

Title	冷却型断熱熱量計の製作とヘキサメチルベンゼンのII-III相転移における熱履歴現象の熱力学的研究
Author(s)	好本, 芳和
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33928">https://hdl.handle.net/11094/33928</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	好 本 芳 和
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 1 8 1 号
学位授与の日付	昭 和 5 8 年 9 月 2 8 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	冷却型断熱熱量計の製作とヘキサメチルベンゼンのⅡ-Ⅲ相転移における熱履歴現象の熱力学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 (副査) 教授 加藤 俊二 教授 菅 宏

### 論 文 内 容 の 要 旨

室温から90Kまでの温度範囲で冷却方向の熱容量測定が可能な冷却型断熱熱量計を設計、製作した。熱容量既知の銅ブロック(試料より低温)を断熱条件下で試料と合体させることにより試料を冷却する。この方法は所謂ドロップカロリメトリーの変形である。従って、クライオスタット内部は大きく分けて上、下ふたつの部分よりなるが、上段では銅ブロック、下段では試料の熱容量測定が昇温方向で夫々独立に行える。冷却方向で熱容量測定を行うには、試料よりも少し低い温度に断熱制御された銅ブロックを下段に移動させ試料容器に合体させる。試料がある程度冷却されたら銅ブロックをもとの位置まで引き上げ、再び両者別々に断熱制御する。この方式では、冷却方向の熱容量測定に及ぼす誤差の原因として、特に、銅ブロック移動中、あるいは合体中の熱放射による熱洩れの効果などが考えられる。本装置は、これらの熱洩れをできるだけ避けるように設計し、精密な熱容量測定が可能なようにした。その結果、試料容器についての冷却方向での熱容量値は、通常の昇温方向での値にはほぼ満足できる一致をみた。

ヘキサメチルベンゼンの熱容量測定を、昇温及び冷却の両方向で90Kから150Kの温度範囲で行った。100Kから135Kの広い温度範囲でヒステリシス現象がみられた。Ⅱ→Ⅲ転移(冷却方向)はおよそ109K、Ⅲ→Ⅱ転移(昇温方向)は118Kで熱容量値のピークを示すが、これら個々の転移は試料の熱履歴に強く依存することがわかった。種々の熱処理を施することにより、このヒステリシス現象を十分調べた。転移温度、転移の際の二相共存状態における新相の成分比の温度変化等の熱履歴依存性は、一次転移の核形成、核成長理論に関連して現象論的に考察した。亦、この一次転移における二相共存状態の安定性は、ギブズエネルギーにストレインエネルギー項を加えることにより議論した。

一方このようなヒステリシス現象を示す系に対して、真の平衡転移は、冷却及び昇温両方向の熱容量

測定結果から決定できた。平衡転移に関して、転移温度、転移エンタルピー、転移エントロピーは夫々、 $115.5 \pm 0.2$  K,  $1123 \pm 15$  J mol<sup>-1</sup>,  $9.72 \pm 0.1$  J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>であった。

### 論文審査の結果の要旨

好本芳和君の論文は、世界ではじめて、冷却方向で作動する高精度断熱型熱量計を設計製作し、これによって、結晶ヘキサメチルベンゼンの相Ⅱと相Ⅲの間の一次相転移のヒステリシス現象を詳細に研究したものである。

冷却方向で一定のわかった量の熱を奪いつつ熱容量を測定するため、ドロップ熱量計の原理を応用し、試料容器に、あらかじめ冷却した銅ブロックを接触させて奪った熱量は銅ブロックの接触前後の温度測定から決定する方法である。この装置は 100 K と室温の間で加熱方向の熱容量値と 0.1 % 程度以内で一致するデータを与えた。

ヘキサメチルベンゼンの相Ⅱと相Ⅲの間の転移 (116 K) は一次転移で大きなヒステリシス現象を示す。これについて詳しい実験的研究を行い、多くの新しい知見を得た。すなわち、従来の定説と異なり転移温度は定点ではなく、試料をどこまで加熱したか又は冷却したかによって移動することがわかった。また転移領域の途中で逆行させても転移は直ちに逆行せず、再度転移点を通過すると熱容量のピークが二つに割れることを見出した。

これらの新現象の発見は世界で最初のものであり、真に熱力学的な転移温度を決定する方法を示したのも最初であり、結果の解釈についてもユニークなモデルを提出した。

このように好本君の論文は理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認める。