

Title	THERMODYNAMIC STUDIES ON BIPHENYL AND RELATED SUBSTANCES
Author(s)	齋藤, 一弥
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/2497">http://hdl.handle.net/11094/2497</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	さい 齋	とう 藤	かず 一	や 弥
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7 1 7 6	号	
学位授与の日付	昭和 61 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	ビフェニルおよびその関連物質の熱力学的研究 (主査)			
論文審査委員	教 授 千原 秀昭 (副査) 教 授 菅 宏 教 授 桑田 敬治			

### 論 文 内 容 の 要 旨

ビフェニルおよびその関連化合物、合計10物質（ビフェニル、ビフェニル- $d_{10}$ 、*p*-ターフェニル、*p*-ターフェニル- $d_{14}$ 、*p*-クォーターフェニル、4, 4'-ジフルオロビフェニル、*p*, *p*'-ビフェノール、*p*-フェニルフェノール、ペルフルオロビフェニル、ペルクロロビフェニル）について熱力学的研究を行った。分子内のねじれの自由度と巨視的性質の相関にとくに注目した。断熱型熱量計により 4 K から 300 K の温度範囲で熱容量を測定し、第 3 法則エントロピーなどの熱力学関数を求めた。

*p*-ポリフェニレン（ビフェニル、ビフェニル- $d_{10}$ 、*p*-ターフェニル、*p*-ターフェニル- $d_{14}$ 、*p*-クォーターフェニル）結晶にみられる、分子構造の変化を伴った相転移（ねじれ転移）の熱力学諸量を決定した。分子が大きくなるにつれて相転移点は上昇し、転移エントロピーも増大することがわかった。重水素化により転移点は下がる（ビフェニルのロックイン転移のみ上昇）が、転移エントロピーは変化しなかった。

ねじれ転移の性質を相互に比較し、分子の対称性とねじれに対するポテンシャルの性質が、転移の性質に反映していることを明らかにした。*p*-ターフェニルについては、分子間相互作用を計算し、相互作用が二次元的で、イジング模型により熱異常を再現できることを示した。

ビフェニルの熱容量曲線が約 12 K で *p*-ターフェニルのそれと、約 6 K で *p*-クォーターフェニルのそれと交叉する現象を見いだした。格子力学計算により、これはビフェニルのねじれ振動が格子振動にとりこまれているためであることを明らかにした。さらに、ビフェニルと 4, 4'-ジフルオロビフェニルの低温熱容量を比較し、交叉現象におけるインコメンシュレート性の重要性を指摘した。

4, 4'-ジフルオロビフェニル、*p*, *p*'-ビフェノールではねじれ転移による熱異常は観測されなかつ

った。4,4'-ジフルオロビフェニルについて格子エネルギーを計算し、これらでねじれ転移が存在しないことが上述の理解と矛盾しないことを示した。

p-フェニルフェノールでは、その可能性が示唆されていた相転移が実際には存在しないことを明らかにした。

ペルフルオロビフェニルとペルクロロビフェニルの低温熱容量を比較し、前者の方がねじれ振動の力の定数が小さいことを示した。

## 論文の審査結果の要旨

斎藤一弥君の論文は、分子内でC-C単結合のまわりにねじれが発生することによる結晶相転移を低温熱容量の測定と理論的計算とによって研究し、相転移の機構を解明しようとしたものである。たとえばビフェニル分子は気体では2個のベンゼン環が約40°ねじれた構造であるが、室温の結晶では平面構造である。これを冷却すると、40.4 Kでソフトモード型転移を起こし、再び分子内のねじれが生ずる。それと同時に結晶のa, b軸方向に不整合構造が発生する。このソフトモード転移による熱容量異常は非常に小さいもので、約1%熱容量がふくらむ程度である。さらに、冷却すると16.8 Kにさらに小さな熱異常があることを見出した。これはa軸方向の不整合性が消失することに対応する。同様なねじれ転移はp-ターフェニル、p-クォターフェニルでも見出されたが、これらはずっと高い温度にあって、規則・不規則型であり、p-ターフェニルについては二次元Isingモデルで近似される。

斎藤君は多数のビフェニル誘導体および重水素置換体について精密な熱容量測定を行い、その高い精度を駆使して、熱容量の詳細な理論的解析を行い、特にビフェニルにおいては分子内ねじれ振動の力の定数が特に小さいこと、また分子の見るポテンシャルエネルギーが分子内の水素間反撥力と $\pi$ 電子共役、分子間分散力の微妙な釣合できまること、その結果として結晶の振動スペクトルに異常な低振動成分が発生することを示した。

上述のように、本論文は精緻な実験と詳細な理論計算によって、分子性結晶の相転移の特有な微妙さを解明したものであって、理学博士の学位論文として十分の価値があるものと認める。