

氏名	久保武治
	くぼ たけ じ
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第206号
学位授与の日付	昭和46年3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	理学研究科物理学第一専攻
学位論文題目	<b>Nuclear Magnetic Resonance and Diffraction Studies on Ferrimagnetic Compounds : <math>Mn_{1.4}Fe_{1.6}O_4</math> and <math>NiCr_2O_4</math></b> (核磁気共鳴法と回折法によるフェリ磁性化合物 $Mn_{1.4}Fe_{1.6}O_4$ および $NiCr_2O_4$ に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 端 恒夫 教授 松原武生 教授 長谷田泰一郎

### 論文内容の要旨

本論文では核磁気共鳴吸収の方法と中性子線回折の方法を用いてマンガンフェライト  $Mn_{1.4}Fe_{1.6}O_4$  についてそのイオン分布の決定を行なっている。

そのため先ず酸素イオンによって正四面体的にかこまれたA位置と、正八面体的にかこまれたB位置とについて種々の原子価状態に対応するイオン内の  $Mn^{55}$  核のNMRを検出しその特徴を調べ、イオンを同定する方法を確立している。調べられたイオンはA位置の  $Mn^{2+}$  イオン、B位置の  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  イオンである。

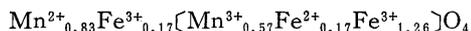
特にB位置の  $Mn^{3+}$  イオンについてはヤーンテラー効果との関連をくわしく調べている。即ち  $Mn^{3+}$  イオンは自由イオン状態では  $(3d)^4 \ ^5D$  の電子構造をもち、B位置に入ると最低項は $^5E$ という軌道二重項状態になる。ヤーンテラーの定理によればこの状態は安定でなく、まわりの酸素イオンを歪ませて軌道一重項状態 $^5B_g$  (又は $^5A_g$ ) になるはずである。従って  $Mn^{3+}$  イオンの電子分布はもはや球対称ではなく、双極子相互作用を通して  $Mn^{55}$  核の位置における内部磁場は大きな異方性を示すはずである。

申請者はマンガンフェライトの単結晶を用いて  $Mn^{55}$  のNMRの信号強度の角度変化を測定することによりこの内部磁場の異方性を検出した。同時にこのイオンの基底状態が  $B_g$  型であり、歪みの方向が3つの等価な  $\langle 100 \rangle$  方向であることを明らかにした。

NMRの信号強度は定量的測定が困難であるためNMR法だけではイオン分布を定量的に決定することができない。そこで申請者は中性子線の核散乱を測定し、まず原子価状態のことは無視して、マンガンと鉄がA、B両位置にそれぞれどれだけの割合で存在するかを決定した。結果は  $Mn_{0.83}Fe_{0.17}(Mn_{0.57}Fe_{1.43})O_4$  であった。但し〔〕内はB位置の、外はA位置の原子を示す。

次いで上記NMRの方法によりイオンの原子価状態を調べた。 $Mn^{2+}$  イオンはA位置にあり、B位置に  $Mn^{3+}$  イオンがあることが検出された。B位置の  $Mn^{2+}$  イオン、B位置の  $Mn^{4+}$  イオンに対応するNMRは検出されなかった。またA位置とB位置に対応する  $Fe^{3+}$  のNMRを検出した。またメスbauer効果の実験をお

こなつてこのことをたしかめている。B位置のFe<sup>2+</sup>イオンは直接観測していないが全体としての電荷の中性よりこの存在を仮定して、結局イオン分布式として、



を得ている。

申請者は更にネール模型を仮定し、申請者が求めたイオン分布を用いて飽和磁化を計算した。結果は4.3 $\mu\text{B}$ で実測値3.8 $\mu\text{B}$ に比べて大きい。これはB部分格子磁化を更に2つに分けて、これらが相互に約18°傾いているとすれば説明し得る。申請者はMn<sup>3+</sup>イオンのMn<sup>55</sup>のNMRの異方性を精密に測定することによりこの傾きに対する又別の実験的な証拠を得ている。

Mn<sup>3+</sup>イオンはヤーンテラー効果によってまわりに歪みを起しているがマンガンフェライトではその濃度が低く局部的に歪んではいるが結晶全体は立方対称のままである。これらが集まって結晶全体が正方対称に歪む過程を調べるために申請者は常温附近で立方対称から正方対称へのヤーンテラー変態を起すニッケルクロマイトについてその変態の様子を単結晶を用いてX線回折の方法で調べた。高温の立方対称相から低温の正方対称相に移ったとき結晶は三つの等価な<100>の方向に歪み{110}面を双晶面とするように双晶を作っていることを明らかにした。

参考論文(1)はマンガンフェライト系内でのB位置のMn<sup>4+</sup>イオン内のMn<sup>55</sup>のNMRの検出に関する報告であり、参考論文(2)(3)は同様にMn<sup>3+</sup>イオン内のNMRの検出に関するものである。参考論文(4)はMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中でのスール・中村相互作用に関するものである。

### 論文審査の結果の要旨

本論文はフェリ磁性化合物マンガンフェライトとニッケルクロマイトに関するものである。これらの化合物の結晶構造はスピネル型で金属イオンの位置として酸素イオンによって正四面体的にかこまれたA位置と、酸素イオンによって正八面体的にかこまれたB位置とがある。マンガンフェライトでは金属イオンとしてマンガンと鉄があるが一般にこれらは二価、三価、四価、等の原子価状態をとり得る。これらが与えられた試料に対してどの割合でA及びB位置に存在するかを決定すること、即ちイオン分布の決定はフェライトの物性を微視的に理解する上に極めて重要である。

申請者はマンガンフェライトMn<sub>1.4</sub>Fe<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>について、そのイオン分布を主としてNMR法と中性子線回折法を併用して決定した。即ち、まず中性子線回折の方法により原子価状態のことは無視してA位置とB位置にマンガンと鉄がそれぞれどれだけの割合で存在するかを定量的に決定し、ついでNMR法を用いて各イオンの原子価状態の決定を行なった。このようなイオン分布は以前は飽和磁化や電気抵抗、その他の巨視的な量の測定より間接的に推定されていたものであるが、中性子回折に、NMR法という微視的な強力な方法を併用してイオン分布を決定したことは意義深い。

申請者はB位置にMn<sup>3+</sup>イオンが存在することを見出しているが、このイオンはヤーンテラー効果によってまわりの酸素イオンを歪ませていることが期待されるものである。申請者はX線的には立方対称であるこの試料に対して単結晶を用いてNMRの共鳴周波数の異方性を観測し、これより局部的なイオンの歪みを検出している。このような局部的なヤーンテラー歪みを伴ったMn<sup>3+</sup>イオンの存在の確認はこの実験

において初めてなされたものである。

又、B位置の $Mn^{2+}$ イオン $Mn^{4+}$ イオンの存在は否定されている。これは今迄には一部で仮定されており又いろいろと議論がなされていたものであって、この問題に決定的な解答を与えたものと言える。

又、申請者は決定されたイオン分布の式にもとづく飽和磁化の計算値と実測値の比較から、ネール模型からのずれを指摘しているが、このこともイオン分布の正確な決定が行なわれて始めて議論できたものである。

ニッケルクロマイトにおける双晶構造の決定については単結晶を用いて{110}双晶面を決定しているがこれは今後の転移点付近での散漫散乱による動的な性質の解明の基礎となる重要なものである。

要するに主論文は中性子回折法とNMR法の巧みな併用によってマンガンフェライトを中心とするフェライト磁性に関して従来得られていなかった新しい知見を提供したものでこの分野の発展に寄与する所が少なくない。

参考論文はいずれも本論文の基礎となったマンガンフェライト系での種々のイオンの $Mn^{55}$ のNMRの検出に関するものである。申請者のこの分野における豊富な知識とすぐれた研究能力を示すものである。

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。