

氏名(本籍)	やま うち み ほ 山内美穂(福島県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第2581号
学位授与年月日	平成13年3月23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 of Two-Dimensionally Arranged Organocations in Layered Clay Minerals (粘土層間に二次元的に配列した有機陽イオンの運動の研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 池田龍一
主査	筑波大学教授 Ph. D. 下山晃
副査	筑波大学教授 理学博士 岡本健一
副査	筑波大学教授 Ph. D. 山本泰彦

### 論文の内容の要旨

本論文において、著者は相乗構造をもつ粘土鉱物の雲母、サポナイトについて、その層間に作られる特異な2次元空間を利用して、バルクには存在しない陽イオンのみからなる2次元分子集合体の実現を目的にしている。棒状、平面上、球状のイオンからなる二次元系を作製して、X線回折、電気伝導度測定、固体NMR、ESRなどの実験方法を用いて、3次元物質にはない新しい2次元物性と分子運動の検出を目ざしている。

著者は層状の粘土鉱物の中で、常磁性不純物を含まない合成粘土鉱物としてフッ化四ケイ素雲母 ( $\text{Na}_{2x}\text{Si}_4\text{Mg}_{3-x}\text{F}_2\text{O}_{10}$ ) とサポナイト ( $\text{Na}_x\text{Si}_4-x\text{Al}_x\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{O}_{10}$ ) を選び、層間にインターカレートする陽イオンとして (1) 棒状イオン (直鎖のモノ及びジアルキルアンモニウムイオン: 炭素数4,8), (2) 平面型イオン (グアニジニウムイオン, トリメチルアンモニウムイオン), (3) 球状イオン (テトラメチルアンモニウムイオン) を用いて、層間の  $\text{Na}^+$  イオンと交換し試料の調整を行った。まず、粉末試料を用いてX線回折を測定し、観測された結晶(001)面の間隔から、粘土の層間隔を決定した。その値から、層間に有機イオンが取りこまれたかどうか、また、取りこまれたイオンの層間での配向を決定した。その結果、棒状のアルキルアンモニウムイオンはすべて分子軸が層面と平行に入っており、平面型イオンは分子面と層面が平行であることを明らかにした。また、吸着陽イオンの濃度を決定し、層間での分布量を求めている。これらのデータを総合することによって、炭素鎖が長い ( $C=8$ ) モノアルキルアンモニウム系は2次元固体と見なせる構造であり、短い ( $C=3,4$ ) ジアンモニウム系、グアニジニウム系ではイオン間に隙間のある2次元液体と見なせる状態にあることを見い出している。更に、ホストが雲母の場合は層間距離がほぼ一定の結晶が得られたのに対して、サポナイトでは層間距離に乱れがあり構造に分布のある結晶であることが示された。

著者は更に、 $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性の測定を行い、陽イオンの層間での運動状態を調べた。直鎖アルキルアンモニウム系においては、室温付近で分子軸周りの回転が励起されるが、2次元系の新運動として、面内での分子軸の再配向、二次元拡散運動が見い出されている。拡散運動の存在はグアニジニウム、トリメチルアンモニウムイオン系についても明らかに示され、更に交流電気伝導度測定により確認されている。また、 $^1\text{H}$  NMR スピン格子緩和時間の温度変化の測定を行い、これらの分子運動による緩和を検出し、運動の活性化エネルギー、速度を求めている。その結果、分子運動はバルクの結晶中とは異なり、運動の速さが大きな分布を示し、層間分子は種々の異なる結晶場中に置かれていることが明らかにされた。特に、雲母とサポナイトにはこの分布に大き

な違いがあり、その違いにはサポナイトの構造の乱れが強い影響を与えていることが示されている。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

これまでに報告されている粘土鉱物層間の有機イオンの構造については、イオンの長軸が2次元面に垂直か、大きな角度をなして配向する場合はほとんどで、分子軸が面に平行に配向する理想的2次元構造を有する系を得た例はほとんどなく、本研究は、2次元の研究に極めて適した系の作製に成功している点が注目に値する。その結果、2次元固体、2次元液体と呼ぶべき新しい物質状態を粘土層間に実現している。2次元のイオン系というバルクと異なる分子集合体の特異性として、著者はその運動状態に着目して、二次元系固有の運動として、棒状分子軸の面内回転、2次元自己拡散、分子面を固定した自己拡散などの、これまでに報告のない新しい型の運動を見い出しており、2次元系分子ダイナミクスという新研究領域の開拓が期待される。

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。