

Title	Solid State Amorphization of Molecular Crystals and Thermal Properties of the Amorphous Solids.
Author(s)	筑紫, 格
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39942
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 <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	筑紫 格
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 12317 号
学位授与年月日	平成8年3月25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	Solid State Amorphization of Molecular Crystals and Thermal Properties of the Amorphous Solids. (分子性結晶の固相非晶化と得られた非晶質固体の熱的性質)
論文審査委員	(主査) 教授 松尾 隆祐 (副査) 教授 徂徠 道夫 教授 中村 亘男

結晶を振動ミルで粉碎して非晶質固体を得る粉碎非晶化法は、一般的な非晶質作成法である液体急冷法や蒸着法と比べて、試料にエネルギーを加えて非晶質固体を作る点で対照的である。粉碎非晶質の研究はこれまで合金や高分子で行われてきたが、申請者は本研究で初めて粉碎非晶化法を分子性結晶に適用した。分子性物質は、等方的で比較的弱い凝集力（ファンデルワールス力）で結合しているため、粉碎非晶化に成功すれば、現象の本質にせまるには非常に有効な系と考えられる。粉碎非晶化のメカニズムおよび得られた非晶質固体の性質を主に熱的な側面から調べた。本研究の具体的な目的は以下の通りである。

- (1) 粉碎非晶化する分子性結晶を調べ、粉碎非晶質(MMA)の形成能についての一般的な法則を見つける。
- (2) MMAの熱的性質を液体急冷ガラス(LQG)と比較する。
- (3) 粉碎非晶化のメカニズムを構造エンタルピーの粉碎温度、粉碎時間依存性から明らかにする。
- (4) MMAの低エネルギー振動状態密度を低温熱容量から明らかにする。

まず、目的(3)を実行するために、室温以下で試料をセットできるトップローディング式断熱型熱量計を開発した。テスト実験により、これまでの断熱型熱量計と同程度の性能を示すことを確かめた。

分子性結晶の粉碎非晶化を、示差走査型熱量計(DSC)および粉末X線回折装置により調べた。結晶を室温で2-16h粉碎した試料を測定した結果、LQGになりやすい試料は、粉碎によっても非晶質固体となり、急冷してもガラスにならない試料は粉碎によっても非晶質固体にならないことがわかった。

トリメチル-β-シクロデキストリン(TMCD)のMMA、LQG、結晶の熱容量を断熱型熱量計により13-375Kの範囲で測定した。ガラス転移温度(345K)近傍でMMAとLQGの熱容量はほぼ一致したが、エンタルピー緩和に関しては大きく異なった。MMAはLQGより低い温度から大きなエンタルピー緩和を起し、緩和エンタルピーの総量はLQGの約2倍であった。この結果からMMAはLQGと比べて、ひずみが大きく、欠陥が多く、分子配向も乱れた状態にあることが推測される。

粉碎非晶化する分子性結晶のうち最も単純な分子構造をもつ1,3,5-トリ-α-ナフチルベンゼン(TNB)のMMA、LQG、結晶の熱容量を断熱型熱量計により測定した。MMAの熱容量は30K以下で、LQGより1-4%大きくなり、粉碎非晶化法により低エネルギー励起強度が増加することが明らかとなった。LQGは342Kでガラス転移を示したのに対して、MMAはそれより低い315Kで結晶化を始めた。 T_g より低い温度で結晶化が起こることは

ほとんどなく、非常に興味深い結果である。結晶化エンタルピーから計算したMMAの構造エンタルピーは、TMCDの場合と同様にLQGよりも大きな値となった。分子内の配置変化がないTNBでTMCDと同様の結果が得られたことは、MMAのエンタルピー増加が主に分子配向の変化に起因することを示している。

TMCDの構造エンタルピーの粉碎温度、粉碎時間依存性を断熱型熱量計で測定した。その結果、短時間で非晶化が完結し、エンタルピーも飽和値に達することが分かった。また粉碎によるエンタルピー増加が最も有効である温度が、 T_g の約40K低い温度に存在することがわかった。

論文審査の結果の要旨

筑紫 格君の学位論文はある種の分子結晶の機械的粉碎による非晶化を実験的に研究するものである。非晶質固体を作る方法として液体の急冷と蒸気の低温壁への蒸着がよく知られた手法であるが、金属の分野では、異種金属を同時に粉碎することにより非晶質合金が生成することが知られていた。筑紫君はある種の分子性純物質が機械的粉碎によって非晶質へと変化することを見出し、その性質を粉末X線回折計、示差走査型熱量計及び断熱型熱量計で研究した。熱測定実験から、粉碎非晶質は、同一物質の液体より得たガラス状態に比べて、遙かに低い温度でエンタルピーを放出して安定化し、その安定化過程が2段階よりなることを見出した。また融解熱の値より非晶質化は分子の化学的变化をとまなうものでないことを明らかにした。さらに、X線回折実験からは、残留結晶による反射のピーク幅が目立った変化がなく強度のみが減少することから、非晶質の形成は結晶粒の微細化によるものでないことを結論した。断熱型熱量計による定量的測定では粉碎非晶質は液体より生成したガラス性物質より著しくエンタルピーの大きい状態にあることを見出した。以上の結果にもとづいて、粉碎非晶質化に対して一つのモデルを提案した。この研究を行うにあたって同君はトップ・ローディング方式断熱型熱量計を設計製作した。この実験装置は多種多様な凍結不安定物質の化学熱力学的性質を研究することのできる極めてユニークな性能を有している。以上の内容より筑紫格君の研究論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。