

Title	水素結合性結晶におけるガラス転移現象の熱力学的研 究
Author(s)	小國,正晴
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32098
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

[2]

氏名・(本籍) 小 國 芷 晴

学位の種類 理 学 博 士

学位記番号 第 4008 号

学位授与の日付 昭和52年6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 水素結合性結晶におけるガラス転移現象の熱力学的研究

(主査) 論文審査委員 教授関 集三

> (副查) 教 授 千原 秀昭 助教授 菅 宏 助教授 中村 亘男

論文内容の要旨

安定平衡結晶相におけるガラス転移現象および水素原子の再置置運動が三種類の水素結合性結晶の 熱容量測定を通じて研究された。塩化スズニ水和物結晶は二次元的水素結合系を有する。その軽水素 および重水素結晶の熱容量は13~300 Kの温度範囲に且って測定された。従来より知られていた218K の相転移に加えて、155 K付近でガラス転移に基づく新たな熱異常が見出された。このガラス転移に おける活性化エンタルピーとして、両結晶に対し50kJmol⁻¹が得られた。緩和時間が1ksとなるガラ ス転移温度は軽水素および重水素結晶それぞれ159 Kおよび164 Kであった。正硼酸結晶は六角形の水 素結合環を持つ。それらの熱容量は13~370 Kの温度範囲で測定され、300 K付近にガラス転移現象が 見出された。正硼酸および重硼酸に対し、活性化エンタルピーはそれぞれ88±5kJ mol⁻¹、ガラス転 移温度はそれぞれ2996.6Kおよび 298.2Kと見積もられた。ピナコール六水和物は三次元的水素結合 系を有する。その軽水素体および重水素体結晶の熱容量は13~260 Kの温度範囲で得られた。両結晶 とも190 K付近に相転移が見出され、相転移温度は軽水素および重水素結晶に対し 192.14 K, 191.17 Kであった。 相転移に伴うエントロピーの変化は軽水素結晶で 5.1JK-1mol-1, 重水素結晶で 5.3 JK⁻¹mol⁻¹であった。本研究の補助的手段として行ったプロトン核磁気緩和時間の測定結果より,こ の相転移はピナコール分子の再配向運動に起因していることが明らかになった。熱容量曲線は、この相 転移の他に軽水素結晶では155 K付近に、重水素結晶では130 Kおよび165 K付近にガラス転移現象に 依る熱異常を示した。重水素結晶の高温側ガラス転移における活性化エンタルピーは34± 4 kJ mo「' ガラス転移温度は 167.2Kであった。

ピナコール六重水和物における低温側のガラス転移現象はピナコール分子の再配向運動の凍結現象

と解釈され、他のすべてのガラス転移は水素あるいは重水素原子の再配置運動の凍結現象と解釈された。塩化スズニ水和物および正硼酸における発熱過程の緩和時間は吸熱過程のそれより長かった。これは水素原子配置の秩序度と関係して議論された。それぞれの結晶において得られた活性化エンタルピーは各水素結合系における水素原子再配置の活性化過程に関係づけられた。

これらの熱的研究を今後一層発展させるため、高圧下定圧熱容量測定装置が新たに完成された。試料容器は試料室の体積を最大にするため特別な工夫を施こされた。圧力は試料室と圧力系統を高圧管でつなぐことにより伝達された。断熱制御、圧力制御および熱測定の詳細が記述される。本装置を用いることにより、250 MPaまでの定圧下、100~370 Kの温度範囲で精確な熱容量が測定されうる。

論文の審査結果の要旨

通常のガラス状態は過冷却液体又は準安定な結晶の急冷で実現される非平衡な分子運動の一種の凍結状態として知られる。小国君はこのような準安定状態からのガラス状態移行以外に、直接平衡状態からガラス状態に移行する場合の可能性を検討するため、表題の水素結合系をふくむ結晶をえらびその可能性を初めて明らかにした。

同君はさらにこれらの研究をよりくわしく行うために高圧下での精密測定を行いうる断熱型熱容量 測定装置を我国で始めて開発した。

以上小国君はこれまでしられていなかった安定平衡系からの直接ガラス状態実現を発見し、その活性化エンタルピー、その機構をくわしくしらべ、さらに高圧下カロリメーターをも開発した。副論文七篇を併せ考え、同君は理学博士の学位を受ける充分の資格があると判定した。