OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ベンゼン結晶の格子振動とその関連物性
Author(s)	中村, 稔
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31128
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【11】

氏名・(本籍)	中村(なかむら) 稔(みのる)
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2951号
学位授与の日付	昭和48年12月15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	**ベンゼン結晶の格子振動とその関連物性**
論文審査委員	(主査) 教授 宮沢 辰雄
	(副査) 教授 千原 秀昭　教授 京極 好正

論文内容の要旨

本研究は、分子性結晶の力学的諸性質を統一的に理解することを目的としている。実際にはベンゼン結晶をとりあげ、その光学的、弾性的、熱的、結晶学的な種々の実測可能な物性量を分子内ポテンシャルと分子間ポテンシャルのみを仮定して理論計算し、実測値と比較検討することを特徴としている。ベンゼン分子の分子内ポテンシャルについては、すでに多くの研究があり、確立されていると考えてもよい段階にある。ところが、分子間ポテンシャルについては、まだ必ずしも明らかにされていない。分子間力に最も鋭敏な分光学的実測値としては、格子振動がまず考えられる。そこで、著者は低温遠赤外吸収スペクトル測定のためのセルを試作し、ベンゼンおよびd_6ベンゼンの並進的格子振動の振動数を種々の温度で測定した。その実測値およびラマン散乱の実測値を参考にして138°Kにおける分子間ポテンシャルをまず求め、それを用いてラマン散乱強度、振動数と波数ベクトルとの分散関係、弾性率、圧縮率、振動数分布、比熱、中性子非弾性散乱の断面積および原子の熱振幅を計算したところ、それぞれの実測値をかなりよく再現する結果を得た。続いて、それらの実測値の温度変化を説明するために、準調和近似で格子力学を取り扱った。

第1章　ベンゼン分子を剛体と仮定し、格子振動の対称座標を作り、分子間力が原子間のペアポテンシャルで表せるものとみなし、その二次微分より力の定数を求めて格子振動の振動数を計算した。また、結晶の遠赤外吸収スペクトルを測定して計算値と比較し、計算が良い近似であることを確めた。この力の定数を用いて、第1ブリルアン帯の多くの波数ベクトル方向での振動数－波数ベクトルの分散関係を求めた。さらに、この分散関係からベンゼン結晶の弾性率を求めて実験値と比較し、計算値は実験値と比較的良い一致を示していることを確めた。次に、第1ブリルアン帯を適当な大きさの格子に区切り、格子振動の振動数分布を計算し、この分布を用いて比熱を求め、実測値と比較した。極低温および融点附近を除く中間温度領域では計算値と実測値は比較的良く一致していることがわかっ

た。また、格子振動に基づく水素原子の熱振幅を求め、これを用いて熱中性子の非弾性散乱の温度因子および散乱断面積を計算して実測値と比較し、計算値は実験値と良く一致していることを確めた。

これら一連の計算結果と実測値との比較から、分子の剛体近似および原子－原子相互作用ポテンシャルは、ベンゼン結晶の格子振動やその他の関連物性量を計算するのに非常に有効であることが明らかになった。

第2章　ベンゼン結晶の空間群D_{2h}^{15}－Pbcaにおける格子振動の対称性を明らかにするために群論的考察を進めて、第1ブリルアン帯におけるK－グループ（波数グループ）の既約表現および縮重度、分散関係におけるK－グループ間の両立関係（compatibility relation）について詳細に検討した。この結果にもとづいて、ベンゼン結晶の格子振動の対称座標を求め、第1章における格子振動の取扱いが群論的に正しいことを確認した。

第3章　長波長の音響学的振動は連続体における弾性波としての性格をもち、これらの波動の速度から弾性率などのマクロな力学的物性量が求められる。これはまた低温における熱容量に重要な役割りを果すので、音響学的振動に焦点を当てて詳細に検討した。音響波の速度から結晶の弾性率を導く力学マトリックスを定式化し、ベンゼン結晶の弾性率を計算し、次章で述べる直接法と比較して、計算の精度の範囲内で一致していることを確めた。

第4章　結晶の内部エネルギーを内部および外部ひずみパラメーターで展開して、剛体近似における分子性結晶の弾性率と断熱圧縮率を分子間力より直接計算する方法を導いた。

この方法を用いて、ベンゼン結晶の弾性率と圧縮率を計算し、実測値と比較検討した。

第5章　分子内振動に基づく原子の熱振幅を求めるために、適当なモデルをたて、ベンゼンの分子内振動の振動数と固有ベクトルを正確に求め、原子の運動を調べた。

第6章　分子内振動、回転的格子振動、並進的格子振動それぞれに基づく熱振幅テンソルを計算する方法を進め、ベンゼン結晶におけるこれらの値を計算した。この計算から、ベンゼン分子の6回対称軸のまわりの熱振幅は他の軸のまわりの値に比べて大きくないことがわかり、他の研究者の定性的説明が必ずしも当を得ていないことを明らかにした。

第7章　ベンゼン結晶は分子間力の非調和性に基づく熱膨張や格子振動の温度シフトがかなり大きく、調和近似では正しく取り扱いえない点があるので、非調和な効果を何らかの方法でとり入れて理論的考察を進めていく必要がある。この章では、6章までの理論的考察を基礎として、0から270°K（融点近く）までの全温度領域における種々の物性量を準調和近似で計算して実験値と比較した。先ず、ベンゼンおよびd_6ベンゼンの格子振動の温度依存性を計算する一方、72－180°Kに亘って遠赤外吸収スペクトルの温度変化を測定し、計算値と実験値が比較的良く一致することを確めた。これより準調和近似は格子振動の振動数の温度依存性を説明するのに有効であることが明らかとなった。また弾性率、断熱圧縮率、振動数分布、定容比熱、デバイ温度および熱振幅を0－270°Kに亘って準調和近似で計算して実験値と比較した。さらに、これらの計算結果をもとにして等温圧縮率および定圧比熱を求め、実験値と比較した。これら一連の検討結果により、調和近似では説明不可能な物性量の温度依存性が理論的に、しかも統一的に説明でき、実験値との一致が大巾に改善できた。

論文の審査結果の要旨

中村君の論文は、ベンゼン結晶について、第一ブリルアン帯内の格子振動の振動数と振動モードをもとめ、これらの計算結果にもとづいて、赤外吸収とラマン散乱、弾性定数、中性子非弾性散乱、X線回折と中性子回折の温度因子、比熱などを、共通の調和ポテンシャルモデルによって論じ、さらにこれらの実測データの温度依存性を準調和近似によって統一的に解明したものである。分子性結晶についてのこのような研究は、従来は稀ガスおよび2原子分子の結晶についてくわしく行なわれていた。中村君は、多原子分子の3次元的分子性結晶についてはじめて、格子振動と関連物性を総合的に研究したものである。

ベンゼン結晶においては、分子内振動が400 cm^{-1}より高い領域にあるのにたいし、格子振動は150 cm^{-1}より低い領域にあるので、剛体近似によって格子振動を取扱うことができる。水素－水素原子間および水素－炭素原子間の調和ポテンシャルによって分子間ポテンシャルを構成し、5832個の波動ベクトルについて、138Kにおける格子振動数と振動モードを計算した。ベンゼン結晶の振動数分布において50 cm^{-1}近くのピークは音響的並進モード、80 cm^{-1}近くのピークは主として光学的並進モード、95 cm^{-1}近くのピークは分子の6回軸のまわりの回転モード、125 cm^{-1}近くのピークは2回軸のまわりの回転モードによるものである。このような振動数分布と振動モードを用いて、水素原子核による熱中性子の非干渉性非弾性散乱の断面積を計算すると、RushおよびLoganらによる実測データとよく一致する。したがって、取扱に用いた調和ポテンシャルモデルおよび得られた振動数分布は十分妥当であることが明らかになった。この振動数分布を用いて比熱を計算すると、60～210Kの温度範囲では、AhlbergらおよびOliverらによる実測データとよく一致する。さらに、分子内振動も取扱って、炭素原子および水素原子（H、D）の熱振動振幅をもとめると、Baconらの実測データによく一致する。このようにして、138Kにおける振動数分布と振動モードの計算によって、近くの温度領域においては、格子振動に関連する散乱断面積、比熱、温度因子などが統一的に解明されたのである。

中村君はさらに、ベンゼン結晶の格子定数、赤外吸収帯とラマン線の位置、弾性定数などの温度依存性、ならびに広い温度範囲の比熱などの実測データに関連して、準調和近似によって格子振動を取扱っている。72～180Kの領域で遠赤外吸収スペクトルの温度変化を測定するとともに、赤外あるいはラマン活性の格子振動数の温度変化を計算し、実測データとよく対応する傾向を得た。さらに0－270Kの温度領域で、振動数分布とその温度変化をもとめて比熱を計算し、調和近似の場合よりはかなりよく実測データと一致する結果を得ている。

以上を要するに、本論文は、ベンゼンという多原子分子の3次元分子性結晶について、格子振動と関連物性、さらにそれらの温度依存性をはじめて統一的に解明したものであって、理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。