



Title	結晶相における二, 三の異常ガラス転移現象－熱測定 その他の方法による研究
Author(s)	岸本, 耕二
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/31593">https://hdl.handle.net/11094/31593</a>
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍) 岸 本 耕 二  
 学位の種類 理 学 博 士  
 学位記番号 第 3715 号  
 学位授与の日付 昭和 51 年 9 月 29 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 結晶相における二, 三の異常ガラス転移現象—熱測定その他の方法による研究

論文審査委員 (主査) 教授 関 集三  
 (副査) 教授 千原 秀昭 助教授 桐山 秀子 助教授 菅 宏

### 論文内容の要旨

熱容量測定によって種々の物性量のうち最も基本的な物理量である熱力学関数を精密に知ることができ、相の安定性も決定できる。従って平衡状態と非平衡状態の間の転移であるガラス転移に関する研究にあたって熱容量測定は最適の手段であるといえよう。我々の研究室において熱容量測定の特長を遺憾なく發揮し各種のガラス状態を見い出し、現象論的立場に立って体系化することに成功した。熱容量測定だからこそ、この体系化に成功を勝ち得たと言えよう。しかしながら分子論的立場から眺めるとガラス状態に対する理解は十分とは言い難い。そこで熱容量測定の特長を十分活かし、かつ又他の実験手段をも取り入れ、併せてガラス転移領域における凍結現象の研究を分子論的に押し進めガラス状態に対する深い理解を得ることを本研究の第一の目的としている。又、ガラス転移領域における  $10^{-3}$  Hz 以下という非常に遅い分子運動の研究には、誘電率、IR, Raman, NMR などの実験手段は有効なものとはなり得ない。そこで本研究では今迄物質の静的性質の研究に用いられていた熱容量測定を物質の動的性質の研究にまで応用拡大し、パワースペクトルの超低周波数領域を開拓することが第二の目的となっている。更にこの様な非常に遅い分子運動の追跡には熱容量測定の自動化が不可欠になってくるので自動熱容量測定装置を試作した。

自動熱容量測定装置 この system の心臓部である minicomputer に Wang 600 を用い、input energy 測定用の digital voltmeter 及び timer, 温度測定用の ac double bridge といった周辺測定装置と結合した。その結合の際必要な level converter, multiplexer は今回作製した。この system は computer の soft ware の開発だけでは作動させることができないので既存の hard ware の機能を補助するものとして timing and control system を試作した。又これに伴なって断熱制御の自動化も必要

になって來たのでPID制御方式を導入した。今回の熱容量測定の自動化は熱容量の値がその場で与えられる所謂on-line化であり、この様な方式は初めての試みであると思われる。

**1,1-difluoro-1,1,2,2-tetrachloroethane** 分子論的な立場から凍結過程の研究を行う為には、分子の重心の位置について三次元的な規則性を示す柔粘性結晶を研究対象のするが適当であると思われる。そこで分子構造の簡単な低分子化合物である本物質の熱容量を既設の高精度度断熱型カロリメータを用い、14~310Kの温度範囲に亘って測定した。その結果約60K, 90K及び130Kを中心とする発熱その後吸熱という緩和現象特有の温度ドリフトが見られた。又それに対応して熱容量のjumpが見い出された。60Kの緩和現象は $\beta$ -緩和に、90Kにおける緩和現象は通常のガラス転移に、又130Kでの緩和現象は分子のtrans形—gauche形の変換の凍結にassignされた。この様に温度を下げるにつれ分子運動の凍結がstepwiseに次々と起こるという非常に興味ある結果が得られた。又本物質はある種の非平衡状態から他の種の非平衡状態へのガラス転移という今迄にない概念を提供するものである。

**Methylisothiocyanate** 同様の趣旨に従って本物質の熱容量測定を既設の断熱型精密カロリメータを用い14~316Kの温度範囲に亘って行なった。150Kに非常に小さな熱容量のjumpを伴うガラス転移、180K付近に小さな熱異常を見い出した。エンタルピー緩和時間の新しい導き方を提案し、ガラス転移領域における値を決定した。又、 $T_g$ において凍結される分子の運動モードの解明を試みる為、誘電率用断熱型cryostatを作製し誘電率測定を行なった。誘電率測定においてこの様な断熱制御を行なった精密温度測定の例は恐らく他にはないと思われる。更に高分解能NMR測定を行い上述の実験結果と併せて次のことが判明した。本物質の結晶の融解エントロピーは  $29.05 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり Timmermansの定義に従うと厳密には柔粘性結晶の範ちゅうに入れることはできないが、結晶相でのmolecular reorientation, 融点直下でのself-diffusion及びsimple cubic systemに属することなど柔粘性結晶の特性を持ち合わせている柔粘性結晶に非常に近い物質であると言えよう。

### 論文の審査結果の要旨

結晶内における分子運動、特に $10^{-3}\text{Hz}$ 以下のおそい緩和時定数をもつガラス転移の研究では、最近、高精度度の熱容量測定が有力な手段として利用されてきている。このような遅い緩和現象の測定にはきわめて長時間の安定した測定が必須のものとなってきている。岸本君は、このような研究目的のため、自働断熱制御カロリメーターの、エネルギーおよび温度測定、さらに熱容量圧のon-line算出を完全自働記録しうるシステムを設計、作製し、世界に先駆けてこの方式を開発した。

次に対象として、1,1-difluoro-1,1,2,2-tetrachloroethane およびmethylisothiocyanate結晶をえらび、ガラス転移現象の存在を確認するとともに、いづれにもきわめて微少、しかも異常なガラス転移点 $T_g$ を発見した。

すなわち、前者については、先づKolesov等の研究の誤りを正すと共に、60K, 90Kおよび130K

に三種の、ガラス転移現象に特有なカロリメーターの温度ドリフトを見出した。60Kのそれは、この物質にみられる通常の大型のガラス転移(90K)以下で見出される $\beta$ -緩和であり、一方130Kのそれは分子内廻転にもとづくトランス-ゴージュ型移行運動の凍結にもとづくSchottky型異常熱容量にもとづく特異な新しい型であることをたしかめた。

後者については150Kに非常に微弱( $\Delta C_p = 3.32 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )なガラス転移を見出し、活性化エンタルピーをも測定した。特にこの運動モードを明らかにするため高精度断熱型誘電率測定セルを開発して、誘電損失のくわしい測定も行い、分子全体の廻転ではないことを明らかにした。また融解エンタロピー、結晶格子定数の決定、mp直下のnmrによる自己拡散の確認から、これが特異な柔粘性結晶であることを示唆した。

以上を要するに岸本君は新しい自働記録式熱量計を開発し、微弱で異常な非平衡状態から別の非平衡状態への新しいガラス転移現象を発見した。副論文二篇と併せ考え、理学博士の学位をうけるにたる充分価値あるものと認めた。