX}_4$ Studied by $^{133}\text{Cs}$ Solid State NMR<br>( $^{133}\text{Cs}$ 固体 NMR 法による $\text{Cs}_2\text{MX}_4$ 不整合結晶の動的特性と相転移機構) |
| 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 菊池 修   |
| 副査      | 筑波大学教授 理学博士 岡本 健一  |
| 副査      | 筑波大学教授 P h . D . 山本 泰彦   |

### 論文の内容の要旨

本論文は、3次元の並進周期性を保持している結晶でありながら、結晶中のある自由度に関してのみ、これらの並進周期性と非有理数比の周期をもつ不整合結晶相(IC相)と呼ばれる特異な結晶相を有する  $\text{Cs}_2\text{MX}_4$  (M: Zn, Cd, Hg, X: ハロゲン) 型結晶の相転位と構成原子の動的特性を論じたものである。

まず最初に、四面体構造を持つ  $[\text{MX}_4]^{2-}$  イオンの結晶中での配向角が不整合性をもつ IC 相の存在が報告されている  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  結晶の  $^{133}\text{Cs}$  固体 NMR のスピン格子緩和時間の温度及び Larmor 周波数依存性を測定した。IC 相で得られた緩和のデータは  $[\text{MX}_4]^{2-}$  イオンの配向運動の振幅及び位相変調によってよく説明され、IC 相の存在を確認すると共に、IC 相の動的構造を明らかに示した。また、高温相(N相)から IC 相への相転移の機構は  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  以外の化合物では 3 次元 XY モデルで説明されたが、 $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  については、古典的平均場モデルの適用を必要とすることを明らかにした。

次章においては、IC 相形成機構を明らかにする目的で、上記の IC 相を持つ結晶と IC 相を持たない同型構造を持つ  $\text{Cs}_2\text{ZnX}_4$  と類似構造 ( $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  型) を有する  $\text{Cs}_2\text{MI}_4$  (M: Cd, Hg) について、 $^{133}\text{Cs}$  NMR の化学シフト及び緩和時間の温度依存性を測定して、IC 相の有無との関係を調べている。その結果、これら全ての結晶中には結晶学的に異なる 2 種の Cs イオンが存在し、それらの化学シフトに明瞭な違いを観測し、それらの差が  $\text{Cs}\cdots\text{X}$  間の電荷移動による共有結合性の違いとして説明されることを明らかにした。

最終章において、IC 相を有する結晶中の不整合変調構造に関与している Cs イオンと関与していない Cs イオンの  $\text{Cs}\cdots\text{X}$  共有結合性、および、 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  型構造結晶で IC 相を持つ結晶と持たない結晶の比較を行い、IC 相出現の機構を考察している。結晶構造と NMR の結果を比較すると、 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  型構造を持つ  $\text{Cs}_2\text{MX}_4$  化合物では、共有結合性が小さい Cs (1) が不整合変調構造に関与しており、大きい Cs (2) は関与していないことを見いだしている。Cs の共有結合性の温度変化を比較して、Cs (2) の共有結合性は IC 相の有無にかかわらず変化は小さいが、IC 相を持つ Cs (1) では大きな温度依存性を見いだしている。以上の結果から、IC 相出現の機構に Cs (1) と陰イオンとの電荷移動が大きく影響していることを予測している。

結論として、 $\text{Cs}_2\text{MX}_4$  結晶では陽・陰イオン間の結合によって  $[\text{MX}_4]^{2-}$  イオンが同じ配向を取ろうとする相互作用と  $[\text{MX}_4]^{2-}$  イオン頂点のハロゲンイオン間の静電反発によって  $[\text{MX}_4]^{2-}$  イオンが互いにずれた配向を取

うとする相互作用の拮抗によって IC 相への転移が引き起こされるという解釈を提案している。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究の特徴は、広範な領域の研究者に注目され、これまで種々の手段で研究が行われてきた  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  型結晶における不整合構造出現の機構解明に $^{133}\text{Cs}$  NMR法の適用を試みた点にあり、核スピンの大きい核種を選ぶことにより大きな核四極相互作用が期待され、Cs核周囲の電荷分布が高感度で観測されるというこれまで見落とされてきた利点を利用している。又、重原子を選ぶことによって大きな化学シフトが得られるため、イオン間の弱い相互作用を検出するのに極めて適した実験を可能にしている。その結果、これまで数多くの研究がなされている  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  型結晶における IC 相の問題の総合的解釈に成功した数少ない研究例として注目される。

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。