

【 49 】

氏名	加賀裕之 か が ひろ ゆき
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第253号
学位授与の日付	昭和43年11月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Third-Order Elastic Constants of Calcite (方解石単結晶の3次の弾性定数の研究)
論文調査委員	(主査) 教授 浅井健次郎 教授 松原武生 教授 長谷田泰一郎 教授 中井祥夫

論文内容の要旨

固体結晶の弾性定数は、原子間の結合力の性質に関し重要な知見を与える物理量であるが、原子間ポテンシャルの非調和性を明らかにする点では、その高次の係数が重要な意味を持つ。即ちイオン結晶では簡単に考えて、長距離相互作用であるクローン力と短距離相互作用としての反発力が作用していると考えられるが、後者はイオン間距離によって速やかに変化するため、高次の弾性定数に、より敏感に影響する。このような理由から最近三次の弾性定数に関する理論的・実験的研究が活発になったが、その殆んどは対称性の良い Cubic の結晶についてであって、唯一の例外は Trigonal な α -quartz である。

ここでとり上げられた Calcite は同じく Trigonal であるが、共有結合で構成された水晶とは異なり、イオン結晶に属すると考えられている。但し、この場合負イオンは単一の原子でなく、 CO_3^{--} という負のラジカルであり、酸素で形成する三角形の原子団が、結晶の3回軸に垂直に配置されている。このような構造上の特性から、弾性定数に関しても単純なイオン結晶である NaCl や CsCl などとは異なった様相を示すことも考えられる。もちろんそのような点を明らかにするためには極めて精度の高い実験が必要とされるのであって、申請者は現在開発されている測定法に、さらに幾つかの重要な改善を加え、また結果の解析方式に本質的な修正を施して、より信頼度の高い結果を得ている。

実験方法としては、結晶軸に対し所定の角をなすよう精密に切り出した3種類の試料について、静水圧、或は一軸方向の圧力を加えた状態で、結晶中の超音波の伝播速度を測定し、その圧力依存性を求めているのであるが、申請者は超音波パルスのエコーを測定するに当たって、2台の frequency synthesizer を使用し、Lockin Amp で検出する極めて精度の高い方式を考案し、これにより測定値に含まれる誤差を一段と小さくすることに成功した。

このようにして求めた14個の独立な、三次の弾性定数についてみると C_{114} と C_{134} が正で、 C_{124} 及び C_{144} には若干の不確実性が含まれているが、他はすべて負である。またそれらの絶対値は C_{111} 、 C_{222} 、 C_{333} が大きくて5以上、逆に C_{123} 、 C_{124} 、 C_{134} 、 C_{144} 、 C_{444} は1以下、他は1~2付近にある、さらに原子

間力の性質を示す一つの指標として、所謂 Cauchy の関係式が成立するかどうかを点検すると、同じく Trigonal な α -quartz にくらべ、Cauchy の関係式からの外れは小さく Calcite がイオン結晶としての性質を多分に保持していることがわかる。ただ $C_{134}/-C_{444}$, $C_{114}/3C_{124}$ においてこの外れが大きいことは、前述の如く平板構造を持った CO_3^{2-} の存在によるものと思われる。

またこれらの量から出した体積弾性率及びその圧力依存性は、Bridgman が直接圧縮率の測定から出した値とよい一致を示し、この方法の妥当性を示している。

引続きこれらの定数 C_{ijk} に対する反発力の寄与 C_{ijk}^R を Lennard-Jones 型のポテンシャル

$$\phi^R(r) = \frac{\mu}{n-1} \frac{1}{r^{n-1}}$$

を用いて計算した。この際、原子間相互作用を第二近接原子までとって計算し、これと実測値との差からクーロン力の寄与を導出している。申請者はこの結果を格子定数の異なる CaCO_3 型の同属体である MgCO_3 など六つの炭酸塩及び NaNO_3 に適用し、各結晶の三次の弾性定数を求めている。前記の如く non-cubic な結晶についての研究が α -quartz のみという現状にあって、これらの結果は今後の研究に重要な寄与をなすものといえよう。

論文審査の結果の要旨

固体結晶中で原子間に働く相互作用のポテンシャルを明らかにするに当たって、その弾性定数の測定は重要な手がかりを与えるものであり、特にその中に含まれる非調和項は高次の弾性定数に、より敏感にあらわれる。このような見地から最近、金属・非金属の各種の結晶について、三次の弾性定数に関する実験的、理論的研究がなされているが、その殆んどは対称性の高い等軸晶系に属する結晶についてであって、non-cubic なものについて完全に調べられたものは α -quartz があるだけである。

申請者が本論文でとり上げた Calcite は同じく Trigonal な結晶であるが、quartz とは異なりイオン結晶に属するもので、しかも結晶格子構成要素の一つの要素が CO_3^{2-} というラジカルである点で、従来扱われたイオン結晶より複雑であり、 CO_3^{2-} と Ca^{2+} との間の結合力の性質も完全にはわかっていない。さらに方解石は古くから知られた複屈折現象、熱膨張の異方性などによって興味を持たれる物質であり、かつ双晶変形の起こり易い結晶であることは、外力と Twinning direction との相関によって弾性挙動の差も期待される。以上の観点から、申請者は同じ結晶系に属する炭酸塩等の代表として方解石をとり上げ、その三次の弾性定数を測定した。

実験方法としては結晶軸に関し定った方向をなすよう切り出した3種類の試片について、静水圧或いは一軸方向の圧力を加えた状態で、超音波 ($\approx 10\text{Mc}$) が結晶中を通過する速度を測定して、弾性定数を求めるのであるが、申請者は超音波パルスのエコーを測定するに当たって従来の方法に大幅な改善を加え、各測定値の誤差を一段と小さくすることに成功した。また従来用いられた計算式に検討を加え、その不適切な点を指摘して物理学的に意味のある形に修正を施している。その他試料の結晶学的面方位の決定、試料の温度の保持、弾性定数に対する温度の影響等について、幾つかの予備実験を含み、行き届いた注意を払った結果、得られたデータは非常に信頼度の高いものとなり、以下の理論的検討の基礎となっている。

このようにして得られた14個の独立な三次の弾性定数について、それらが所謂 Cauchy の関係式を満たすかどうかによって結晶を組み立てている結合の性質をある程度推定することができる。すなわち共有結合からできている α -quartz では Cauchy の関係式は成立していないが、この Calcite ではその外れは小さく、結晶がイオン結晶としての性格を保持していることなどを示している。唯 C_{134}/C_{444} , $C_{114}/3C_{124}$ については、これらの比が1から大部離れており、これは負イオンが CO_3^{--} という平面構造のラジカルであることからくるものと考えられる。またこれらの量から出した体積弾性率及びその圧力依存性は、Bridgman が圧縮率の測定から出した値とよい一致を示し、その方法の妥当性を示している。

申請者は更に、イオン間の反発力のポテンシャルを Lennard-Jones 型の $\phi^R(r) = \frac{\mu}{n-1} \frac{1}{r^{n-1}}$ として、その弾性定数への寄与 C_{ijk}^R を計算した。この際、 CO_3^{--} の構造を考慮し、炭素は酸素原子で囲まれているので、これの寄与を無視したが、M—M, M—O, O—O の各々の対については第二近接原子までとって計算し、その値と実験から得られた C_{ijk} との差から、後者に含まれるクーロン力の寄与を出している。

この結果を基礎として CaCO_3 型に属する MgCO_3 など六つの炭素塩及び NaNO_3 について、それぞれの結晶に対応する格子定数を用いて C_{ijk}^e , C_{ijk}^R 及びその和としての C_{ijk} を出している。

冒頭に述べた如く、non-cubic な結晶についての三次の弾性定数の研究は、共有結合結晶の α -quartz だけというのが現状であり、申請者の研究はこの方面の研究に、重要な地位を占めるものと考えられる。よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。