

氏名	岡田謙吉 おか だ けん きち
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第104号
学位授与の日付	昭和40年9月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>Normal Frequencies of Skeletal Bending Vibration of Planar Zigzag Chain with Finite Length</b> (有限長平面ジグザグ鎖の骨格変角振動の基準振動数)
論文調査委員	(主査) 教授 山本常信 教授 辻川郁二 教授 後藤廉平

### 論文内容の要旨

主論文は、参考論文その1で展開された有限長鎖状分子の基準振動を取り扱う一般論（伝達行列の方法）を、有限長平面ジグザグ鎖の骨格変角振動に適用し、簡単化された模型のわく内で、その基準振動の様相を徹底的に研究して、その一般的特徴を導き、その結果を利用して、この種の分子振動に関する赤外吸収及びラマン散乱のデータを解析する有力な方法を提出したものである。

分子が、その両端を除いて、同じ単位の一次元的な繰り返りで構成されているとき、その基準振動数を相隣る単位の振動の位相差の函数と見て、振動数一位相差関係（以下 f. p. r. と略記する）を考えるのが便利である。これは繰り返しの単位数にはよらず、構成粒子の質量とその幾何学的配置及び分子内ポテンシャルで決まる関係で、分子が無限に長くかつ週期的境界条件を課せられた場合の基準振動数を表現するものである。分子の長さが有限であれば、自由度が有限であるから、基準振動も f. p. r. の中で特定の位相差に対応するものだけが許される。従来の理論では、長さNの分子の場合、これらの許された位相差  $\varphi$  を、端の効果を無視して、

$$\varphi = k\pi/N \quad k = \text{整数} \quad (1)$$

と近似するのが常であった。これは、端の効果を無視したという点で不満足なばかりでなく（この点を改良する方法は参考論文その1で詳しく論じられた）、f. p. r. が極大または極小をもつ場合には、異なる位相差の振動の間に強い結合が生じて、有効な方法とはなり得ない。

この問題を解決する目的で、申請者は主論文において rigid bond をもった平面ジグザグ鎖の骨格変角振動を取りあげ、伝達行列の方法に基づいて基準振動の特徴を明らかにしている。すなわち、振動数の極値付近では、一つの許された振動数に対応する二つの実位相差の差  $\varphi$  が実効鎖長  $N^*$  を用いて

$$\varphi = j\pi/N^* \quad j = \text{偶数} \quad (2)$$

与えられ、 $N^*$ は

$$N^* = N + b \pm \{c + d \cos(Nf + e)\}^{1/2} \quad (3)$$

で与えられることを導いた。ここに  $b, c, d, e, f$  は定数である。極値付近では振動数  $\nu$  は

$$\nu = \nu_0 + a\varphi^2 \quad (\nu_0, a \text{ は定数}) \quad (4)$$

で近似されるから、これに(2)を代入すれば、指定された一組の  $N, j$  の値に対して、(3)の複号のために、二つの基準振動数が得られる。すなわち、基準振動は極値付近で doublet 構造をもつ。さらに進んで申請者は、この事情が、採用したモデルの特殊性に由来するものではなく、一般に f. p. r. が極値をもつ場合その近傍で常に実現することをも証明している。

次に申請者は、以上の結果が直ちに極値付近の実験データの解析に役立つことを示している。まず、上述のモデルの基準振動数を、鎖長  $N=3\sim 40$  にわたって、再び伝達行列の方法を応用して数値計算によって求め、その結果を実測値と見比べて、それから逆に f. p. r. を再現し得ることを示している。最後に申請者はこの方法を直鎖状飽和脂肪酸に応用し、その赤外吸収スペクトルの実測値から f. p. r. をはじめて正確に求めることに成功している。

参考論文その 1 は、主論文で行なった研究の基礎理論で、有限長鎖状分子の分子振動を扱う一般的方法を定式化したものである。

その 2 は、金属内伝導現象における熱い電子を扱った先駆的研究である。

その 3 は、第二種の相転移に伴う異常比熱に関する実験データを解析して、対数発散と階段的不連続によって比熱の異常性が記述される場合の存在することを示したものである。

### 論文審査の結果の要旨

鎖状分子の分子振動については、赤外吸収、ラマン効果、中性子散乱を用いた多数の実験的研究がある。特に赤外吸収に関しては、最近直鎖状飽和炭化水素及びその誘導体の同族列に対して精密な系統的な測定が行なわれ、その結果の解析からこの種の分子の構造に関するわれわれの知識は飛躍的に増加しようとしている現状である。ところが、これらの研究を通じて明らかにされたところによれば、従来の理論は、豊富な実験データを生かしてその精度に見合うだけの詳細な情報を引出すにはなお不十分である。骨格振動がその代表的な例である。従来の理論のもつこの欠陥は、分子の長さが有限であるという事実を正當に考慮していないことに由来するものである。

主論文において申請者は、さきに参考論文その 1 で展開した有限長鎖状分子の基準振動に関する一般論を、有限長平面ジグザグ鎖の骨格振動に適用し、従来の理論のもつ欠陥を取り除くことを試みてその目的を達成した。

申請者が得た結果の主なものを挙げると、第一に、振動数一位相差関係が極値をとる点の近傍——従来の理論はここで破綻した——を正しく扱って、そこでの基準振動の一般的な特徴を明らかにした。特に doublet の存在することをはじめ指摘して、実験の解析に有力な手がかりを与えた。第二に、鎖長  $N=3\sim 40$  にわたって、簡単な模型に基づいて数値計算を行ない、骨格変角振動を徹底的に調べた。第三に、以上二つの結果を利用して、実測値を解析する一つの巧妙な方法を提出し、それを上述の平面ジグザグ鎖の模型に適用してその信頼性を実証した上で、直鎖状飽和脂肪酸の赤外吸収スペクトルの解析に応用し、その骨格変角振動の振動数一位相差関係を導いた。

以上のことから、申請者岡田謙吉は主論文において、これまで解析困難とされていた有限長鎖状分子の基準振動を正しく扱う道を拓いて、この分野における発展に著しい貢献をなしたと考えられる。

参考論文はいずれも申請者が物性理論の分野において、すぐれた研究能力をもつことを示すものと認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。