



Title	チオシアン化カリウムの相転移に関するX線的研究
Author(s)	山田, 安定
Citation	大阪大学, 1960, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28244
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・(本籍)	山田 安定
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 99 号
学位授与の日付	昭和 35 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科物性学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	チオシアン化カリウムの相転移に関する X 線的研究
(主査)	(副査)
論文審査委員	教授 渡辺得之助 教授 永宮 建夫 教授 伊藤 順吉

論文内容の要旨

チオシアン化カリウムの結晶は、142°C 附近で固相間の 2 次相転移をおこすこと、及びこの転移点附近で種々の物理性質に異常があることが知られている。X 線回折の実験によって、転移後の結晶構造を決定し、この転移の本質が桿状イオン（チオシアンイオン）の結晶内で採る方向に関する秩序無秩序転移であることを推定した。このモデルを採用して各種の異常は、統一的に説明されると思われる。

参考論文の内容要旨

異方的な結晶場内にある常磁性イオンの分裂したスピン準位間の遷移を、中性子の非弾性散乱によって観測する可能性を指摘し、特に分裂準位間隔が実験に有利であると思われる塩化第一鉄の場合について、前方散乱の断面積を計算した。

論文の審査結果の要旨

ローダン酸カリウム KCNS について、最近比熱の測定から 142°C に転移温度をもつラムダ型相転移のあることが見出された。また偏光赤外線吸収の測定から CNS⁻ の変角振動に基く吸収の二重線が温度の上昇と共に接近し、転移温度以上では一個の吸収線に縮退されることが報ぜられている。この物質の室温における結晶構造では、K⁺ 及び CNS⁻ イオンが重心のみを考えれば塩化セジウム型配列をしているが、CNS⁻ の指す方向が 4 個あり、その 2 個づつは互に逆平行の関係にあり、空間群 D_{2h}¹-Pcmb の対称に支配されていることが知られている。

山田君は先づ加熱装置をもつ X 線カメラを用いて振動写真を撮影し、温度を上昇した場合、単結晶のままで転移の起ること及びこの転移が可逆的なることを見出した。

次に結晶を 160°C に保って撮影したワイセンベルグ写真、振動写真を解析して単位格子の大きさとして次の値を得た。

$$a=6.72\text{ \AA}, \quad b=7.73\text{ \AA}, \quad c=6.70\text{ \AA}$$

これらの値と室温の単位格子の大きさとの比較から低温相と高温相の結晶構造に大きな変化のないことを予想したが、結晶の対称は D_{2h}^{26} -Icm b に変化し、その結果、低温相で互に逆平行の関係にある 2 種の CNS^- が同価且つ非極性となる。この解釈として山田君は CNS^- が重心の周りに回転して一つの方向より反対の方向へ移る (flipping) 機構を提案した。これは一種の秩序無秩序型相転移で低温では CNS^- が 4 方向を指して秩序構造をとるが、温度の上昇と共に次第に秩序が乱れ、転移温度以上では 2 つの方向を勝手にとり得る模型である。この構造模型は高温での構造因子の実測値をかなりよく説明できる。

次に各温度における秩序度 S を決定した。 S は実験的には $h+k+l=2m+1$ の条件を満足する網面反射の強度の温度変化から求め得ることを示し、LIF を用いて単色化した MoK α を用い、シンチレーションカウンターにより (032) の反射強度を各温度で測定し、 S 値の温度変化を求めた。一方 S は Bragg-Williams の近似を改良した理論から求め得ることを論じ、適当な仮定を用いて計算した理論値が実測値良好な一致を示している。

最後に CNS^- イオンの熱運動状態を検討した。そのためには 15°C 及び 160°C における測定値を用いて (100) 面への電子密度分布投影を求め、その比較から CNS^- の束縛回転が (010) 面へ垂直な方向に著しいことを見出した。この結果を取り入れた構造因子の計算は 160°C における実測値に極めてよく一致する。

以上の研究は X 線実験のみならず、比熱、偏光赤外線吸収、体積変化の実験値をも説明できるものでローダン酸カリウムの相転移機構を明らかにしたものということができる。

山田君は 3 月 10 日に行われた試問会において審査した結果合格と認定された。同君は以上の研究の外、結晶場にある原子の中性子常磁性散乱、塩化アンモニウムの相転移中性子線回折用モノクロメーターの製作並びにその性能に関する研究も行っており、これらを併せ考える時、この論文は理学博士の学位論文として充分の価値あるものと認める。