



Title	Thermodynamic and Structural Studies of Phase Transitions in Several Octahedral and Tetrahedral Molecular Crystals
Author(s)	太田, 智子
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39935
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	おお 太 田 とも 智 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 0 8 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 9 月 2 8 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Thermodynamic and Structural Studies of Phase Transitions in Several Octahedral and Tetrahedral Molecular Crystals (数種の正八面体型および正四面体型分子性結晶の相転移に関する熱的・ 結晶学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 松 尾 隆 祐 (副査) 教 授 中 村 巨 男 教 授 徂 徠 道 夫

論 文 内 容 の 要 旨

MF₆ (M = S, Se, W) 型分子性結晶の熱容量を断熱型熱量計を用いて5 - 291Kの温度範囲で測定した。これらの化合物はいずれも、冷却すると液体から柔粘性結晶相に結晶化し、さらに冷却すると大きな転移エントロピー (23 - 37JK⁻¹mol⁻¹) を伴って通常の結晶相に転移した。また、SF₆とSeF₆の昇華熱を新たににつくった測定系を用いて測定した。これらの熱力学量から298.15K, 10⁵Paにおける第三法則エントロピーを計算し、SF₆とSeF₆はOKで完全に秩序化することを確かめた。

SF₆, SeF₆, WF₆の転移エントロピーを、分子の回転振動の励起状態を考慮したモデルを用いて説明した。MF₆族の大きな転移エントロピーは、高温相の回転運動のポテンシャル面がbcc構造に固有な分子配向のフラストレーションによってブロードになっていることの結果であることを明らかにした。

ハロメタンCBrCl₃, CBr₂Cl₂の熱容量を断熱型熱量計を用いて6 - 304Kの温度範囲で測定した。両化合物は冷却すると液体-柔粘性結晶-結晶と逐次転移した。CBrCl₃には、柔粘性結晶相間の相転移を見出した。また、両化合物の低温結晶相で90K付近に、分子内の塩素原子と臭素原子の位置の交換の分子運動の凍結によると考えられるガラス転移を観測した。

CBrCl₃とCBr₂Cl₂のすべての固相についての中性子構造解析を、パルス中性子源を用いた飛行時間型粉末回折で行った。両化合物の高温相はfcc構造の柔粘性結晶相であり、CBrCl₃の中間相は大きな単位胞をもつ菱面体晶の珍しい柔粘性結晶相であることが分かった。また両化合物の低温相は単斜晶で、分子配向は秩序化しているものの、それぞれのサイトにおける塩素原子と臭素原子の割合が無秩序の新しいタイプの配向無秩序相であることを明らかにした。

CBrCl₃とCBr₂Cl₂の圧力-温度相図を0.1 - 180MPaの圧力範囲で高圧下示差熱分析より決定した。2つの柔粘性結晶のうち、fcc構造は低圧で安定化し、菱面体晶は高圧で安定化する傾向を明らかにした。また、臭素置換することはp - T相図上でP = 0の温度軸を低圧側へシフトしていくことに対応していることを明らかにした。このような系統的な相系列の結果は、ハロメタンCBr_nCl_{4-n} (n = 0 - 4) の相挙動が分子の対称性や極性でなく分子のパッキング状態によって支配されていることを示唆するものである。

論文審査の結果の要旨

結晶は自然における規則性と周期性を体現し、他方、液体は無秩序性と揺らぎが支配する状態であるが、これら二つのあいだに規則性と無秩序性をあわせもつ状態がある。それらは一般に中間相と呼ばれる。太田智子君の研究は中間相の一つである柔粘結晶の熱力学的性質と構造に関するものである。太田君はまず六フッ化硫黄 (SF_6) およびそれと同族の化合物について熱力学的性質の測定を行い、エントロピーの絶対値を決定した。その結果にもとづいて中間相における分子配向のエントロピーが、結晶の対称性から帰結されるよりはるかに大きいことをあきらかにした。そのエントロピーの、分子レベルでの起源を分子の回転的運動に求め、シュレーディンガー方程式の数値解に従って、その大きさを決定した。その結果は、実験値をよく再現するものであった。次いで四塩化炭素およびそれと同型の塩素・臭素を含む分子性結晶について、系統的研究を行い、 CBrCl_3 が2つの中間相を持つことを発見した。また中性子回折によって構造決定を行い、これら中間状態の一つが面心立方、他方が菱面体格子を持つことを明らかにした。分子運動の点からは塩素と臭素の区別がガラス転移として現れることを見出し、さらに CCl_4 , CBrCl_3 , CBr_2Cl_2 について、これら物質の高圧平衡相図が、温度と圧力を適切に一次変換することにより同一の形式に整理されることを明らかにした。これは、これらの物質の液相、2つの中間状態、および低温結晶各相のギブズ・エネルギーがある種の対応状態原理を満たすことを示すものである。以上の結果は柔粘結晶の研究において新しい考え方を導入するものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。