

Title	Phase transition and isotope effect in hexamethylbenzene crystal
Author(s)	藤原, 隆博
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37065">https://hdl.handle.net/11094/37065</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〉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)	ふじ	わら	たか	ひろ
	藤	原	隆	博
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	9057	号	
学位授与の日付	平成2年3月24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	Phase transition and isotope effect in hexamethylbenzene crystal (ヘキサメチルベンゼン結晶の相転移と同位体効果)			
論文審査委員	(主査) 教授	千原 秀昭		
	(副査) 教授	菅	宏	教授 徂徠 道夫

### 論文内容の要旨

ヘキサメチルベンゼンは1次元内部自由度を持つメチル基6個が対称的に結合したメチルベンゼン化合物の1つであり、それらのメチル基は互いに近接している為、相関を持ちながら回転している。又、その束縛ポテンシャルには分子間相互作用の寄与も大きい事が知られている。

本研究では2つの相転移(117.5, 382 K)の内、低温側の転移を含む300 K以下で、熱容量測定、X線回折、Raman 散乱の実験を行なった。このⅢ-Ⅱ転移は、既報の軽水素化合物(HMB-h<sub>18</sub>)についての熱容量測定の結果から、1次転移であり、又、転移点近傍でメチル基の回転によるとされるhumpが見い出されている。重水素置換したもの(HMB-d<sub>18</sub>)及びその混晶(D:H=1:9, 1:1)の結果からhumpはメチル基によるものとする主張を支持する結果を得た。転移エントロピーはHMB-h<sub>18</sub>では8.3 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>であるのに対し、HMB-d<sub>18</sub>では13.6 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>という約1.6倍も大きい値を得た。混晶のものはほぼ内挿した値をとる。この大きな違いの原因が結晶状態の違いによるものかどうかを調べる為にⅡ及びⅢ相でX線粉末パターンを観測した結果、両相での構造は両者で全く同じであり、転移エントロピーの違いは結晶状態の違い以外のものに起因する事が明らかになった。両物質は静電的には全く同じである事から、質量効果の如くダイナミカルなものに原因を求め、メチル回転の転移点における状態変化が両者で異なる為として、両相での有効束縛ポテンシャル関数を求めて、各転移点におけるエントロピー変化の差を求めた。その結果約2 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>が得られ、実測値5.3 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>の約40%しか説明しないが、両者で転移エントロピーが違い得るという定性的結果を得た。転移エントロピーの大部分をメチル回転状態の変化に帰する事により、その成分依存性が直線的である事も説明できる。

HMB-d<sub>18</sub>では20 K以下で熱平衡緩和時間が長くなるという現象を見出した。HMB-h<sub>18</sub>でも6 K以下で同様の現象を確認した。しかし、この異常熱容量はメチル基のトンネル分裂によるSchottky型熱容量によるものではない。

Ⅲ-Ⅱ転移に関し、ヒステリシス現象及びメモリー効果を観測し、ヒステリシスは粒度の異なるgrainの分布があり、各grainが昇温方向及び冷却方向で固有の転移点を持つ為に起ったものである事を示した。

転移点近傍でのRamanシフトの温度変化から、HMB-h<sub>18</sub>のメチルtorsional modeはⅢ相において転移点に近づくにつれ低波数側にシフトし、HMB-d<sub>18</sub>の分子全体のlibrational modeの1つはⅡ相において転移点に近づくにつれ高波数側にシフトするという挙動が観測された。

Ⅲ相におけるRamanシフトの成分依在性から、CD<sub>3</sub> torsional modeの振舞いは混晶になると単純ではないという結果を得た。

以上述べたように、本研究によってヘキサメチルベンゼン結晶の相転移および異常に大きな同位体効果の全貌をほぼ解明することができた。

## 論文の審査結果の要旨

藤原隆博君の論文はヘキサメチルベンゼン、その重水素置換体、およびこの両者の種々の割合の混晶における、室温以下の領域における相転移の研究に関するものである。117 K付近で起こる相転移近傍の挙動をしらべるため、熱容量の測定、ラマン散乱、X線回折の手段を用いた。117 Kの転移は一次であるが、それと重畳して幅の広い熱容量異常がある。転移エントロピーが重水素化によって64%も大きくなることの原因として結晶構造の同位体効果が考えられたが、完全固溶体がH体とD体の系で形成されること、X線回折像が両相で同じであることから否定された。そこでメチル基の内部回転状態の違いの効果を検討した。H体とD体とに対し同じポテンシャル関数を用い、内部回転の活性化エネルギーと転移エントロピーの実測値が再現できるようにパラメータを決定した。同じパラメータの値をH体とD体に用いることで、ほぼ統一的な解釈が可能であった。

この相転移はヒステリシス現象を伴う。結晶が何度まで冷却された後に昇温に転じたかによって転移温度が変化する、いわば結晶が自分の熱履歴を記憶しているかのようなメモリー効果を発見し、これを粒子ごとに表面自由エネルギーが違ふことで説明できることを示した。さらにこのモデルから、熱容量異常が条件によっては二つに分裂することも無理なく説明できた。

さらに極低温でH体、D体ともに熱平衡到達がおそいことを見出し、別種の励起があることを推定した。

以上のように藤原君の研究は、一般に一次相転移について成立つ一般的な結論を含んでおり、固体物性学の分野に貢献するものであって、理学博士の学位論文として十分の価値があるものと認める。