

Title	Nuclear Magnetic Resonance Studies of Dynamical Structure of One-Dimensional Hydrogen-Bonded System in the Acid Salts of Some Dicarboxylic Acids
Author(s)	宮久保, 圭祐
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3094126
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	宮久保圭祐
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 11213 号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Nuclear Magnetic Resonance Studies of Dynamical Structure of One-Dimensional Hydrogen-Bonded System in the Acid Salts of Some Dicarboxylic Acids (二価カルボン酸の酸性塩における1次元水素結合系の動的構造の核磁気共鳴による研究)
論文審査委員	(主査) 教授 中村 巨男 (副査) 教授 京極 好正 教授 松尾 隆祐

論文内容の要旨

固体中で水素結合が形成する多様な組織構造は分子結晶の物性を変化に富んだものにする。組織構造の一つに水素結合による一次元鎖構造がある。そこでは異方的な電気伝導度が観測され、水素結合の間に強い相関があると考えたソリトンモデルで解釈されているけれども、その妥当性については依然としてさかんに論議されている。本研究の目的は、一次元水素結合鎖での実際の動的挙動のメカニズムを実験的に明らかにしていくことである。

多くの二価カルボン酸の酸性塩、すなわち酸水素の半分だけが金属イオンなどで置き換えられた塩でも、二価カルボン酸の両端がそれぞれ1本の水素結合でつながれた鎖状構造が見出されている。アセチレンジカルボン酸水素カリウム (KH(adc)), アセチレンジカルボン酸水素ルビジウム (RbH(adc)), テレフタル酸水素カリウム (KH(tp)), は典型的な例である。本研究ではこれらの物質の一次元水素結合鎖中の水素原子の動的挙動を調べた。

従来このようなカルボン酸の酸性塩ではその水素結合が非常に短いために、水素が受けるポテンシャルエネルギーは単一極小型であると考えられてきた。RbH(adc) および KH(tp) の X線構造解析を行うと水素結合が対称的な水素結合であり、かつ二重極小型を示唆する差合成図が得られた。水素結合中の水素を重水素に置換した試料の重水素 NMR においては、水素結合距離の温度変化と連動して四重極結合定数が変化することが明らかになった。この実験結果も二重極小型水素結合の存在を支持している。

プロトンのスピン格子緩和速度 T_1^{-1} を測定した結果、温度上昇に伴う緩和速度の増大と、さらには極大が見出され、これから二重極小ポテンシャル中で水素の運動が熱活性化されていることがわかる。しかしながら、 T_1^{-1} の周波数依存性は、二重極小ポテンシャル内部でのランダムな水素移動 ($T_1^{-1} \propto \omega^{-2}$) では説明できない。つまり実測 $T_1^{-1} \propto \omega^{-\alpha}$, ($\alpha \sim 0.5-1.5$) の周波数依存性を示す。このような周波数依存性を起こす要因を探るために、局所的な非対称性を取り込んだトンネルモデルや、水素結合の間に強い相関を取り入れたソリトンモデルや、あるいは水素結合間の相互作用が中間的な強さの時に期待される二重極小ポテンシャルの乱雑な揺らぎを取り入れたモデルによる解析を行った。その結果乱雑なポテンシャルの揺らぎを考えないと実験結果を十分に説明できない事が判明した。これは、水素結合鎖中の水素が“カオス状態”になっているとみなせる事を示唆している。

論文審査の結果の要旨

種々のジカルボン酸の酸性塩の結晶は分子やイオンが非常に短い水素結合でつながった一次元鎖から成っており、強誘電性や生体活性研究のためのモデル物質とみなされる。宮久保圭祐君は、X線結晶構造解析により、アセチレンジカルボン酸とテレフタル酸の酸性カリウムおよびルビジウム塩結晶における水素結合が従来考えられていたような単一極小ポテンシャル型でなく、二極小型であることを見いだした。またこれらの物質についてプロトン磁気緩和、重水素共鳴および Rb 磁気緩和の測定を行い、これらの化合物における水素結合鎖の中ではプロトン同士が互いに複雑な相互作用をしながら二極小ポテンシャル中を運動しており、その運動は個々のプロトンの運動の相関時間に分布をもたせることによって説明できることを見いだした。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。