

氏 名	喜 多 保 夫 き た やす お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 978 号
学位授与の日付	昭 和 62 年 7 月 23 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	Dipole of Centrosymmetric Dimer of Fatty Acid : Limitation of the Vector Sum Law (対称系である脂肪酸二量体の双極子：ベクトル和則の適用限界)
論文調査委員	(主 査) 教 授 花 井 哲 也 教 授 竹 中 亨 教 授 雜 賀 亞 幌

論 文 内 容 の 要 旨

一般に対称な分子あるいは分子系は、ベクトル和則により電気双極子を持たず、誘電緩和を起こさないと考えられている。しかしながら、ベクトル和則は厳密には各瞬間の双極子系にのみ成立するのに対し、誘電緩和を起こす双極子は、ほぼ緩和時間程度の長さにあわせて統計平均されたものである。したがって対称系でも双極子を持ち得ることになる。本論文は、対称系である脂肪酸二量体が双極子を持つことを実験的に見出し、その双極子の成立機構を論じたものである。

申請者は、undecanoic acid, tridecanoic acid, pentadecanoic acid, (以上、奇数脂肪酸) dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, (以上、偶数脂肪酸) などの、脂肪酸を取り上げ、二量体を構成している固体状態で誘電測定を行なった。ここに測定した固体脂肪酸は、プラスチックフローを起こし熱膨張も大きいため、試料の厚さが変化し、正確に誘電率を測定することは一般に困難である。申請者は試料の厚さと電気容量を同時測定できる電極を工夫製作し使用することにより、正確な誘電率値を得ている。また再結晶によって試料の精製を行い、純度をガスクロマトグラフィーおよび融点測定により確かめている。誘電測定の結果、三種類の奇数脂肪酸において誘電緩和を見出し、いずれの緩和も緩和周波数が温度上昇とともに高周波側に移動すること、および通常双極子による緩和と異なり緩和強度が温度上昇と共に大きくなることを観測した。さらに偶数脂肪酸の測定では誘電緩和が認められなかった。

これらの実験結果を説明するために、申請者は、この現象がヤーン・テラー効果によるものではないと考え、次のような双極子生成機構を提案している。個々の双極子は互いにある程度の相関を持って運動している。この運動は周囲からの無秩序な力や結晶場などにより攪乱されている。この攪乱が二つの双極子を結ぶ力(脂肪酸の場合は水素結合)に比べて大きい場合には、両双極子の運動は相関を失う。相関が小さくなると双極子は個別に電場と相互作用する性質を持ち始める。その結果、系全体としては双極子モーメントを生じる。さらに、この考えを定量化し、立式して、両双極子間相対運動の位相遅れを表すパラメーターを導入して計算を進めている。その結論として、両双極子を含む全体の統計平均モーメントの大き

さが位相遅れに比例することを示した。この機構で生じた双極子は、その方向が一定であり、大きさが時間的に変化することも導かれた。さらに、双極子モーメントの理論値は実験値と良く一致した。誘電緩和が奇数脂肪酸で観測され、偶数脂肪酸では観測されなかった事実は、結晶形の違いにより偶数脂肪酸では、水素結合が強く、運動の相関も失われず、位相遅れも小さいためであると結論している。

参考論文 10 編は、おもに誘電的研究である。

論文審査の結果の要旨

対称な分子系は双極子を持たないと考えられている。しかし、分子系が内部的に運動している場合には、この考えは必ずしも成り立たない。本論文において申請者は、信頼性の高い測定方法を開発し、誘電緩和の温度依存性などを実験観察し、さらにこれらの実験結果に対して、合成双極子モーメントの生じる動的モデルを提案している。このモデルは、対称系のみならず分子系一般に広く適用できるものであり、分子、原子運動の研究を大きく進展させることが期待できる。

脂肪酸の誘電的性質に関しては、すでに幅広い関心が寄せられているが、従来は、完全な対称系ではないような液体状態の研究が主であった。申請者は、完全な対称系と考えられる二量体脂肪酸類の固体状態での誘電測定を行い、三種類の奇数脂肪酸について誘電緩和を見出した。これにより、対称系でも双極子を持ち得ることを実験的に見出した。また誘電測定については、試料の形状と電気容量を同時に測定できるような電極を製作し、変形の大きい脂肪酸固体についても正確な誘電率と誘電損失を得ることが出来るようになった。このように新しく開発された電極を含む測定系は、精密な誘電率測定法として、重要な意味を持つ。申請者は、実験結果の解析に当り、分子系が内部運動している場合、長い時間域に対しては、ベクトル和則が成立しないことを理論的に明らかにした。これを推し進め、従来は対称と考えられていた系においても双極子モーメントが生じるようなモデルを提案した。このモデルは、ヤーン・テラー効果に依るものではなく、新しい着想に基づくものである。今後このモデルに基づく理論的双極子モーメントが他の実測例においても発見され、双極子の運動に関する研究が大きく発展するものと思われる。このモデルは奇数脂肪酸と偶数脂肪酸の性質の違いをも良く説明し、十分に妥当なモデルである。申請者は、さらに結晶形と関連づけて水素結合を論じ、結晶形や水素結合の強さが、どのように誘電的性質に反映するかを明らかにした。このことにより、水素結合の研究に対しても価値ある寄与をなしている。

以上に述べたように、申請論文は脂肪酸類の固体状態に於ける誘電特性について、多くの重要な実験結果を提示し、これに新しい理論的解釈を与えたものであり、当該研究分野に寄与するところは大きい。

参考論文 10 編は、おもに誘電的性質の研究であり、申請者のこの分野における広い学識を示すものである。

したがって本論文は、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。