

【 24 】

氏名	高野幹夫 <small>たかのみぎお</small>
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第289号
学位授与の日付	昭和48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	反強磁性体中の $\text{Fe}^{3+}$ イオンの内部磁場に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 高田利夫 教授 可知祐次 教授 辻川郁二

論文内容の要旨

申請論文は、3部よりなるが、いずれも酸素イオンに八面体上に囲まれた  $\text{Fe}^{3+}$  を含む反強磁性鉄化合物を対象とし、その内部磁場を Mössbauer 法で測定し、それぞれの磁性を検討したものである。

すなわち第一部では  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  (Jarosite) を対象としたが、この物質の結晶構造は  $\text{Fe}^{3+}$  がカゴメ格子とよぶ特殊な二次元格子を組むものであり、この構造から二次元の格子内では  $\text{Fe}^{3+}$  間に  $\text{O}^{2-}$  を介して強い反強磁性相互作用が働くが、格子間は距離が遠く、その間の相互作用は格子内のそれに比して極めて弱いものと考えられる。格子内では通常の collinear な反強磁性スピン配列は考え難く、スピン構造に興味をもたれるものである。帯磁率と Mössbauer 法の測定結果からこの化合物は 60 K を Néel とする反強磁性体であることを認め、つぎに 4.2 K での Mössbauer スペクトルを解析し、内部磁場の方向(スピン軸の方向)と電場勾配軸の角度関係を導出し、結晶の対称性と点電荷モデルによる電場勾配軸と結晶軸の角度関係の計算結果を併せ考慮し、この化合物のスピン構造をカゴメ格子内で三角配列をなすものであると結論している。

第2部は、酸素イオンに八面体上に囲まれた  $\text{Fe}^{3+}$  を含む反強磁性鉄化合物の内部磁場の大きさを問題として検討を加えたものである。すなわち、上記の  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  ほか、 $\gamma\text{-FeOOH}$  や  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の内部磁場は、それぞれ 490, 470, 515 kOe と  $\text{Fe}^{3+}$  の内部磁場としてはかなり小さな値を示す。この原因を探るため、上記の化合物のそれぞれと結晶構造を同じくする Al 化合物中に Fe を Al に対し原子比で約 1% 入れた結晶を合成し、それらの内部磁場を低温強磁場中で測定した。その結果  $\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ,  $\gamma\text{-(Al, Fe)OOH}$ ,  $\text{Zn}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$  はそれぞれ 570, 565, 550 kOe であった。従って反強磁性体の上記の小さい内部磁場は、個々の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの共有結合性の大小によるものではなく、反強磁性状態にあることによるものと考えざるを得ないとしている。反強磁性体中で内部磁場の大きさを左右する機構としては、Zero point spin deviation, dipole interaction, supertransferred hyperfine interaction が考えられるが、dipole interaction によっては 10 kOe 程度の増減しか見込めず、Supertransferred hyperfine

interaction は内部磁場を増すものであって、上記の内部磁場の大きな減少は Zero point spin deviation によると結論せざるを得ないとしている。

第3部では  $\text{Fe}^{3+}$  を含む三核錯塩  $[\text{M}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Fe}$  or  $\text{Cr}$ ) この錯塩中にはほぼ正三角形をなす  $\text{M}^{3+}$  イオンのクラスターが結晶構成単位として存在し、クラスター内では  $\text{O}^{2-}$  を介し3個の  $\text{M}^{3+}$  イオン間にかなり強い反強磁性相互作用が働くが、クラスター間では相互作用は極めて小さい。これらの物質について既に帯磁率、ESR、比熱が数多く検討され報告があるが、その解釈にあたっては不十分な結晶解析のデータから  $\text{M}^{3+}$  が正三角形あるいは二等辺三角形をなすとして考察を進めた結果、実験結果を十分に説明しきれなかった。申請者はこの点で Mössbauer 効果を測定することにより個々の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンのスピンの磁場方向成分を知ることができ、従来の考察より一歩進めうると考えその測定を行なった。そのため  $\text{M}^{3+}$  として  $\text{Fe}^{3+}$  を入れた  $\text{Fe}_3$  クラスターをもつ錯塩と、 $\text{M}^{3+}$  として  $\text{Cr}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  を 98:2 の割合で含み、従って局所的に  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  クラスターをもつ錯塩を合成し、液体ヘリウム温度で 50 kOe までの磁場をかけ Mössbauer 効果により、内部磁場を測定した。その結果  $\text{Fe}_3$  クラスターでは大きさの異なる三種の内部磁場が見出されたが、このことは  $\text{Fe}_3$  クラスター内の相互作用はそのいずれもが相等しくないことを意味し、 $J, J+J', J+J''$  ( $J \gg J', J'' > 0, 1 \geq J''/J'$ ) と表わしたとき  $J''/J' \approx 0.25$  であることを見出した。このことはクラスター内の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンは不等辺三角形の配置をしていることを示すものであるとしている。また、 $\text{Cr}_2\text{Fe}$  クラスターでは Cr-Fe 相互作用の方が Cr-Cr 間のそれよりも、強い反強磁性相互作用があることを見出している。

参考論文としては主論文の先駆をなすもののほか、 $\text{MTa}_2\text{O}_6$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{or Ni}$ ),  $\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{KFe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeOCl}$  と pyridine の intercalation Complex について帯磁率と Mössbauer 効果の測定からそれぞれの磁性を検討したもの、および  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  系酸化物に不純物として  $\text{Fe}^{57}$  を加えその Mössbauer 効果から反強磁性-常磁性転移を解明したものがある。

### 論文審査の結果の要旨

Mössbauer 効果の特徴の一つは、電子系が核の位置につくる内部磁場 (magnetic hyperfine field) を固体内に Fe が非常に希薄にしか含まれない場合から濃度高く含まれる場合まで広い濃度範囲で比較的容易に測定しうることである。申請論文はこの点を利用して、酸素に八面体状に囲まれた  $\text{Fe}^{3+}$  を含む反強磁性化合物について内部磁場を測定し、その結果から、反強磁性体におけるスピン構造やスピンの挙動に関する興味ある三つの問題の解明を試みたものである。

すなわち主論文第1部では  $\text{Fe}^{3+}$  がカゴメ格子とよぶ特殊な二次元格子を組む鉄化合物  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  を取り挙げた。この二次元格子内では  $\text{Fe}^{3+}$  の間に強い反強磁性相互作用が働くが、通常の col-linear な反強磁性スピン配列が許されず、スピン構造に興味もたれるものであった。申請者はまずこの化合物は約 60 K に Néel 点をもつ反強磁性であることを確かめ、4.2 K での Mössbauer スペクトルから内部磁場の方向 (スピン軸の方向) と電場勾配軸の角度関係を求め、点電荷モデルによる電場勾配軸と結晶軸の角度関係の計算結果を併せ考え、このスピン構造はカゴメ格子内で三角配列をなすものであると結論した。この研究は特殊な格子のスピン構造を Mössbauer 法により巧みに決定したものであるとしてこの種

の問題の解決に示唆を与えたものと考える。

第2部では上記  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  や  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  などの内部磁場が 470~515 kOe であり、酸素八面体に囲まれた  $\text{Fe}^{3+}$  としてはかなり小さい値を示すことをとりあげ、その機構を解明するため、申請者は上記化合物と結晶構造を同じくする Al 化合物中に Fe を原子比で約 1% 含む試料を合成し、その内部磁場を測定した結果、これらはいずれも 550~575 kOe であった。このことは上記の小さい内部磁場の原因が共有結合性の増大によるものではなく、反強磁性状態にあることによるものと考えざるを得ず、その機構として dipole interaction や superfine transferred interaction では説明し得ず zero-point spin deviation によるものと結論したものである。本実験事実と考察は、酸素の八面体に囲まれた  $\text{Fe}^{3+}$  の化合物が種々の内部磁場の値を示す点を考慮する上で、貴重な示唆を与えるものである。

第3部では  $\text{Fe}^{3+}$  を含む三核錯体  $[\text{M}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COOH})_6(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Cr}$  or  $\text{Fe}$ ) をとり上げたが、この中では  $\text{M}^{3+}$  イオンはほぼ正三角形のクラスターを組み、クラスター内では  $\text{M}^{3+}$  イオン間に強い反強磁性相互作用が働くが、クラスター間では相互作用は非常に弱いものである。この物質に関しては帯磁率、比熱、ESR などによって既に検討が行なわれてきたが、実験事実を充分説明できず問題を残してきたものである。これに対し申請者は Mössbauer 効果の測定により、クラスター内の3個の Fe イオンの内部磁場はそれぞれ異なるものであることを見出し、クラスター内の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンは不等辺三角形の配置をとっていると結論し、過去の研究者が不十分な結晶解析のデータにとらわれ正三角形や二等辺三角形モデルをとっていたことが誤りであることを指摘している。なお  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  クラスターについても検討し、Cr-Fe 相互作用の方が Cr-Cr 間より強い反強磁性相互作用であることを見出している。

上記のように三つの研究はいずれも Mössbauer 効果により内部磁場を測定し、特徴ある磁性の問題を巧みに解明したものとしてこの種研究に多くの示唆を与えるものと考える。

参考論文は主論文の先駆をなすもの1編のほか、結晶構造に特徴のある数種の鉄化合物について帯磁率と Mössbauer 効果の測定から、それぞれの磁性を検討したもの3編、および  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  の磁気転位に関しこれらに  $\text{Fe}^{57}$  を希薄に加えその Mössbauer 効果から検討を加えたものでいずれもユニークな研究で貴重な結論を得ているものと考える。

以上主論文、参考論文を通じ申請者の固体物性、固体化学など関係分野への寄与は評価に値するものがあり、かつ申請者は十分な研究能力と学識を有するものと判断される。

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。