

Title	微量試料のための低温用断熱型熱量計の製作と第一塩化コバルトニ水和物結晶の比熱
Author(s)	篠田, 孝子
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28576
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

【11】

氏名・(本籍)	篠田孝子 しのだたかこ
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 480 号
学位授与の日付	昭和 39 年 3 月 25 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	微量試料のための低温用断熱型熱量計の製作と 第一塩化コバルト二水和物結晶の比熱 (主査) (副査)
論文審査委員	教授 関 集三 教授 桐山 良一 助教授 千原 秀昭

論文内容の要旨

結晶に於ける協力現象については、これまで数多くの研究者によって非金属結晶の相変化をはじめ、その他の転移に伴う物理的諸性質の異常を測定することによって研究がすすめられてきた。そのなかで結晶中において原子核の位置の変化を伴う転移はその機構が複雑であり、現象の理解のためには格子振動についての基礎的な知識が必要である。一方原子に附属する電子のスピンの系が関与する協力現象に於ては、原子核の運動は二次的な効果をもつに過ぎず、比較的純粋な形での協力現象の研究が可能であると考えられる。そこで我々は塩化コバルトの無水和物から水和物へと、含水量の変化によるネール点の移動に注目し、その二水和物の比熱を $7^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{K}$ の間で測定した。この目的のための比熱測定には、新たに、 $5^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{K}$ の温度領域で測定可能な断熱型熱量計を製作した。この熱量計は試料の量が約 2cc という微量用のもので、磁場中での比熱測定も行ないよう特に設計した。温度計には Degussa-Hanau の白金抵抗温度計と Allen-Bradley のカーボン抵抗温度計を用いた。この白金抵抗温度計の温度目盛は従来全く未知であるので特に新たにその温度表示式を導いた。即ち Z 函数法とそれに適当な補正式を加えることによって $\pm 5^{\circ}/1000$ の誤差の範囲内でその温度目盛を定めることが出来た。塩化コバルト二水和物の比熱は 17.20°K に λ 型の異常を持つことが見出された。これは結晶中のコバルトイオンのスピン磁気モーメントの協働的な反強磁性転移によるものと考えられ、コバルトイオンの間に介在する塩素イオン及び水分子を通して超交換相互作用の path として、C 軸に沿う $\text{Cl} \leftarrow \text{Co}^{2+} \leftarrow \text{Cl} \leftarrow \text{Co}^{2+} \leftarrow \text{Cl}$ とその間に $\text{Co}^{2+} - \text{Cl} \cdots \text{H} - \text{O} - \text{Co}^{2+}$ を考え、正方 Ising 格子で近似して、その統計問題を級数展開法によって解いた。そのスピン構造を六水和物と比較することによって測定された比熱曲線を解析し、上記の二つの path の交換積分 J, J' を求めることが出来た。その結果、二水和物については、 $|J|/k = 10.84^{\circ}\text{K}$, $|J'|/k = 2.032^{\circ}\text{K}$ で、六水和物については $|J|/k = 2.032^{\circ}\text{K}$, $|J'|/k = 0.3920^{\circ}\text{K}$ と算出された。

二水和物の $|J|/|J'|$ の値がその化学結合の強さに比べて意外に大きいのは、 $|J'|$ の path の中に存在

する水素結合の効果によるものと考えられる。即ち電子の波動関数は、水素結合系において水素が媒介している二原子間に相当の重なりを持っていることを示しているわけである。格子比熱の分離により得られた磁気エントロピーの温度変化は、ネール点の上で約37%の短距離秩序が残ることを示しており、その転移エントロピーは、 $1.39e.u \approx R \ln 2 (=1.377)$ で無水物、六水和物と同様に Kramers doublets によるもので、その有効スピンは $\frac{1}{2}$ であることが見い出された。

論文の審査結果の要旨

篠田孝子嬢の論文は「微量試料のための低温用断熱型熱量計の製作と第1塩化コバルト二水和物結晶の比熱」と題するもので二部から成り、第一部は磁場内でも測定できるような微小試料のための低温用断熱熱量計の製作に関するものである。即ち、この目的のため特に小型でしかも高性能のものをつくるのに苦心している。冷媒として液体ヘリウムおよび液体水素溜を上部に設置しそれより下部にサーマルステーションを通じ熱伝導により熱量計を任意の温度に制御している。試料温度測定には小型の Degussa 型白金抵抗温度計を改良して用い、これの抵抗値と熱力学的温度の関係式を 17°K より室温にわたり千分の三度の誤差で確立した。断熱条件監視のための装置、エネルギー測定の高精度に特に注意を払い目的とする高精度のものを製作した。

論文の第二部においてはこの熱量計を用いて第一塩化コバルト二水和物結晶の比熱を $7^\circ\text{K} \sim 120^\circ\text{K}$ にわたって測定した結果と、それによって見出された 17.20°K の λ 型異常比熱を伴う反強磁性転移の解釈をのべている。まず比熱測定結果の 70°K 以下の部分は、 15N の自由度のデバイ温度で表わした場合正常の格子比熱の温度変化になることをたしかめた。次にコバルトイオンのスピン相互作用による磁気比熱をしらべた。この場合、結晶構造から $\cdots \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Co}^{2+} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \cdots \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Co}^{2+} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \cdots$ の超交換相互作用の径路と、これらの鎖間の $\text{Co}^{2+}-\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ の径路が推定される。そこでこの各鎖の交換積分値 J, J' の値を見出すことを試みた。そのためには Ising 格子について Onsager の理論を用い、級数展開法を併用してネール点の高温側磁気比熱を求めた。この際、六水和物の比熱について、この方法をたしかめた後、六水和物に存在する同種の鎖の交換積分値より $|J'|/k = 2.032^\circ\text{K}$ を得た。さらに二水和物の低温側の反強磁性状態の比熱値の解析より、もう一つの鎖の $|J|/k = 10.84^\circ\text{K}$ の値を得た。これらの結果から従来この物質について考えられていた一次元鎖モデルの正しくないことが明らかになったが、更にこれらの交換積分値を用いて逆算した磁気比熱よりのデバイ温度の温度変化が一次元鎖であるとするとは極めて不合理であることでも結論が裏付けられた。またネール点でのエントロピー変化が $R \ln 2$ に等しいことから、この磁気転移が Kramers doublets によるものであることを見出している。

以上を要するに本論文は、この種相転移の低温領域での研究に適したカロリメーターの製作を完成し、さらに本物質の格子比熱の分離に新しい方法を適用して、この転移の機構を明らかにしたものである。同嬢の、結晶内分子運動についての参考論文4篇と合せ考え、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。