

Title	数種のイオン結晶の極低温における比熱と磁氣的相転移に関する研究
Author(s)	徂徠, 道夫
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29466
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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)	但 徠 道 夫 そ らい みち お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 4 5 9 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文名	数種のイオン結晶の極低温における比熱と磁氣的相転移に 関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 関 集三 (副査) 教 授 桐山 良一 教 授 千原 秀昭

論 文 内 容 の 要 旨

序

低温における精密な比熱測定は固体の物理的・化学的性質を理解する上で有力な手段の一つであり、特に化学平衡の計算にとって最も基本的な物質の絶対エンタルピー、絶対エントロピー、絶対自由エネルギーなどの熱力学的諸量は最低温度からの比熱値からのみ決定される。

従来、液体水素温度以上および液体ヘリウム温度領域のカロリメータは精度の高い白金抵抗温度計および液体ヘリウム蒸気圧温度計を用いて多くの試作例が報告されているが、液体ヘリウムと液体水素の中間の温度領域 (5~10°K) は温度計の較正が困難であることに原因して、重要な領域でありながら、精度の高い熱的研究はその報告例が少い。本研究の目的の一つは、この温度領域を含んだ 1.4~21.0°K 領域での精度の高い断熱型熱量計の製作であり、最近その精度の良さで注目されてきたゲルマニウム抵抗温度計と簡便な較正法を併用して、満足すべき装置の試作を行った (第 1 章)。

比熱測定から得られる第一の知見は物質の熱力学的諸量であることを最大限に利用して、これらの熱力学的諸量に結晶構造の違いが如何に反映するかという問題を格子振動を基礎として、ハロゲン化アルカリ結晶について研究し、新しい知見と今後の問題点のいくつかを指摘した (第 2 章)。

結晶統計の立場から粒子間の相互作用を研究する際に、相互作用を近距離のものだけで近似できるという利点から、従来、理論と実験の比較は磁氣的相互作用に関する研究が多い。多くの研究者の努力により、磁氣的相互作用に関する両者の一致はかなり満足すべき段階にきているが、その中で、特に今後に残された問題としては、臨界点近傍における種々の物理量の振舞いと、結晶の粒度を小さくした場合に臨界点を含めて磁氣的相互作用が如何なる振舞いを示すかが興味ある問題である。本研究ではこの中で後者をとりあげ、 β -Co(OH)₂ と Ni(OH)₂ の微粒子を試料として、従来の懸案であった微粒子の磁氣的相互作用におよぼす効果を初めて明確に、実験的に見出すことに成功した (第 3

章)。

〔第1章〕 温度領域1.4~21.0°K用の断熱型熱量計の製作

標題の温度領域で作動する、液体および固体試料用の断熱熱量計を製作した。試料の冷却には機械的熱スイッチ方式を採用し、試料の温度はゲルマニウム抵抗温度計を使用した。温度計の較正には、較正時の抵抗 (R) と温度 (T) を $\log R = AT^{-1} + B + CT + DT^2$ なる式に適用し、最小自乗法で係数を決定した。この式を用いると $\pm 0.02^\circ\text{K}$ の誤差範囲内で熱力学温度目盛を再現する。さらに補正曲線の助けをかりて、上記の温度領域で、 $\pm 0.003^\circ\text{K}$ の誤差範囲内で熱力学温度目盛を確立することが出来た。装置の精度および正確度は初期の目的を達するものにすることが出来た。

〔第2章〕 CsCl 型結晶構造を有するハロゲン化アルカリ結晶の熱的性質

ハロゲン化アルカリ結晶は典型的なイオン結晶であり、結晶構造およびイオン間ポテンシャルが比較的単純なので、従来多くの理論的および実験的研究がなされてきたが、その多くは NaCl 型の結晶に限られていた。大部分のハロゲン化アルカリが標準状態では NaCl 型構造を有し、CsCl, CsBr, CsI の3種だけが、CsCl 型構造を有する。この違いは単にイオン半径の違いによるパッキング則からだけでは説明することが出来ず、結晶構造とその安定性の関係についてのさらに立入った考察が要求されている。これら結晶構造の違いが種々の物理的性質に如何に反映するかを研究し、あわせて有限の温度での結晶の安定性の問題を格子振動の立場から研究した。

測定した試料は CsBr および CsI で比熱測定温度領域は1.5~300°Kである。298.15°Kにおける両結晶の標準比熱 C_p° , 絶対エントピー S° , 絶対エンタルピー関数 $(H^\circ - H_0^\circ)/T$, および絶対ギブスエネルギー関数 $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ は CsBr に関しては各々 12.441, 26.785, 10.415, および 16.370 cal/°K·mol であり, CsI に関しては 12.571, 29.127, 10.788, および 18.339 cal/°K·mol である。

結晶の格子振動の様子を比較するには格子振動の振動数分布スペクトルおよび振動数と波動ベクトルの間の分散関係をしらべることが直接的であるが、比熱値からの導出には、いくつかの問題点が残されているので、ここでは振動数分布スペクトルの n 次のモーメントを算出することを試みた。 n 次のモーメント (μ_n) は

$$\mu_n = \frac{1}{6N} \int_0^\infty \nu^n G(\nu) d\nu$$

で与えられる。ここで $G(\nu)$ は分布関数である。

通常の方法により $n = -3, -2.875, -2.75, -2.5, -2, -1.5, -1.0, 0, 1, 2, 4, 6$ の各種のモーメントを計算し、NaCl 型との間に、いくつかの相違を見出した。

実測の定圧比熱 C_p に熱膨脹および膨脹仕事の補正を行い、絶対零度での体積 V_0 に保たれた結晶の比熱 $C_v(V_0)$ を算出して、絶対零度および無限大の温度でのデバイ温度 (θ_0 および θ_∞) を計算し、 θ_0 に関しては弾性定数の値から計算した 0°K での値 $\theta_0(\text{elastic})$ と良い一致をみた。また θ_∞/θ_0 の比と、構成イオンの質量との関係を $(\theta_\infty/\theta_0)\sqrt{1-\eta^2}$ なる量で比較したところ、Debye 温度自身の温度変化の様子は NaCl 型といちじるしく異なるにもかかわらず、ほぼ一致した値を得た。ここで η は正負のイオンの質量をそれぞれ m_1 および m_2 とした場合 $\eta = (m_1 - m_2)/(m_1 + m_2)$ で与

えられる。

個々の格子振動の温度依存性は、結晶の体積変化を通していわゆる Grüneisen パラメータ $r(T) = \beta V / \alpha_s C_p$ で記述することが出来る。ここで β , V , α_s はそれぞれ、体膨脹係数、分子容、断熱圧縮率である。また $r(T)$ の温度変化は結晶のイオン間ポテンシャルを如何に記述するかにより、大きな変化を示すことがわかっている。CsBr および CsI 結晶では $r(T)$ が低温から室温にいたるまで、実験誤差内で一定値を示し、他の NaCl 型を有するハロゲン化アルカリの場合の大きな温度変化と比較して著しい相違を示した。この事実は、同じハロゲン化アルカリでも結晶構造の違いが、イオン間ポテンシャルに大きな差異を示すことを意味し、今後の理論的研究において、この $r(T)$ の温度変化が一つの判断基準となることを実験的に見出した。

ここで見出されたイオン間ポテンシャルの違いは比熱から求めた Debye 温度 $\theta_D(V_0)$ の温度変化にも明白に反映している。一般にポテンシャルの非調和性のために、温度上昇にともない非調和項からの寄与が比熱に加算され、Debye 温度にも敏感に反映される。大部分の NaCl 型の結晶では、この非調和項は正の寄与を示し、 $\theta_D(V_0)$ は高温側で減少の傾向が著しいが、CsBr および CsI 結晶では負の寄与と考えられ、 $\theta_D(V_0)$ 曲線は高温側で著しく増大する。

この非調和項の寄与の違いをしらべるために、種々のイオン間ポテンシャルを仮定し、球対称のポテンシャルで近似して、非調和項からの比熱の大きさを算出したが、従来提出されている限りのポテンシャル関数では、結晶構造の相違には無関係に、常に負の寄与を示すことが明らかとなり、比較的単純と考えられているハロゲン化アルカリ結晶においてすら、イオン間ポテンシャルが、かなり複雑であることを明らかにした。

〔第3章〕 磁気比熱におよぼす結晶粒子の大きさの影響

序において結晶の立場からは磁氣的相互作用の研究が進歩していることを述べたが、理論的計算においては一次元、二次元、三次元格子いずれの場合にも無限に大きな拡がりをもつ場合に限られてきた。特に二次元の場合には Ising モデルに基づく厳密解が得られており、この場合には、ある臨界点で比熱および磁化率の曲線が特異点をもち、無限大に発散することが知られている。ところが実際の結晶は有限の大きさであり、程度の差こそあれ、結晶が有限であることの影響がある筈である。従来磁性物質の結晶で、このような効果が観測される程粒度の小さい結晶が得られなかったこともあって、興味ある問題ではありながら、この方面の実験例は報告されていなかった。

$\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結晶は沈殿反応の温度と溶液の塩基度を調整することにより、粒度を変化させることが出来ることが知られているので、取扱いの比較的楽な $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を中心として粒度効果を研究した。

用いた結晶は $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ [粒度 $(400 \sim 500 \text{Å}) \times (>1000 \text{Å})$] , および 3 種類の異った粒度を有する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [粒度 (1) $(\sim 20 \text{Å}) \times (\sim 130 \text{Å})$; (2) $(30 \sim 1000 \text{Å}) \times (200 \sim 10000 \text{Å})$; (3) $(0.2 \sim 0.5 \mu) \times (1 \sim 3 \mu)$] であり、比熱測定温度領域は $1.5 \sim 300^\circ\text{K}$ である。いずれの結晶も常磁性 \leftrightarrow 反強磁性転移に基づく磁気比熱を示し、転移点はそれぞれ、 $11.6 \pm 0.1^\circ\text{K}$ ($\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$) , $23.0 \pm 0.1^\circ\text{K}$ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ —(1)) , $24.25 \pm 0.05^\circ\text{K}$ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ —(2)) , および $24.80 \pm 0.05^\circ\text{K}$ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ —(3)) であった。また転移のエントロピー変化 ΔS_t は $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ では $\Delta S_t = R \ln 2$, Ni 塩では $\Delta S_t = R \ln 3$ となり、結晶

中で Co^{2+} および Ni^{2+} イオンの有効スピンのそれぞれ $S = 1/2$ および $S = 1$ であることがわかった。

Ni 塩で観測された転移点の試料による変化および磁気比熱曲線の形の変化は明らかに粒度効果と考えられる。すなわち結晶粒子が大きくなるに従って磁気比熱はその鋭さを増し、また転移点での極大値が増大した。

従来の理論的計算で、本結晶の粒度に対して概算してみると、Ni-(1) と -(3) の転移点のずれは約 0.5°K となり、実測の 1.8°K を説明することが出来ない。また転移点での磁気比熱の極大値は理論では $18 \text{ J}/^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$ となるが実測は約 $9.5 \text{ J}/^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$ となる。しかしながら従来の理論が極度に異方性の強い Ising モデルを採用しており、実際の結晶では粒子を小さくしていった際にいわゆるスーパーパラマグネティズムが出現することからも明らかのごとく、微粒子結晶では、かなり相互作用が等方的であることを考慮すると、上記の理論と実験の一致はむしろ驚くべきことであり、少くとも磁気比熱における粒度依存性を実験的に明白に見い出した最初の例といえる。

本物質は結晶構造 (CdI_2 型) から明らかな如く、層状格子を形成しており、同一面内の金属イオン間の相互作用は異なった面間のそれよりもはるかに強く、二次元格子における磁氣的相互作用の特徴が期待される。このことは磁気比熱が転移点 (Néel 点) 以上の温度で大きくすそをひき、相当量の近距離秩序が残っていることから検証された。

結晶を微粒子にすることにより、得られるもう一つの知見は結晶内部とその格子振動の様子が異なることに原因する余分の比熱への寄与である。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ -(1) と -(3) を例にすると、Ni -(1) の表面積は約 $320 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Ni -(3) のそれは $6 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 100°K で両者の比熱の差をとると約 $1.2 \text{ J}/^\circ\text{K}\cdot\text{mol}$ となり、明らかに結晶表面からの余分の比熱が観測された。この値は従来報告されている NaCl ($39 \text{ m}^2/\text{g}$)、 BeO ($70 \text{ m}^2/\text{g}$)、および MgO ($95 \text{ m}^2/\text{g}$) で観測された表面比熱の値から予期されるものとほぼ同様の関係にあり、しかしこれまで見い出された結晶での最も大きい効果として、はなはだ興味深い知見の一つである。

論文の審査結果の要旨

俎徕君の論文は三部から成っており、第一部においては、 $1.4\sim 21.0^\circ\text{K}$ の温度範囲で作動する比熱計の製作、第二部では CsCl 型結晶構造ハロゲン化アルカリの比熱測定、第三部では磁気比熱におよぼす結晶粒度の大きさの影響を取扱っている。

まず、第一部では上記温度領域で作動する断熱型熱量計製作についてくわしくのべ、機械的熱スイッチ、ゲルマニウム温度計の採用により、この温度領域で $\pm 0.003^\circ\text{K}$ の誤差範囲で温度目盛を確立して以後の研究に役立つ精度の装置を開発した。

次に第二部では、この装置を用いて NaCl 型ハロゲン化アルカリと CsCl 型のそれとのイオン間、相互作用、格子振動の相違をしらべた。即ち対象としては CsBr と CsI をえらび 1.5°K より 300°K まで精密な比熱測定を行なった。それらの結果より、諸種の熱力学的標準値を確立するとともに、格子振動の様子をしらべた。そのため、振動数分布スペクトルのいくつかのモーメントを算出し、

NaCl 型との相違を見出した。また、絶対 0°K でのデバイ温度を求め、それが弾性定数から求めたものとよく一致することをたしかめ、さらに Grüneisen パラメーターの温度変化をしらべたところ、NaCl 型と比較して温度依存性がほとんど存在しないことを新しく見出した。また Debye 温度 $\theta_D(V_0)$ の温度変化は NaCl 型と対照的で、非調和振動が高温側で正の寄与していることを見出し、イオン間相互作用のより立入った考察の必要性を示した。

第3部では結晶統計の立場から興味ある磁気比熱の研究を行っている。即ち、対象としては、二次元層格子をつくる $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶をとりあげ、沈澱反応の温度と塩基度を調節していくつかの粒度のことなる試料を作製、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ については 11.6°K 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ については 24°K 附近に見出される常磁性 \rightleftharpoons 反強磁性転移をしらべた。その結果より転移エントロピー値より CO^{2+} イオンおよび Ni^{2+} イオンの有効スピンのそれぞれ $S=1/2$ 、 $S=1$ であることを見出した。さらに粒度依存性を主として Ni 塩についてくわしくしらべた結果、粒度の増大と共に転移比熱は鋭くなり、また極大値が大きくなると共に、転移温度も 1.8°K 高温側に移行することが見出され、これは従来理論的に予想されていたものを初めて明確に示した最初の例である。また、磁氣的相転移の影響の少ない高温側の比熱の絶対値も粒度に依存することを明確にし、結晶の表面振動の効果を立証した。

以上の、同君の論文は、従来研究のおくれていた He 温度と H_2 温度の中間温度領域での精密な熱量計を製作することにより、イオン間相互作用と振動との関係、或いは磁氣的相転移における粒度効果を初めて明白にしたものであり、他の参考論文と併せて、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認めた。