



Title	CRYSTAL DYNAMICS AND RELATED SOLID STATE PROPERTIES OF POLYMERS
Author(s)	Kitagawa, Teizo
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/24578">https://hdl.handle.net/11094/24578</a>
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)	北 <small>きた</small>	川 <small>がわ</small>	禎 <small>てい</small>	三 <small>ぞう</small>
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1	7	1
		1	1	号
学位授与の日付	昭和 44 年 3 月 28 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	高分子結晶の格子力学および関連する物性			
論文審査委員	(主査)			
	教授 宮沢 辰雄			
	(副査)			
	教授	千原	秀昭	教授 角戸 正夫

### 論文内容の要旨

高分子結晶の分光学的、熱力学的、弾性的及び結晶学的物性を統一的に取扱う方法論を研究し、実際の結晶に近いモデルにもとづいた現実的な計算法を開拓した。そして、ポリエチレン結晶について、分子内ポテンシャルと分子間ポテンシャルを用いて物性量を数値計算した。まず結晶振動を対称直交座標を用いて一般的に取扱い、格子振動による赤外吸収とラマン散乱、赤外吸収帯の結晶場による分裂、結晶振動の振動数分布、150°K 以下の比熱、10°K 以下の比熱、結晶のマクロな弾性率と音波の速度、ヤング率、結晶の  $k$  グループと振動数分散曲線の対称性、中性子の弾性および非弾性散乱の断面積とその異方性、結晶振動による二量子赤外吸収、X線回折強度の温度因子とその異方性、等を理論計算したところ、それぞれの実測値とよく一致する結果を得た。

### 論文の審査結果の要旨

高分子結晶の振動スペクトルとポテンシャル関数を理論的に取扱うことは、関連する分光学的データおよび物性データを総合して解析するために重要である。

この研究では、斜方晶ポリエチレンについて、赤外吸収帯の結晶場分裂および遠赤外格子振動の実測値をよく再現するようにして、隣接分子鎖の H……H 原子間の力の定数を求めた。そして弾性定数を取扱い、分子鎖方向および分子間方向のヤング率を計算して、実測とよく対比する結果を得ている。

つぎに、ポリエチレン結晶の対称座標ベクトルを用いて、振動スペクトルを取扱っている。特定の波動ベクトルの振動の縮重度を、Maradudin の理論によって求め、数値計算によっても確かめた。いくつかの方向の波動ベクトルについて、振動数の分散曲線を計算し、とくに分子軸方向の波動ベク

トルによって、振動数が著しく変わることを見出した。これは、高分子結晶における復元力の異方性によるものである。さらに、固有ベクトルの計算によって、C-C-C 変角と C-C 内部回転、並進および回転モードの寄与を明らかにしている。

つぎに、第一ブリルアン帯において、数多くの波動ベクトルをとって振動数（および固有ベクトル）を計算し、ポリエチレン結晶の振動数分布を求めた。これによって、150°K 以下の温度の比熱を計算した結果は、Wunderlich の比熱値によく一致する。弾性定数から、音響分枝の振動数分布を求めて、10°K 以下の比熱を計算した値も、Reese の実測値によく一致する。

また、ポリエチレン結晶の遠赤外吸収を測定し、二量子過程による吸収帯を見出し、振動数分布にもとづいて、その帰属を明らかにした。分子軸方向およびそれに垂直の方向について、炭素原子の温度因子を計算し、並進振動の寄与が主であって、回転振動の寄与は小さいことを見出した。

ポリエチレン結晶の熱中性子散乱スペクトルは、Myers らが実測していたが、この研究では弾性および非弾性散乱断面積（一量子、二量子、三量子過程）の数値計算に適する式を導いた。そしてポリエチレン結晶の水素原子核による非干渉性散乱断面積 およびその異方性を計算し、実測されているピークの帰属を明らかにした。弾性散乱断面積の異方性を計算した結果も実測結果とよく一致する。

以上を要するに、この研究は、ポリエチレンを例として、高分子結晶の振動スペクトルを取扱い、分光学的データおよび物性データを総合的に取扱って、それらの関連を明らかにしたものであって、理学博士の学位論文として、十分に価値があると認める。