

宮 島 清 一 (助 教 授) *)

A-1) 専門領域：凝縮系の磁気共鳴分光学

A-2) 研究課題

- a) パルス磁場勾配NMR法の開発
- b) 液晶の相転移とダイナミクス
- c) アルカリ - 水素 - 炭素系化合物の構造と電子状態
- d) 単層カーボンナノチューブの電子状態
- e) 疎水性二次元細孔中に閉じ込められた水分子の構造とダイナミクス
- f) フラーレン化合物の構造相転移と低温電子状態
- g) 水素結合性固体の誘電物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝縮系における分子の並進運動を、振動や回転の自由度から切り離して選択的に測定する手法としてパルス磁場勾配NMR法がある。この手法をスピン間が強く双極子結合した系の、しかも異方的な拡散係数 (D) テンソルの測定へと拡張するための方法を開発し、分光器を製作した。回転4極コイルによって生じる 12 Tm^{-1} の2次元磁場勾配によって液晶の異方的な D テンソルを決定した。
- b) 液晶における反強誘電秩序の微視的起源を明らかにするために ^{13}C NMRによる実験研究を行った。その結果、極性分子間の双極子相互作用による安定化を実現するうえで有利に作用する分子構造(いわゆる屈曲鎖モデル)が液晶状態で実現していることを立証した。また、回転系二重共鳴における過渡的磁化振動構造から、キラル中心近傍の分子内運動が誘電秩序形成と密接に関係していることを示した。等方及び配向スペクトルの完全帰属を行った。
- c) 最外殻に1個のs電子を持つアルカリ金属原子と水素は、電子系を持つホスト格子中に取り込まれた時、多彩な電子構造をとることが期待される。種々のアルカリ- C_{60} 及びアルカリ- C_{70} 化合物について、主に *in-situ* NMR法を用いて、水素の吸蔵、反応過程をその場観測することにより反応の制御を行い、種々のアルカリ-水素-フルラーレン化合物を合成し、格子中における水素の状態及びその安定性について検討した。さらに、どのような原子配列および電子物性が実現しうるかを明らかにすることを目的として、アルカリ-単層カーボンナノチューブ化合物の合成及び *in-situ* NMR法による水素吸蔵過程の研究を行い、アルカリ-水素-単層カーボンナノチューブ集合体中において、一次元的な水素配列が実現している可能性を明らかにした。
- d) 単層カーボンナノチューブは、合成時に強磁性金属を触媒として用いることが多い為、これまで単層カーボンナノチューブの固体NMRに関するきちんとした報告がなかったが、非強磁性金属を触媒として合成し、注意深く精製を行った単層カーボンナノチューブ試料を用いて ^{13}C -NMRの測定に初めて成功し、その電子状態の特異性を明らかにした。
- e) 二次元疎水性細孔をもつ活性炭素繊維中に吸着された水分子のダイナミクスおよびその凍結挙動を ^1H -NMRにより明らかにし、二次元氷形成の可能性について検討した。
- f) $\text{Na}(\text{THF})_x\text{C}_{60}$ 化合物の構造相転移に伴う分子運動の詳細な変化および低温電子状態を ^{23}Na , ^1H , ^{13}C -NMRスペ

クトルおよびスピン格子緩和時間を測定することにより明らかにした。

- g) 分子内水素結合による互変異性がもたらす固体誘電物性を研究した。特に9 - ヒドロキシフェナレノン誘導体における重水素誘起不整合と相転移の起源を極低温重水素 NMR によって解明した。水素体ではトンネル運動が系の基底状態を形成するのに対して、重水素体ではトンネリングが抑制される結果、水素体では隠れていた分子間双極子相互作用が顕在化し、重水素の反強誘電的秩序化を引き起こすこと、また、不整合構造の起源はこれとは別の自由度に基づくものであることを明らかにした。

B-1) 学術論文

T. NAKAI, S. MIYAJIMA, Y. TAKANISHI, S. YOSHIDA and A. FUKUDA, "High Resolution ^{13}C NMR Study of an Antiferroelectric Liquid Crystal: Verification of the Bent Chain Structure," *J. Phys. Chem. B* **103**, 406-416 (1999).

T. NAKAI, H. FUJIMORI, D. KUWAHARA and S. MIYAJIMA, "Complete Assignment of ^{13}C NMR Spectra and Determination of Orientational Order Parameter for Antiferroelectric Liquid-Crystalline MHPOBC," *J. Phys. Chem. B* **103**, 417-425 (1999).

S. YOSHIDA, B. JIN, Y. TAKANISHI, K. TOKUMARU, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. KUSUMOTO, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, "A Bent and Asymmetrically Hindered Chiral Alkyl Chain of an Antiferroelectric Liquid Crystal as Observed by ^2H NMR," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 46-48 (1999).

K. TOKUMARU, B. JIN, S. YOSHIDA, Y. TAKANISHI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, "Molecular Rotation in an Antiferroelectric Liquid Crystal by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spin-Lattice Relaxation Time Measurement," *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 255-259 (1999).

H. OGATA and S. MIYAJIMA, "Structural and electronic properties of hydrogen-absorbed alkali- C_{60} compounds," *Synth. Met.* **103**, 2378-2379 (1999).

K. SUGIURA, K. IWASAKI, K. UMISHITA, S. HINO, H. OGATA, S. MIYAJIMA and Y. SAKATA, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Metallo Porphyrins Having Bulky Substituents: Standard Values of Core Ionization Potentials," *Chem. Lett.* 841-842 (1999).

D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA, "Novel Satellites in a Two-Dimensional Spin-Echo NMR Experiment for Homonuclear Dipole-Coupled Spins in Rotating Solids," *Chem. Phys. Lett.* **305**, 35-38 (1999).

B-3) 総説、著書

宮島清一、中井利仁、「講座 液晶の実験分光学 第4回：NMR分光法（その1）」、*液晶* **3**, 43-51 (1999).

宮島清一、中井利仁、「講座 液晶の実験分光学 第5回：NMR分光法（その2）」、*液晶* **3**, 124-132 (1999).

宮島清一、中井利仁、「講座 液晶の実験分光学 第6回：NMR分光法（その3）」、*液晶* **3**, 205-212 (1999).

宮島清一、「エッセンシャル化学辞典」、分担執筆、東京化学同人 (1999).

B-4) 招待講演

緒方啓典、「フラーレン化合物のNMR」、日本大学自然科学研究所主催「磁気共鳴分光学の物性科学への応用」、1999年8月20日 - 22日。

緒方啓典, 「カーボンナノチューブのNMR」, 特定領域研究(A)「フラーレン・ナノチューブネットワーク」主催
平成 11 年度第二回公開ワークショップ, 1999 年 11 月 10 日 - 12 日 .

B-6) 学会及び社会的活動

宮島清一, 日本化学会東海支部常任幹事(1995-1997).

宮島清一, 日本物理学会分子性結晶、液晶、有機半導体分科世話人(1987-88).

宮島清一, 日本液晶学会誌編集委員(1997-1999).

緒方啓典, フラーレン研究会幹事 .

C) 研究活動の課題と展望

凝縮系におけるNMR分光学の新手法を開拓し、それをもとに物性研究の新展開を図ることを課題としている。

*) 1999 年 3 月 31 日辞職