OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	3He/4He希釈冷凍法を用いた熱容量測定装置の製作とNi（Cl04）2・6H20の低温熱容量測定
Author(s)	原田, 眞名
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33348
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

【2】

氏名・(本籍)	原田眞名
学位の種類	理学博士
学位記番号	第5732号
学位授与の日付	昭和57年6月16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	$^3He/^4He$希釈冷凍法を用いた熱容量測定装置の製作と$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$の低温熱容量測定
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 (副査) 教授 菅 宏 教授 河合 七雄 助教授 徂徠 道夫

論文内容の要旨

1 K以下での熱容量測定の為に新しい熱容量測定装置を設計製作し，過塩素酸ニッケル六水塩Ni($(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$の熱容量測定を行った。

製作した熱容量測定装置では，従来の断熱消磁や液体^3Heの強制排気によって1 K以下の低温を得る方法とは異なり，1960年以降開発された，$^3He/^4He$の希釈冷凍法を採用している。さらに，本装置では，^3Heを循環使用し，連続運転が可能である。本装置での特徴の一つは，stillとmixing chamberの間に設けられる熱交換器として，co-axial counter flow型を採用していることである。この熱交換器は，細いステンレスチューブ中に，さらに細いステンレスチューブを挿入した長さ100 cmの二重パイプの構造を持つ。内側の管内を，循環液化された^3Heがmixing chamber に向って流れ，内管と外管の間を満している，mixing chamber で相分離した^3He希薄相と熱交換を行う。この型の熱交換器の使用によって，構造は非常に簡単化されている。その他，設計，製作の詳細について，本論文中に述べられている。製作した装置の実際の運転によって得られた最低温度は，ゲルマニウム温度計の較正の時に，0.23 Kであり，セル，シリコンオイルおよび試料の$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6M_2O$の熱溶量測定の時にそれぞれ0.41 K，0.46 K，0.47 Kであった。運転開始からの冷却は，階段的であり，温度の大きなゆらぎが見られた。最低到達温度が高いこと，温度のゆらぎが大きいことなどの原因については，クライオスタットの機械的振動による熱の発生，^3He循環系に関係する問題等が考えられ，これら装置の運転状態，熱容量測定時の状態等についても本文中に論じられている。

熱容量測定に用いたゲルマニウム温度計は，液体^4Heの蒸気圧（1.6K～4.2K）とクロムミョウバン結晶の帯磁率（0.23 K～1.6K）に対して較正を行った。

$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$の熱容量測定は，新しく製作した熱容量測定装置を用いて，0.47 Kから4.2Kの温度領域で行われ，ショットキー型の熱異常の存在を明確にした。ショットキー熱異常のピークは，0.58 K± 0.03 Kにあり，熱容量の最大値は，4.28 $JK^{-1}mol^{-1}$であった。

Ni^{2+}イオンは，自由イオンの状態では，7重に縮退した，S＝1の基底電子状態^3Fである。この基底状態は，球対称よりも低い対称性の結晶場あるいは配位子場によって分裂する。$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$では，Ni^{2+}イオンのまわりに六つの水分子が八面体的に配位しており，$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$錯イオンを形成している。中心のNi^{2+}イオンは，配位した水分子のつくる配位子場の影響を強く受けており，水分子のつくる八面体のゆがみは，配位子場の対称性を低下させ，縮退したNi^{2+}イオンのエネルギー準位を分裂させる。熱容量測定で見い出されたショットキー異常は，配位子場のゆがみによって生じた，電子の基底軌道状態(A_2g)のスピン三重項の分裂したスピン状態間の熱励起にもとづくものとして解析された。解析の結果，磁気異方性パラメータD，Eの値として，D＝ 1.90 K，E＝ 0.92 Kの値を得た。本論文では，得られた磁気異方性パラメータを用い80 Kから200 Kの間での$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$のNi^{2+}イオンのイオン磁化率を計算し，文献値と比較し，配位水分子のつくる八面体が正方対称な変形とともに，斜方的なゆがみをもつという結論を得た。本論文では，これらのゆがみの原因と，220K近傍で見いだされている相転移との関係，および，隣接するNi^{2+}イオン間の交換相互作用の影響等についても考察を行った。

論文の審査結果の要旨

原田真名君の論文はヘリウムの安定同位体である^3Heと^4Heの液体における混合熱が吸熱であることと，^4Heに対する^3Heの溶解度が零度でも有限であることを利用する希釈冷凍の原理による極低温用冷凍機および熱容量測定装置を開発し，これを用いて$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$結晶の熱容量を 0.46 ― 4.2Kの間で測定し，配位子場におけるNiイオンのスピン準位の分裂を決定したことに関するものである。

$^3He/^4He$希釈冷凍法の原理はよく知られているものであるが，実際の冷凍機の設計と製作に当っては，熱交換と物質移動のバランスのとれた動作が安定な運転のために不可欠であり，機内の振動および粘性流による発熱を最小におさえ，室温部からの熱流入をしや断するところに種々の工夫が要求される。また熱容量の測定装置としては冷凍とは反する要請も満たさなければならない。原田君は技術的な困難を克服して約 0.2Kまで冷却しうる冷凍機を製作しその動作を解析した。

この装置を熱容量測定に用いるため，この領域ではほとんど用いられない断熱制御を行い，恒温壁法に比べ格段に良好な制御を可能とした。

極低温での熱測定の一例として$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$の熱容量を測定し，0.58 Kに極大をもつショットキー異常をこまかく解析し，6個の水分子に囲まれたNiイオンが見る配位子場が斜方型の歪みをうけており，その歪みが従来考えられるいるよりもはるかに大きいことを見出した。

以上のように本論文は極低温領域での熱的測定に関して重要な知見を与え，この分野の進歩に貢献するものであって，博士論文として十分の価値あるものと認める。