



Title	CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF THE TRANSFORMATION MECHANISM IN CAESIUM CHLORIDE
Author(s)	Watanabe, Mamoru
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2259
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 2 】

氏 名 ・ (本 籍)	渡 邊 遵
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 1 5 9 号
学位授与の日付	昭 和 4 9 年 6 月 1 5 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	塩化セシウムの転移機構の結晶学的研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 森 本 信 男 (副査) 教 授 千 原 秀 昭 教 授 桐 山 良 一 教 授 関 集 三

論 文 内 容 の 要 旨

塩化セシウムは、常圧下では温度の変化に対して Cs Cl 型と Na Cl 型の 2 構造をとる。この転移は一次の配位と変化を起し、同時に大きな体積変化を伴う。

本研究では、これらの単純な構造をもつ二型間の構造変化のプロセスを、単結晶 X 線回折実験と光学顕微鏡による観測結果を用いて、イオンの組織的振舞いに基づいて幾何学的に考察する。

X 線回折実験： 転移のときに Cs Cl は二型の格子の間で特定な方位関係、 $[110]_{\text{Cs}} // [100]_{\text{Na}}$ か $[001]_{\text{Cs}} // [011]_{\text{Na}}$ を保った。Cs Cl は室温から約 5.3% の線膨張を示して、転移点に達した。その温度で、低温及び高温両相は各々 4.227, 7.077 Å の格子定数をもった。体積変化は 17.1% である。

光学的観測： 低温型の構造をもつ Cs Cl の結晶は転移のとき、その $[110]$ 方向に約 15% に及ぶ 1 軸的な伸張をし、逆の過程では収縮をしめし、それに垂直な方位では長さの変化をしめさなかった。

方位関係は一方の構造の最密面と第二の最密面が他方の構造の対応する面に変化することをしめす。転移点では、両相の格子定数からこれらの対応する面での 1 化学式当りの占める面積が近似的に等しいことがいえる。結晶の 1 軸伸張は、低温相の $[110]$ で、それは最密面に垂直である。また、両最密面のイオン配列は幾何学的に似ている。これらのことから、この構造変化は最密面を中心にと考えると考えられる。そこで一方の構造の一枚の最密面が他方の一枚の最密面に変換され则认为、この変換で最初の面の変形が最小になるイオンの組織的な移動の仕方を求めた。この変換を、構造中のこの面に平行なすべての面に適用し、転移の過程で起る 1 軸伸張を説明するイオンの組織的な移動の仕方を得た。

以上、本研究によって、Cs Cl 型構造から Na Cl 型構造への転移における両構造の最の最密面の重

要性が理解された。また、転移の体積変化に匹敵する量の1軸的伸張あるいは収縮が実験的に見出され、その変形がイオンの組織的な動きで説明できることがわかった。なお、この研究は、転移に伴う構造の方位関係および形態の光学的観察によって、転移の際の組織的な振舞いを明らかにする方法を確立するものである。

論文の審査結果の要旨

渡辺君の論文は、古くからもっとも簡単な構造タイプとして知られてきたCsCl型構造とNaCl型構造の間の相転移について、CsClを試料に用いて、結晶学的見地より転移機構の研究を行なったものである。

この研究にあたり、渡辺君はCsClの単結晶を作製すると共に、適当な温度勾配をもつ炉を作製して、従来知られなかった単結晶のままの相転移を可能にした。それにより転移に伴う方位関係の変化をX線単結晶法で確定すると共に、外形の変化を光学的に観察し、V.T.R.で追跡した。

次にこれらの実験結果から出発し、その転移を原子の組織的な動きの上に立って説明する新しい機構を提案した。そして、この種の転移機構の研究方法を確立すると共に、その際の構造中の最密パッキング面の重要性とその転移における役割を明らかにした。

以上、渡辺君の論文は、CsCl型構造からNaCl型構造への転移機構について、初めて実験事実に基づく機構を提案したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あると認める。