

氏 名	阿 知 波 紀 郎 あ ち わ のり お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 170 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 11 月 24 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	<b>Linear Antiferromagnetic Chains in Hexagonal <math>ABCl_3</math>-Type Compounds (A; Cs or Rb. B; Cu, Ni, Co or Fe)</b> (六方型 $ABCl_3$ 化合物 (A; Cs 又は Rb. B; Cu, Ni, Co 又は Fe) における一次元反強磁性磁気鎖)

論文調査委員 (主 査) 教授 高木秀夫 教授 山本常信 教授 可知祐次 教授 辻川郁二

### 論 文 内 容 の 要 旨

1次元磁性体は磁気相互作用が最も単純なものであるので、理論的にはかなり厳密な取り扱いがなされているが、実験的には2, 3の物質が1次元反強磁性体に近いものとして見出されているにすぎず、その動的挙動等未知の問題が多い。著者は、六方型  $ABCl_3$  化合物がその結晶構造から推して1次元磁性体に近いこと、また、Bは2価の3d遷移金属イオンであり、その金属イオンを変えることによって、種々の大きさの磁気モーメントと、種々の程度の異方的交換相互作用をもつことを予想し、 $CsCuCl_3$ ,  $CsNiCl_3$ ,  $RbNiCl_3$ ,  $CsCoCl_3$ ,  $RbFeCl_3$  の1群の単結晶を作製し、系統的に磁性の測定をし、それについて考察を行なった。磁性の測定としては、帯磁率、ESRスペクトルおよび磁気トルクの温度変化を、室温から液体ヘリウム温度までの範囲にわたって求めている。

まず帯磁率の温度曲線はいずれの試料についても幅広い極大を示し、高温側においてはキュリー・ワイスの法則に従うことから、1次元反強磁性体に近い性質をもっていることを明らかにした。

著者は1次元反強磁性であれば、結晶構造からその磁気鎖はc軸方向であることを予想していた。すなわち隣接する  $B^{2+}$  イオンの磁気モーメント(スピン)間に動く磁気交換相互作用は、磁気鎖内では1個の  $Cl^-$  イオンを介して生ずる超交換相互作用の和であり、磁気鎖間では2個の  $Cl^-$  イオンを介して生ずる弱い超交換相互作用の和であり、しかも後者は磁気鎖内の反強磁性スピンの配列のため打消し合うと考えた。一方  $B^{2+}$  イオンの基底軌道状態を、 $Cl^-$  イオンの作る立方8面体結晶場および付加的な小さい1軸性結晶場を考慮して求め、g値よりスピンの大きさがわかる。したがって  $B^{2+}$  イオンの基底状態について、磁気鎖内の交換相互作用、シングライオン異方性エネルギーおよびゼーマンエネルギーを考慮したスピンハミルトニアンを求め、それより帯磁率の温度変化を計算することができ、それが実験値とよく一致することを見出している。この際  $CsCuCl_3$  では  $S=1/2$  の異方的であるが等方的に近い交換相互作用を、 $CsNiCl_3$ ,  $RbNiCl_3$  では  $S=1$  の等方的交換相互作用を、 $CsCoCl_3$  では  $S'$  (仮想的)  $=1/2$  のIsing型に近い異方的交換相互作用を、 $RbFeCl_3$  では  $S'=1$  で、大きいシングライオン異方性エネルギーと異方的交換相互作用をもつ

ものと考察した。

Griffiths, Fisher 等の理論を適用し、帯磁率の極大値とその極大値を示す温度とから磁気鎖内の交換相互作用を、 $c$  軸に平行な成分と垂直な成分とに分離して求めている。

なおキュリー・ワイスの法則により  $g$  値の異方性を求め、結晶場の基底近傍のエネルギー準位を求めている。

$\text{CsNiCl}_3$  では帯磁率極大の温度は  $35^\circ\text{K}$  であり、それよりかなり低温の  $4.5^\circ\text{K}$  (ネール点,  $T_N$ ) 以下にて反強磁性長距離秩序を起こしているような挙動を示すことを見出し、磁気トルクの測定を行ない、帯磁率の異方性を精度よく求めている。

長距離秩序の問題を明らかにするため、単結晶  $\text{CsNiCl}_3$  の X バンド ESR 吸収線を求めているが、exchange narrowing のため 1 本の吸収線の線幅  $\Delta H$  の温度変化は、 $T_N$  近傍の常磁性領域で、 $\Delta H - \Delta H_{\min} = B (T - 4.5)^{-1/2}$  に従って低温になるほど幅広くなり  $T_N$  以下で ESR のシグナルは、見えなくなる。 $\text{RbNiCl}_3$  については  $T_N = 11^\circ\text{K}$  であり、 $\text{CsNiCl}_3$  と全く同様の現象が起こっている。このような線幅の温度変化は 1 次元反強磁性の磁氣的近距離秩序によると考えられ、また ESR のシグナルの消失は磁氣的長距離秩序によると考えている。さらに著者は中性子回折の測定を行ない、 $2^\circ\text{K}$  付近で磁氣的長距離秩序の反射が観測されないことを見出した。この矛盾は磁気鎖内ではかなり磁気秩序が発達しても、磁気鎖間の長距離秩序は起こりにくいということに基づいている。

最後に六方型  $\text{ABCl}_3$  化合物における超交換相互作用について考察している。 $\text{Cl}^-$  イオンの  $p\sigma$  軌道と磁気鎖内の隣接する  $\text{B}^{2+}$  イオンの  $d\gamma$  軌道を通った超交換相互作用の道、 $d\gamma - p\sigma - d\gamma$  は約  $75^\circ$  の角度をなし、道 1 本あたり  $-5^\circ\text{K} \sim -7^\circ\text{K}$  の交換相互作用エネルギーをもっていること、磁気鎖内の隣接する  $\text{Co}^{2+}$  イオン間の  $d\epsilon$  軌道同士は交換相互作用にほとんど寄与しないこと。しかし  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの  $d\epsilon$  軌道同士は正の交換相互作用をもつことを述べている。

参考論文は 2 編あり、その 1 は  $\text{Fe}_2\text{As}$  多結晶および単結晶の中性子回折、帯磁率の測定により、この物質が  $80^\circ\text{C}$  にネール点をもつ反強磁性体であることを見出し、その磁気構造を決定したものである。その 2 は同じく  $\text{Fe}_2\text{As}$  単結晶の磁化の磁場依存性および磁気トルク曲線の測定から、磁気モーメントが  $\langle 100 \rangle$  方向を向き  $c$  面内の異方性エネルギーが室温で  $7 \times 10^2$  エルグ/グラムであることを見出したものである。

## 論文審査の結果の要旨

1 次元磁性体は磁気相互作用が最も単純なものであるため、理論的にはかなり厳密な取り扱いがなされているが、実験的には 2, 3 の物質が 1 次元反強磁性体に近いものとして見出されているにすぎず、その動的挙動等未知の問題が多い。著者は、1 群の六方型  $\text{ABCl}_3$  化合物がその結晶構造から推して、 $c$  軸方向に磁気鎖をもつ 1 次元磁性体に近いことを予想し、室温からヘリウム温度に至る単結晶帯磁率の温度曲線や ESR 吸収スペクトルの観測等により、1 次元反強磁性体であることを発見した。すべての試料について結晶場の解析を充分行なったうえで磁気鎖内の異方的交換相互作用を精度よく求めているが、異方的交換相互作用をもつ 1 次元反強磁性体の研究は最初である。また、 $\text{CsNiCl}_3$  と  $\text{RbNiCl}_3$  は 1 次元反強磁

性体に近いにもかかわらず、帯磁率温度曲線およびESR吸収線の線幅の温度変化から低温にネール点をもつ反強磁性長距離秩序が期待されたが、中性子回折の測定からは長距離秩序は観測されなかった。この矛盾は磁気鎖内ではかなり磁気秩序が発達しても、磁気鎖間の磁氣的秩序は起こりにくいということに基づいており、興味深い。さらに中性子臨界散乱等による研究が望まれる。

なお同じ化合物の ESR 吸収線の線幅の温度変化は  $T_N$  以下にて  $(T-T_N)^{-1/2}$  に比例することを導いているが、その冪指数が小さいことは低次元の特徴であり、興味深い。

最後に超交換相互作用について考察し、磁気鎖内の隣接する  $B^{2+}$  イオンの  $d_{\gamma}$  軌道と  $Cl^{-}$  イオンの  $p\sigma$  とを通る道が約  $75^{\circ}$  の角度になし、道 1 本あたり  $-5^{\circ}K \sim -7^{\circ}K$  の交換相互エネルギーをもち、また  $d_{\varepsilon}$  軌道は隣接する  $B^{2+}$  イオン同士の直接の道を作るものであり、これは正の交換相互作用をもつと述べている。

要するに、阿知波紀郎は、1 次元反強磁性を示す 1 群の物質を見出し、系統的に交換相互作用を詳細に解明したのであって、磁性の研究分野の発展に貢献するところが少なくない。参考論文と併せて、著者は磁性全般について深い知識と十分な研究能力とを持っていることが窺われる。

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。