

【 15 】

氏 名 大 橋 憲 太 郎
おお はし けん た ろう
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 理 博 第 327 号
 学位授与の日付 昭 和 49 年 5 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
 研究科・専攻 理 学 研 究 科 化 学 専 攻
 学位論文題目 **FeCl₃—黒鉛化合物の磁性研究**

(主 査)
 論文調査委員 教 授 辻 川 郁 二 教 授 山 本 常 信 教 授 可 知 祐 次

論 文 内 容 の 要 旨

層状化合物の磁氣的相転移と磁性についての特異な現象として、転移点より高温で磁氣的結合の強い層内での規則配列、すなわち短距離規則配列が発達したり、またスピンの短縮がおきたりする。理想的二次元格子で異方性をもたない二次元ハイゼンベルグ系において規則的配列のパラメーターである自発磁化は有限温度で出現しないが磁化率は発散するという相転移が理論的に期待される。一方、現実の層状化合物では、その理想系からのずれとして、層間の磁氣的結合、異方性や有限サイズなどが考えられる。

申請者は以上の観点から、第一近似として二次元ハイゼンベルグ系と考えられる FeCl₃—黒鉛化合物について、メスパワー効果と磁化率の温度変化 (1.5~77K) を測定し、相転移の様相や磁化についての研究を行なった。この化合物では、黒鉛の層状骨格構造をこわすことなく塩化鉄が単分子層として黒鉛層間に侵入しており、また反応条件によって FeCl₃ 層が黒鉛の 1 層 (第 1 ステージ)、あるいは 2 層 (第 2 ステージ) 等によって漸次ひきはなされるので、異なるステージとすることによって層間の相互作用を制御しうる利点をもっている。したがって、申請者は第 1 ステージおよび第 2 ステージの c 軸方向に良い配向性をもつ配向性試料と粉末試料とを合成して試料に供している。

メスパワー効果の研究においては、磁氣相転移の存在が部分格子の自発磁化、いいかえれば内部磁場の出現によって明らかとなり、その出現温度は第 1 ステージで $3.9 \pm 0.3\text{K}$ 、第 2 ステージで $3.6 \pm 0.3\text{K}$ である。また、配向性試料の測定から内部磁場の方向が c 面内にあることが明らかとなり、さらに $1.5\text{K}/\text{T} < 3\text{K}$ での温度変化はスピン $S=5/2$ のワイス理論によって良く記述され、内部磁場の OK への外挿値は 500KOe 、スピン短縮は約 9% であることも判った。なお特異な現象として、1.5K においても内部磁場による磁氣的分裂を示す吸収とその消失した吸収の共存が見出されている。それらの相対強度の温度変化の解析によって、系は平均の直径が 1000\AA 、厚みは単分子層をもつクラスター (磁氣的に独立に振舞う領域であって、結晶子という構造的に一樣な領域とは異なる) の集団であること、クラスターの大きさの分布の様子、また微小サイズのクラスターではヘリウム温度領域でも熱揺動による磁化容易軸の変動が c 面

でおこることが明らかとされている。その他、観測された四極子分裂、0.20mm/sec (第1ステージ)と0.25mm/sec (第2ステージ)は FeCl_3 分子での正八面体配位からの三方対称歪みによるものと解釈されている。

一方、磁化率による研究においては、配向性試料の磁化率 $\chi_M^o(\text{H} // \text{C})$ および $\chi_M^o(\text{H} \perp \text{c})$ と粉末試料の磁化率 χ_M^p の測定から、大きな異方性をもつ二次元的反強磁性体であることが、短距離規則配列をとりこんだ高温展開法による計算と対応させることによって明らかとされている。第1ステージでは $T_N = 3.9\text{K}$, $J/k = -0.41\text{K}$, 有効異方性場 $|H_A| = 1.4\text{KOe}$ である。また異方性の起源としては主に結晶場 (DS_z^2) であり、その定数 D の大きさとしては、 $[1/\chi_M^o - 1/\chi_M^p]$ の実験値および双極子相互作用を起源とする異方性の計算値を検討することによって、 $D = +0.09\text{cm}^{-1}$ がえられ、四極子分裂の大きさを矛盾なく説明することができる。第2ステージにおいても同様に、 $T_N = 3.6\text{K}$, $J/k = -0.35\text{K}$, $|H_A| = 3.6\text{KOe}$, $D = +0.16\text{cm}^{-1}$ がえられている。有効な異方性場と面内相互作用との比は第1ステージより第2ステージで大きいことや、黒鉛層が介在しての磁氣的結合は異方性にくらべて無視できることが結論されている。

論文審査の結果の要旨

FeCl_3 -黒鉛化合物は、蜂の巣二次元格子を組むがその三次元格子は存在せず、また Fe^{3+} の電子配置が $3d^5 6s$ であることから、第1近似として二次元ハイゼンベルグ系と考えるものである。

本論文の内容は FeCl_3 -黒鉛の第1ステージおよび第2ステージの化合物の磁氣的相転移と磁性をメスバウアー効果、磁化率の温度変化、異方性の測定によって研究したものである。異方性測定には c 軸方向に良い配向性をもつ配向性試料が用いられ、加えて微小粉末試料の測定も行われている。メスバウアー効果と磁化率の測定温度範囲は77Kから1.5Kにわたっている。

メスバウアー効果による研究では磁氣的相転移の存在は部分格子の自発磁化、いかえれば内部磁場の出現することによって確かめられ、その出現する温度は第1ステージで $3.9 \pm 0.3\text{K}$, 第2ステージで $3.6 \pm 0.3\text{K}$ である。配向性試料の測定から内部磁場の方向は c 面内にあることが明らかとなり、また3K以下の内部磁場の温度変化はスピン $S = 5/2$ のワイス理論で良く解釈され、内部磁場の0Kへの外挿値は500 KOe, スピン短縮が約9%であることも見出されている。さらに、1.5Kにおいても内部磁場による磁氣的分裂を示す吸収と磁氣的分裂を示さない吸収とが共存することが確かめられている。申請者は、当試料において不均一性が存在すること、また c 面内の異方性が小さく熱エネルギーは容易に c 面内のスピンの向きを変えうることに注目して、超常磁性の系とみなし、以上にのべた2つの異なるタイプの吸収の共存を説明している。それらの吸収の相対強度の温度変化の解析から、系は平均直径が1000Å、厚みが FeCl_3 単分子層のクラスターの集団からなることを見出し、またクラスターのひろがりの分布についての知見もえている。観測された四極子分裂の大きさは第1ステージで0.20mm/sec, 第2ステージで0.25mm/sec であるが、これは FeCl_3 分子の正八面体配位からの3回対称歪みによるものと解釈され、またこの歪みによって単イオン異方性が生じスピンの向きが決るものとしている。

磁化率による研究においては、配向性試料の異方性のある磁化率と粉末試料の磁化率とを測定し、それに短距離規則配列をとりこんだ高温展開法による理論的検討を加えることによって、異方性は大きい

次元的反強磁性体とみなしうることを導いている。異方性には主に結晶場 DS^2_z が効いており、 $(1/\chi_m - 1/\chi_m^0)$ の実験値と双極子相互作用よりくる異方性の計算とをあわせ考察して、第1ステージで $D = +0.09\text{cm}^{-1}$ 、第2ステージで $D = +0.16\text{cm}^{-1}$ をえている。その他、第1ステージでは $J/k = -0.41\text{K}$ 、有効異方性場 $|H_A| = 1.4\text{kOe}$ 、第2ステージで $J/k = -0.35\text{K}$ 、 $|H_A| = 3.6\text{kOe}$ が求められている。そしてClの八面体の歪みとクラスターの大きさの分布をもたらす黒鉛層間への挿入の効果は第1ステージよりも第2ステージで重要であることが指摘されている。黒鉛層を介しての層間相互作用は第1ステージでさえ H_A に比較して無視しうることも見出されている。

以上のように本論文は物性論的な見地からの研究が緒についたばかりといえる遷移金属塩化物-黒鉛化合物の磁性と磁氣的相転移の解明にとりくんだものであるが、1) 転移点より高温で磁氣的結合の強い層内だけの規則配列、すなわち短距離規則配列の発達や、スピン短縮など、層状化合物に特異な現象について、2) 理想的な層状化合物からのずれとしての層間の磁氣的結合、異方性などについて、また3) 黒鉛層間への挿入によって結晶場の変化が生じて、またクラスターの有限的ひろがりや分布が生じて、それらの磁性におよぼす効果についての貴重にして豊富な知見がえられており、当研究分野の発展に寄与するところが誠に大きい。

また、本論文を通して申請者が優れた研究能力ならびに磁性分野等における深い学識をもつことがうかがわれる。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。