

Title	DIELECTRIC PHASE TRANSITIONS IN ROCHELLE SALT AND $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x \cdot (\text{D}_2\text{O})_{2-x}$ AS STUDIED BY HIGH RESOLUTION HEAT CAPACITY MEASUREMENT
Author(s)	Tatsumi, Masami
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/24576">https://hdl.handle.net/11094/24576</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	龍 見 雅 美
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 0 5 2 号
学位授与の日付	昭和 52 年 9 月 30 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	ロッシェル塩と $\text{SnCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x \cdot (\text{D}_2\text{O})_{2-x}$ における誘電的 相転移の高分解能熱容量計による研究
論文審査委員	(主査) 教授 関 集三 (副査) 教授 千原 秀昭 助教授 桐山 秀子 助教授 菅 宏

### 論 文 内 容 の 要 旨

一般に物質の相転移現象は物性論的に興味深い問題であり、なかでも高次相転移点近傍の現象、すなわち、臨界現象は統計力学上の特に興味ある問題である。Andrews が 1869 年に  $\text{CO}_2$  の臨界点において初めて見出されて以来、臨界現象は多くの系において見出されている。これらの臨界現象を示す系では、温度あるいは他の熱力学変数を変化させることにより、2 つの異った相の間の性質は臨界点に近づくに従ってどんどん近づき臨界点において、あらゆる違いが消失し相の間の違いは完全になくなり、この臨界点を越すと一つの均一な系のみが存在する。これらの変化は連続的に起る。臨界点における相転移は order-parameter の強い臨界揺動により、特徴づけられ種々の物理量において特異点が見出される。熱容量による臨界現象の研究は近年多くの研究者により行なわれ、興味ある結果を出している。我々の高分解能熱容量計による本研究もこれらの研究に一つの寄与をするものと思われる。我々の取り扱った物質は水素結合を持った 2 種類の誘電体である。測定に用いた熱量計は、高分解測定用のサーミスター温度計と主に温度の絶対値を決定する為の白金温度計の 2 つの温度計を持っていることが特徴である。標準物質としての安息香酸の測定により決定した不精度および不確度は 50 K から 275 K の温度領域でそれぞれ  $\pm 0.05\%$ 、 $\pm 0.1\%$  であった。

Rochelle 塩は 1920 年に Valasek により最初に見出された強誘電体であり、2 つのキューリー点、255 K と 297 K、を持ちその間でのみ強誘電性を示す。Rochelle 塩の熱容量は多くの研究者により測定されたが、転移点付近の異常熱容量が非常に小さい為、未だに異常熱容量の正負さえわからず、明確な結論は得られていない。この異常熱容量をはっきり見出す為には高い精度を持った熱容量計で注意深く測定をする必要がある。前述の高分解熱容量計により単結晶について我々が行った測定の不精

度を越えた正の異常熱容量を2つの転移点で見出した。異常熱容量の大きさは低温側で  $1.2\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  高温側で  $1.0\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  であった。この異常部分だけを取り出した異常熱容量の形は Wiseman によって行なわれた、electrocaloric effect の実験結果より計算したものと良い一致を得た。又 jump の大きさは今井によって行なわれた piezocaloric effect の結果及び熱膨張の実験の結果から Ehrenfest の関係式を使って得られた結果ともよく一致した。

塩化スズ2水和物(SCD)は桐山により相転移が発見された興味ある物質である。SCDは塩化スズ分子の層と水素結合のネットワークよりなる水分子の層が交互に重った構造をもつ。又その対称性は転移点の上下で変化しない。SCDとその重水塩(DSCD)の熱容量測定は松尾らにより行なわれ、218Kと234 Kに2次元性の物質に特徴的な転移点に関して対象的な異常熱容量と155 K付近にプロトンの長距離の秩序度の凍結によるガラス転移現象が見出されている。初期の研究において我々はSCDとDSCDの単結晶の高分解能熱容量測定を行ない、SCDにおいてのみ1st-orderの成分を転移点近傍で見出した。又臨界指数としてSCDで0.49、DSCDで0.78を得た。我々はこのSCDとDSCDの挙動の違いに興味を持ちSCDとDSCDの8種類の混晶について高分解能熱容量測定を行った。その結果組成  $x = 1.75$  と  $x = 1.50$  の間で1st-order成分がなくなる点があることと、臨界指数  $\alpha$  が組成とともに連続的に変化することを見出した。この結晶の相転移に対し Nagle は dimer model を提出し、対数発散をする対称的な異常熱容量を導き出しているが、臨界指数と転移 entropy をうまく説明するまでには至っていない。これらを説明するために我々は dimer model をも含んだ、一般の水素結合をしている系の相転移に対して適用される vertex model の適用の可能性を考察した。さらに我々は  $x = 0.96$   $x = 0.50$  ,  $x = 0.03$  の3種類の結晶について高分解能熱容量測定を再び行い、annealing の効果を調べた。 $x = 0.96$  の結晶における大きな anneal の効果が組成の均一化によるものであると推察した。この混晶の系の相図として tricritical point を持つ場合と気-液の臨界点と同様な臨界点を持つ2つの場合が考えられるが、この系の相転移が対称性の変化を伴わない isomorphous transition であり、又この系では order parameter が見出されていないことから判断して、我々は後者の場合にこの混晶の系が相当すると結論した。

以上2つの異った相転移の研究を行ったが、これらの研究を行うには熱容量を高い精度、確度で測定することが不可欠である。我々が試作した高分解能熱量計はこの要求に充分答えるものであり、今回の研究において興味ある結果を導き出すことができたものと思われる。

## 論文の審査結果の要旨

物質の相転移現象は、特に高次の相転移は最近、臨界現象の統計力学理論の発展と共に興味ある研究課題をもっている。龍見君は、この研究のため、高分解能でしかも高精度および高確度をもつ熱容量計を設計、これを完成すると共に表題の結晶の誘電的相転移点近傍の熱的挙動をくわしくしらべた。

先づロッシェル塩は、歴史的にも最初に見出されたキューリー点を二つ有する(255 Kおよび297K)

結晶であり、その電氣的、光學的小よび構造研究とともに、熱容量測定も1935年以來、最近に到るまで多くの研究者により行われたが、その結論はすべて不一致のまま現在に到った。この原因の一つは測定の精度に基づくものと考え、龍見君は上記の熱量計（不精度 0.03 %）により測定を行い、上、下の相転移点いずれにおいても正の熱異常を発見した。その大きさはいずれも $\sim 1 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ の小さなもので、従来の測定の誤差範囲のものであった。この結果はWeismanによるelectrocaloric効果の研究、最近の今井のpiejocaloric効果の研究よりの計算にも一致し、約40年にわたる論争に終止符を打つことに成功した。

次に $\text{SnCl}_2$ 含水塩については、相山らにより相転移の見出された二次元層状構造をもつ興味ある物質である。龍見君は、その軽水塩、重水塩および種々の組成比をもった混晶単結晶、8種を合成し、その臨界現象をくわしく追跡した。いずれも転移点上下で極めて近い臨界指数を示す二次元構造特有のものであることを見出した。特に $x = 1.50 \sim 1.75$ の組成の所、および軽水塩では1st orderの潜熱部分をたしかめ、重水塩に近づくにつれ相転移点でのラウンディング現象を見出した。またannealing効果についてもくわしく追跡を行った。

以上龍見君の研究は、現在世界最高級の高精確度高分解能熱容量計の作製に成功し、これを用いて、従来の長年月の未解決問題を明らかにすると共に、二次元相転移の次数の変化を始めて明らかにしたものである。参考論文とも併せ考え理学博士の学位論文として十分価値あるものと認めた。