



Title	Studies on Higher-order Structures of Model Compounds of Polymers by Low-Frequency Vibrational Spectroscopy
Author(s)	伊藤, 雄三
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38340
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

氏 名 伊 藤 雄 三

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 1 0 4 2 9 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 4 年 10 月 6 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 名 Studies on Higher-order Structures of Model Compounds of
Polymers by Low-Frequency Vibrational Spectroscopy
(低周波数振動分光による高分子モデル化合物の高次多形に関する研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 小林 雅通

(副査)
教 授 寺本 明夫 教 授 京極 好正 助教授 田代 孝二

論 文 内 容 の 要 旨

高分子, LB膜, 生物システム等の諸物性を基礎的に理解するためには, その分子構造, 結晶構造だけでなく, それら諸物性により密接に関連する高次構造を知ることが重要となる。高次構造の一例として層状多形 (polytypism) があげられる。層状多形は鎖状分子等の層構造を形成するものに特有に見られる現象で, 層の重なり方の違いによる高次の構造多形である。生物システムでの基本物質であるステアリン酸B型結晶は, 2種の層状多形 (Mon, OrthII) を示す。これら2種の層状多形を低周波振動分光学により研究した。

層状多形等の高次構造の違いは低周波振動スペクトルに鋭敏に反映され, また, これらスペクトルに現れる低周波フォノン は力学物性, 熱力学特性等のマクロな物性に直接関連する。従って, 低周波分光学は, 高次構造の研究手段として最適な方法の一つである。

ブリルアン散乱は音響フォノンを測定する有力な低振動分光学の手法であるが, その測定の難しさから分子性結晶への適用はあまり行われていない。分子性結晶測定のためのブリルアン散乱測定系を構築し, Mon 及び OrthII の音響フォノンの測定を行った。次いで, Christoffel の式を用いて解析し, 弾性定数テンソルを求めた。層の重なり方を除いて構造が全く同一であり, しかも層間の相互作用にもほとんど違いがないにもかかわらず, 層の重なり方向の弾性定数に大きな違い ($C_{33}(\text{Mon}) : 31.5$, $C_{33}(\text{OrthII}) : 17.7\text{GPa}$) が見られた。この違いを微視的視点より理解するため, ラマンスペクトルの解析により得られた分子内及び分子間力場を用いて弾性定数テンソルの理論計算を行った。理論計算により, 層の重なり方の違い, 即ち, その対称性の違いにより歪エネルギーの緩和機構が異なり, 弾性定数に大きな違いを生じることが明らかとなった。

ラマンスペクトルの測定を行い, 層状多形の違いが特に低波数領域に鋭敏に現れることを明らかにした。分子内及び分子間場を求め, これらの振動バンドの帰属を明らかにするため, これら2種の結晶の基準振動解析を行った。計算規模が膨大なものになるため, 摂動法等の手法を用いた。

得られた音響及び光学フォノンの情報を用いて, 両層状多形の自由エネルギーを近似的に計算し, OrthII が Mon より熱力学的に安定であることを明らかにした。エンタルピーは両者ほぼ同じであるので, この違いは振動自由エネ

ルギーの違いによるものである。

本研究により、高次構造の違いが、力学及び熱力学物性に大きな違いを生じることをステアリン酸の2種の層状多形を例として、低周波数振動分光学により明らかにし、特にその対称性が重要であることを示した。

論文審査の結果の要旨

高分子固体の物性は分子構造、結晶構造だけでなく高次構造に大きく依存する。伊藤雄三君は高分子の高次多形のモデル系として長鎖脂肪酸の層状多形（ポリタイプ）に着目し、その極低周波フォノンの性質を低周波数ラマン分光とブリュアン散乱によって測定・解析する手法を開拓すると共に、結晶の熱力学的安定性および力学的性質（弾性率テンソル）に及ぼす層状多形の効果を実験・理論両面から定量的に解明した。同君の研究は、高分子固体の高次構造の分光学研究に新しい道を開拓したもので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。