

氏 名 (本 籍)	おおくぼ のりあき 大久保 宜 昭 (栃木県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 乙 第 43 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 55 年 10 月 31 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
審 査 研 究 科	物 理 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	<sup>93</sup> Nb and <sup>35</sup> Cl Nuclear Quadrupole Resonance Study in Niobium Pentachloride and the related Compounds (五塩化ニオブと関連化合物のニオブ 93 および塩素 35 の核四重極共鳴による研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 阿 部 聖 仁
副 査	筑波大学教授 工学博士 松 浦 悦 之
副 査	筑波大学教授 理学博士 澤 田 克 郎
副 査	筑波大学助教授 理学博士 長 沢 博

## 論 文 の 要 旨

遷移金属の五ハロゲン化合物には、結晶構造の構成単位として2分子または4分子の多量体構造をとるものがある。遷移金属原子を中心に、まわりを取りかこむ6ケのハロゲン原子が8面体をつくり、隣り合う8面体は互に共有するハロゲン原子を持つ。このような多量体構造をとる化合物について、化学結合、分子運動等の解明が切望されている。本論文では、 $\text{NbCl}_5$ および $\text{NbBr}_5$ について4.2 Kから約600 K迄の範囲で<sup>93</sup>Nb核および<sup>35</sup>Cl核の核四重極共鳴(NQR)スペクトルを観測し、構成原子の原子価軌道の電子分布、固体分子の熱振動、結晶構造の相転移等に関する新しい知見を得た。

著者は、スピン9/2をもつ<sup>93</sup>Nb核の4本のNQR線から核四重極結合定数( $e^2Qq$ )と電場勾配非対称定数( $\eta$ )を定める精密な数値計算法を考案した。この方法により決定した $\text{NbCl}_5$ の<sup>93</sup>Nb核の $e^2Qq$ と $\eta$ の温度依存性から、 $\text{NbCl}_5$ は15 Kで結晶構造の相転移を生ずる事と、 $e^2Qq$ が110 Kで極大になる特異な温度依存性をもつことを明らかにした。同じ試料について観測された5本の<sup>35</sup>Cl核のNQR線も、その共鳴周波数の温度依存性から相転移の存在を示した。5本の共鳴線は、共鳴周波数の温度依存性の差から15 K以上で1) 温度係数が負になる1本、2) 温度係数が正になる2本、および3) 温度曲線が極小点をもつ2本の3つのグループに分類される。著者は次の方法に従って<sup>35</sup>Cl核および<sup>93</sup>Nb核のNQRスペクトルの解析を進めた。ClおよびNbの化学結合軌道としてそれぞれSP

混成軌道および $SP^3d^2$ 正 8 面体型混成軌道を考え、Cl-Nb間の化学結合に対しイオン結合、 $\sigma$ 結合、 $\pi$ 結合の寄与を考慮して $^{35}\text{Cl}$ 核および $^{93}\text{Nb}$ 核をとりまく電場勾配テンソルの計算を行った。 $\text{NbCl}_5$ が少し歪んだ 8 面体構造をもつことによる補正として電場勾配テンソルの座標変換による近似計算法を考案した。この計算結果とスペクトル構造を比較対照しながら解析を進め、3つのグループに分類される $^{35}\text{Cl}$ 核のNQRスペクトルの同定と、 $^{93}\text{Nb}$ 核の $e^2Qq$ を矛盾なく説明した。 $\text{NbBr}_5$ や関連する遷移金属のハロゲン化合物についてもこの計算方法を利用してNQRスペクトルが説明できることが示された。 $\text{NbCl}_5$ ではNQRスペクトルの温度依存性を説明するために、2量体を単位とした分子振動の他に、Nb-Cl結合対それぞれの分子内振動が必要であることが明らかにされた。また 15 K 近傍では既存の理論では説明できない興味ある温度依存性を示すことが指摘された。

## 審 査 の 要 旨

この論文は、遷移金属の五ハロゲン化合物についてハロゲンのNQRスペクトルの観測を手がかりとして、遷移金属原子核をとりまく電場勾配テンソルを推定する計算法を考案したことが高く評価される。著者はその計算法にもとづき世界ではじめて $^{93}\text{Nb}$ 核および $^{181}\text{Ta}$ 核の電場勾配テンソルのパラメーターの推定を行った。実験面で、1)この研究でとりあげた試料 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{NbBr}_5$ は、共に空气中で急速に分解する取り扱いの困難な物質であるが、著者はその取り扱い法に工夫をこらしX線回折をしらべることに成功したことおよび、2) NQR分光器、信号変調器、クライオスタットの改善をはたし、4.2 Kから 600 K迄の範囲でスペクトルを観測し、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{NbBr}_5$ についていま迄知られていなかった結晶構造の相転移の存在を指摘したことも評価される。

以上のように著者が $\text{NbCl}_5$ のNQRスペクトルの観測により、Nb-Cl間の化学結合軌道の電子分布について解明を行い、 $^{93}\text{Nb}$ 核をとりまく電場勾配テンソルを推定する基礎理論を発表したことはこの方面の研究として注目すべきものであり、学界に対する貢献も大きい。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。