

Title	ガラス性結晶を形成する物質の相転移の研究
Author(s)	足立, 桂一郎
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30249
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【3】

氏名・(本籍)	あ だち けい いち ろう 足 立 桂 一 郎
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2 1 2 9 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 10 月 23 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	ガラス性結晶を形成する物質の相転移の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 関 集 三 (副査) 教 授 桐 山 良 一 教 授 千 原 秀 昭

論 文 内 容 の 要 旨

液体を結晶化することなく融点よりはるかに低温まで冷却するとガラス状態となる。このような物質は無定形である。しかし結晶を冷却した場合にもガラス状態となることが明らかとなり、そのような結晶のガラス転移点以下の状態をガラス性結晶と呼ぶことが我々の研究室で提唱された。本研究はこのガラス性結晶となる物質について主として熱的性質を中心に赤外吸収スペクトル、NMR等の研究を行ったものである。ガラス性結晶は分子の重心の位置が決っているため、ガラス状態の諸問題を分子論的な立場から研究するためのよい試料であると考えられ、本研究に着手した。その結果、比熱の測定によってガラス性結晶状態の残余エントロピーを計算し赤外吸収スペクトル等の結果と共に種々の観点から議論した。さらに動的な観点からガラス転移現象を研究するため熱量の測定によって緩和現象の研究を行った。又分子の運動状態を研究するため広巾NMRの測定を行った。又ガラス性結晶となる物質は種々の準安定な結晶相を持つが、これらの相の比熱及びNMR等の測定も行った。

第一章 装置及び試料

比熱計はすでに我々の研究室で作覧されている断熱型熱量計を用いた。シクロヘプタノールの比熱測定においては試料を急冷するためにクライオスタットを作り変えた。用いた試料は2,3ジメチルブタン、シクロヘプタノール、シクロヘプタン、シクロヘプタトリエン、シクロヘプテン、シクロヘキサノール等で2,3ジメチルブタンは市販品を分留により精製した。シクロヘプタノール以下は合成した後分留により精製した。2,3-ジメチルブタン及びシクロヘプタノールの絶対純度は99.87%、99.93%であった。

第二章 種々のガラス性結晶となる物質の示差熱解析。

上に述べた種々の物質について示差熱解析を行い転移点、ガラス転移点を見出した。ガラス転移点と転移点の比を取ると0.5~0.7の値となり、通常のガラスにおいてT_g/T_mの値が0.5~0.7となる

こととよく対応していることが明らかとなった。

第三章 広巾NMRの測定

広巾NMRの測定をシクロヘキサノールシクロヘプタン、シクロヘプタノールについて行った。シクロヘキサノールではmotional narrowingがガラス転移点よりかなり低温から始っており、ガラス状態においても運動の自由度のあることが明らかになった。このことはガラス性結晶状態の剛体格子の二次能率の計算からも確認された。これに対しシクロヘプタンの柔粘性結晶相の過冷却状態では通常のガラスと同様のふるまいを示す。シクロヘプタノールでは結晶Ⅰ、Ⅱ及びⅢのいずれもmotional narrowingを示すことが明らかとなった。

第四章 2.3ジメチルブタンの比熱測定

示差熱解析及び比熱の測定により結晶Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、ガラス性結晶相の存在を見出し、これらの熱的性質を明らかにした。ガラス性結晶品の残余エントロピーは 7.4 J / mol K となった。この値より T_2 温度を計算すると 65 K となり $T_g / T_2 = 1.17$ となった、他のガラス性結晶の T_g / T_2 の値も計算し $1.15 \sim 1.20$ の値を取ることが明らかとなった。ガラス性結晶の残余エントロピーは $R \ln 2.4$ となりガラス性結晶状態では分子がかなり規則的に配列していることが考えられる。赤外吸収の測定からガラス性結晶状態でもトランス型及びゴーシュ型の分子が共存していることが見い出された。残余エントロピーの説明として配向の自由度と分子内自由度の変化が互いに独立でないと推定される。又ガラス性結晶状態においてエンタルピーの減少度を測定した。 $\ln(\dot{H}_c)$ を時間に対してプロットすると $\ln(\dot{H}_c)$ が時間に対して線型にならないことが明らかとなった。このことの解釈として二通り考えられる。その一つは二種類以上の緩和過程が共存していると考えることである。第二の緩和時間がガラス状態の熱力学的な状態量に依存していると考えることである。第二の考え方に関連してAdam-Gibbsの出した緩和の式がガラス性結晶状態のエンタルピーの緩和に対してかなりよく当てはまることが見い出された。

第五章 シクロヘプタノールの比熱測定

示差熱解析により種々の安定、準安定な相の存在することが見い出された。この結果に基づいて比熱の測定を行い各相の熱力学関数を決定した。本物質の各相の間の転移熱は他の柔粘性結晶と異りかなり小さいことが明らかとなった。結晶Ⅰ、Ⅱ及びⅢは転移熱が小さいこと、NMRの線巾が小さいこと、比熱が異常に大きいこと等からいずれも柔粘性結晶に属すると考えられる。ガラス性結晶状態の残余エントロピーは 0.7 J / mol K となり他のガラス性結晶に比べてかなり小さい値が得られた。2.3ジメチルブタンと同様にガラス性結晶状態でエンタルピーの緩和が観察された。結晶Ⅰは過冷却されると入型の相転移を示すという興味ある結果が得られた。このことから配置及び配座の不規則な状態にある結晶相が過冷却された場合、必ずしもガラス転移を示さないことが結論できる。柔粘性結晶相の異常比熱の説明として振動数スペクトルの温度変化の効果の大きさをシクロヘプタノールについて見積り、この効果の大きさが無視できないことを見出した。

論文の審査結果の要旨

準安定な過冷却液体がガラス転移点より低温において非平衡なガラス状態になることはよく知られている。これに対し結晶においても同様な意味のガラス状態があることを立証したのが本論文の主要な点で、このような非平衡状態の結晶がガラス性結晶と命名されている。

さて、本研究においては、いわゆる柔粘性結晶としてのシクロヘキサノール、2,3-ジメチルブタン、シクロヘプタノール、シクロヘプタン、シクロヘプタトリエン、シクロヘプテン等を取り上げ、過冷却方法を装備した精密断熱カロリメーターによる比熱測定を中心に、示差熱分析法、赤外及び遠赤外吸収、ラマンスペクトル、広巾核磁気共鳴吸収法等を併用して、これらの柔粘性結晶のガラス転移点、ガラス転移点以下におけるエンタルピー緩和現象、 T_2 温度、ガラス転移点以下における分子の運動状態、オ三法則エントロピー、零点残余エントロピー等をくわしく測定した。それらの測定結果にもとづいて上記の結晶がいずれもガラス性結晶であることをたしかめた。

つぎに、これらのガラス性結晶においてはガラス転移点(T_g)と柔粘性結晶相の低温測転移点(T_t)との比 (T_g/T_t) が0.5~0.7となり、この比は通常のガラスにおける (T_g/T_m) (T_m : 融点) の比0.5~0.7に対応すること、(T_g/T_2) が1.15~1.20となりこの値が通常のガラスに比して小さい値を共通にもっていることが明らかにされた。

以上の諸物質の中で2,3-ジメチルブタン及びシクロヘプタノールについては特にくわしい検討が行われた。即ち、前者においてはエンタルピー緩和がくわしく知らべられ、Adam及びGibbsが通常のガラスに提安した緩和時間とconfigurational entropyの関係式を利用して定量的説明を行った。また、非平衡な残余エントロピーをもつ相を2種観測すると共に非平衡→準安定→安定相の段階を明らかにした。またシクロヘプタノールについても多数の準安定相の存在を明らかにし、これらの相の分子運動とガラス転移点およびλ型相転移の関係を論じた。

以上を要するに足立君は極めて絶妙なこの種柔粘性結晶を合成し、その絶対純度を決定すると共に、物質の新しい集合状態として結晶の非平衡状態としてのガラス性結晶を世界に魁けて見出すと共に、多数の物理化学的方法を利用してその性質をくわしく解析したものであり、参考論文と併せ理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。