Osaka University Knowledge Archive

Title	Phase Transitions and Chemical Reactions in Simple Hydrogen-bonded Molecular Solids under Pressure
Author(s)	坂下, 真実
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2526
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏　　名	坂下（玉置）真実（さかした（たまおき）まみ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理学）
学位記番号	第　１９６３１　号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第２項該当
学位論文名	Phase Transitions and Chemical Reactions in Simple Hydrogen-bonded Molecular Solids under Pressure （水素結合をもった単純な分子性結晶の圧力誘起相転移と反応）
論文審査委員	（主査） 教　授　則末　尚志 （副査） 教　授　足立桂一郎　　教　授　佐藤　尚弘　　助教授　金子　文俊

論文内容の要旨

分子性結晶は、分子同士が弱い分子間相互作用（主にファン・デル・ワールス力）によって集合し形成された結晶である。分子性結晶は柔らかいため、圧力をかけると大きく圧縮されて分子配列の変化や化学結合の再編が起こる。分子間に水素結合が存在する場合には、水素結合の対称化など高圧力下での興味深い現象が期待される。本研究では、常圧では見られない分子配列や結合状態を発現させる目的で、水素結合をもった単純な分子性結晶である氷、硫化水素、アセチレンを対象物質として圧力誘起相転移と反応について調べた。

本研究の特徴は、圧力発生装置であるダイヤモンド・アンビル・セルと顕微赤外吸収測定とを組み合わせたところにある。ダイヤモンド・アンビル・セルは、対向する二つのダイヤモンドの先端で試料を挟んで圧縮する装置である。ダイヤモンドが広い波長領域に対して透明であるために、圧力をかけたままの状態で試料の観察と光学測定が可能となる。水素結合状態について調べる上で赤外吸収測定は非常に有力な手段であるが、小型で効率良く赤外線を通し、かつ、高圧力を発生できるセルは普及していなかった。本研究では、ダイヤモンド・アンビル・セルを改良することで、100 万気圧を超える高圧力下での顕微赤外吸収測定を可能にした。

本研究により、分子間水素結合と分子内共有結合の高圧力下での振舞いが明らかになった。氷は強い水素結合をもつ最も代表的な水素結合物質である。理論計算により 30～80 万気圧で水素結合の対称化が起こることが予測されていた。氷に高圧力をかけると、60 万気圧付近で分子が壊れ、水素結合の対称化が観測された。対称化した氷の中では水素原子が二つの酸素原子のちょうど中間に位置した三次元構造ができていると考えられる。この対称氷は高圧力下でのみ観測される。氷の姉妹分子である硫化水素は、氷の酸素原子を硫黄原子に置き換えた形の分子である。氷に比べて水素結合は弱く、約 10 万気圧以下の圧力では固体中でも分子が回転している。硫化水素に圧力をかけると、水素結合の対称化は起こらずに約 27 万気圧で分子解離が起こって硫黄が生成した。重水素化物（硫化水素-d）の場合にも、ほぼ同じ圧力で分子解離が起こったことから、硫黄原子の接近がきっかけとなって分子解離が起こると考えられる。アセチレンは分子内に不飽和な結合（炭素－炭素三重結合）をもつため、約 4 万気圧で重合反応が起こってポリアセチレン様の共役鎖が生成した。反応開始直前には、分子間水素結合の影響で分子はT型の配置を取っているが、反応の進行に伴って分子配列の乱れが観測された。14 万気圧まで加圧すると、トランス型・シス型の共役鎖部分と枝分かれ部分をもつ重合体となった。硫化水素やアセチレンの高圧力下での反応は、触媒や溶媒を使わない一種の高圧固相重合反応といえる。

論文審査の結果の要旨

分子性結晶は、分子同士が弱い分子間相互作用によって集合し形成された結晶である。それらは柔らかいため、圧力をかけると大きく圧縮されて分子配列の変化や化学結合の再編を受ける。分子間に水素結合が存在する場合には、水素結合の対称化など高圧力下での興味深い現象が期待される。坂下（玉置）真実さんは、常圧では見られない分子配列や結合状態を発現させる目的で、水素結合をもった単純な分子性結晶である氷、硫化水素、アセチレンを対象物質として圧力誘起相転移と反応について調べた。その研究の特徴は、圧力発生装置であるダイヤモンド・アンビル・セルと顕微赤外吸収測定とを組み合わせたところにある。ダイヤモンド・アンビル・セルは、対向する二つのダイヤモンドの先端で試料を挟んで圧縮する装置である。ダイヤモンドが広い波長領域に対して透明であるために、圧力をかけたままの状態で試料の観察と光学測定が可能となる。水素結合状態について調べる上で赤外吸収測定は非常に有力な手段であるが、小型で効率良く赤外線を通し、かつ、高圧力を発生できるセルは普及していなかった。坂下さんは、ダイヤモンド・アンビル・セルと赤外分光器を改良することで、100 万気圧を超える高圧力下での顕微赤外吸収測定を可能にした。

本論文では、以下に述べるように、分子間水素結合と分子内共有結合の高圧力下での振舞いが明らかされた。氷は強い水素結合をもつ最も代表的な水素結合物質である。理論計算により 30～80 万気圧で水素結合の対称化が起こることが予測されていた。氷に高圧力をかけると、60 万気圧付近で分子が壊れ、水素結合の対称化が観測された。対称化した氷の中では水素原子が二つの酸素原子のちょうど中間に位置した三次元構造ができている。この対称氷は高圧力下でのみ観測された。硫化水素は、氷の酸素原子を硫黄原子に置き換えた形の分子で、氷に比べて水素結合は弱く、約 10 万気圧以下の圧力では固体中でも分子が回転している。硫化水素に圧力をかけると、水素結合の対称化は起こらずに約 27 万気圧で分子解離が起こって硫黄が生成した。重水素化物（硫化水素-d）の場合にも、ほぼ同じ圧力で分子解離が起こったことから、硫黄原子の接近がきっかけとなって分子解離が起こると考えられる。アセチレンは分子内に不飽和な結合（炭素－炭素三重結合）をもつため、約 4 万気圧で重合反応が起こってポリアセチレン様の共役鎖が生成した。反応開始直前には、分子間水素結合の影響で分子は T 型の配置を取っているが、反応の進行に伴って分子配列の乱れが観測された。14 万気圧まで加圧すると、トランス型・シス型の共役鎖部分と枝分かれ部分をもつ重合体となった。

以上のように、強い水素結合もつ分子（氷）では高圧力下で水素結合の対称化が起こり、弱い水素結合をもつ分子（硫化水素、アセチレン）では高圧力下で水素が離れ、分子間で化学結合が形成されること、さらには、硫化水素やアセチレンの高圧力下での反応は、触媒や溶媒を使わない一種の高圧固相重合反応であることを明にした。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。