



Title	THE CRYSTAL STRUCTURES OF FERROELECTRIC NH ₄ H(CIOH ₂ COO) ₂ AND ITS RELATIONSHIP ON THE ISOTOPE EFFECT OF THE HYDROGEN BOND
Author(s)	Ichikawa, Mizuhiko
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24572
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	市 川 瑞 彦
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 5 1 3 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 19 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	強誘電体 $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ の結晶構造と水素結合の 同位体効果との関係
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 千 原 秀 昭
	教 授 関 集 三 教 授 角 戸 正 夫

論 文 内 容 の 要 旨

強誘電体 $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ の X 線結晶構造解析を常誘電相と強誘電相の両相において行った。常誘電相の測定は室温で行ない積分型ワイセンベルグカメラを用いた与真法のデータと 4 軸自動回折計によるデータの両方を用いて、最終的な R 値 7.0% と 6.8% をそれぞれ得た。強誘電相のデータは窒素ガス吹きつけ法による低温ワイセンベルグカメラを用いて 80 K で行ない、マイクロフォトメータで強度測定を行なった。最終的な R 値は 10.6% であった。

2 つのモノクロル酢酸基は 2.432 Å という強誘電体では最も短い水素結合によって結ばれダイマーをつくっている。相転移に伴ってダイマーには著しい変化はみられないが NH_4 イオンにかなりの変位がみられた。本物質が属する Type A とよばれる MHX_2 型のモノカルボン酸の酸塩に共通してみられる赤外スペクトルの異常やこの系列の物質における中性子線回折の結果の検討により、本物質の水素結合のポテンシャルは単一極小型であると結論された。このことからこの物質の相転移機構は通常水素結合強誘電体で考えられている二極小ポテンシャルに基づく秩序無秩序型とは異なって、プロトンが相転移の引き金という主要な役割を果たさない、強誘電体でははじめての例であることが結論された。この相転移機構は本物質の転移点の同位体効果が 11 K とあまり大きくはないことと矛盾しない。また N を含む秩序無秩序モデルも否定された。なお、これらの結論は千原らによる核四重極共鳴・緩和時間、ラマン、IR、比熱等の測定結果とも矛盾しない。

この結果と関連して、一般的に水素結合が強誘電体の相転移に果たす役割について知見を得るため O—H と O…O 距離の相関や O…O 距離の同位体効果をさまざまな X 線・中性子線データを用いて検討した。それらの結果を基礎に対称結合の構造を検討し、二極間の距離や O…O 距離の同位体効果と転

移点の同位体効果との間には対応関係が認められることを指摘した。即ち、相転移をする結晶が高温相で対称結合をもち且つ距離が約2.5から2.6Åの間にあるとき転移点の同位体効果が大きく、非対称結合の場合や対称結合でも上記以外の距離の場合には大きくはない。これらの結果は本物質の場合と一致するものである。

論文の審査結果の要旨

市川君の学位論文は、強誘電体である $\text{NH}_4\text{H}(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ 結晶の構造を精密に決定し、短い水素結合の構造に対する重水素効果と相転移温度に対する影響を精密解析の行われている物質についてしるべ、はっきりした相関をはじめて指摘したものである。

まず室温における結晶構造解析により、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合距離としてこれまで知られている最も短い2.432Åを得、これが単一極小型の対称水素結合であることを見出した。Rインデックスは0.068であった。強誘電転移以上の温度で単一極小をもつ水素結合のはじめての例である。また80Kにおいて強誘電相の構造決定を行った。水素結合は2.457Åと殆んど同じ長さで、しかもクロロアセート部分の構造は室温と同じであるため、多くの酸性塩の場合とは異なり、水素結合上のプロトンの秩序・無秩序転移ではなく、それがトリガーになっているものでもない。アンモニウムイオンは強誘電相では位置がずれることから、いわゆる中間型である。このような場合には水素結合のプロトンを重陽子で置換したときの同位体効果が一般に小さいことも合致する。

多くの精密構造データの吟味から、対称水素結合におけるプロトンの位置についての考察を行った。その結論は(1) $\text{O}-\text{H}$ と $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離に相関があり、 $\text{O}\cdots\text{O}$ が2.47Å以下の場合はHは中央にあるが2.57Å以上では二極小で無秩序型になる。(2) $\text{O}\cdots\text{O}$ が2.44~2.64Åの間でD置換により0.03Åに達するのびがみられ、それより短くても長くても変化はない。(3)転移温度に対する同位体効果は $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離と相関があり、2.5~2.6Åのときに大きい、それ以外のときは小さいという意外な結果が得られた。

以上概要を述べたように市川君の論文は新しい型の強誘電転移を見出し、それが水素結合によらない機構であることを明かにし、従来存否について両論あった同位体効果について、 $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離の大きさによって存否が分れることを明確にした点で、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。