

氏名	榎 敏 明 えのき とし あき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 376 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 11 月 25 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	ランダム希釈磁性体 $\text{Ni}_p\text{Mg}_{(1-p)}(\text{OH})_2$ の実験的研究

論文調査委員 (主査) 教授 辻川郁二 教授 山本常信 教授 雑賀重幌

論 文 内 容 の 要 旨

局在スピンをもつ磁気イオンを非磁気イオンにより置換して希釈すると、磁気転移点は磁気イオンの濃度の減少にともなって下降し、臨界濃度において消失する。希釈による効果は磁気イオン配列の規則性の喪失をひきおこし、臨界濃度近傍における磁気モーメントの集団現象は一体近似による平均場の範囲での理解を超え、多体的効果が著しく反映される。このようにランダム希釈磁性体は通常の磁気規則格子をもつ磁性体とは異なる異常な相転移現象をおこすと期待されるが、この問題についての実験的研究は例が少なく、まだ十分系統的に行なわれていない。

申請者は、ランダム希釈磁性体の実験的研究の一つとして、面内に強い強磁性相互作用と面間に弱い反強磁性相互作用とを有する準二次元構造磁性体 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を母結晶とし、その Ni イオンを Mg イオンでランダムに置換した希釈磁性体 $\text{Ni}_p\text{Mg}_{(1-p)}(\text{OH})_2$ の相転移について、室温より断熱消磁温度に至る温度範囲において磁化率の測定を行なって、磁性の研究を行なっている。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ の磁化率測定より求めた T_N は 26.6 K で、 T_N より十分高温においては磁化率はキュリーワイス則に従い、ワイス定数は 21.6 K、有効ボーア磁子数は 3.1 である。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の磁気構造として Ni イオンは六方晶系の c 面内に三角格子を組み、第 1 隣接の強い強磁性相互作用 J_1 により面内 Ni スピン同志は互いに平行に c 軸方向を向き、面間では第 2 および第 3 隣接の弱い反強磁性相互作用 J_2 , J_3 により互いに反平行に配向している。分子場理論を用いて、 $J_1/k \sim 2.70$ K, $J_2/k \sim -0.28$ K, $J_3/k \sim -0.09$ K と見積られる。

$\text{Ni}_p\text{Mg}_{(1-p)}(\text{OH})_2$ の常磁性磁化率は、Ni イオン濃度 $p \geq 0.4$ の高濃度領域において $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と同様な挙動を示し、転移点より十分高温での磁化率は正のワイス定数をもつキュリーワイス則を示し、 $p \leq 0.4$ の低濃度領域では各濃度において $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の T_N (26.6 K) 付近の温度を境として、高温側では $p \geq 0.4$ の場合と同様なキュリーワイス則に従い、低温側では高温側よりキュリー定数が大きくまたワイス定数が負の小さい値のキュリーワイス則に従う。

磁化率のピークを示す温度 T_{\max} を転移点として、その温度変化、すなわち臨界曲線を求めてみると、 T_{\max} は Ni イオン濃度の減少とともに単調に低下してゆき、 $p \sim 0.4$ 近傍で肩をもつ段階的濃度変化を示し、 $p \leq 0.25$ では T_{\max} に磁場依存性がみられる。 T_{\max} は 10 kOe の磁場下では $p \sim 0.2$ 、零磁場近傍では $p \sim 0.1$ で消滅する。

以上の測定結果を解析し、次の考察がなされている。希釈磁性体の温度が T_N ($p=1$) の近傍にまで下がってくると、磁気モーメントはランダムなネットワークを反映しながら短距離秩序を形成し始める。この際、 J_1 は $|J_2|$, $|J_3|$ より大きく、磁気モーメントは J_1 により強く結合し、熱エネルギーが弱い J_2 , J_3 にうち勝った状況が実現していると考えられる。 $p \leq 0.4$ において、低温のキュリー定数が高温でのそれより大きく、低温でのワイス定数が小さな負の値であるという事実は、磁気モーメントが強い強磁性相互作用により結合して強磁性短距離秩序ドメインを形成し、ドメイン同志が互いに反強磁性相互作用のもとに熱揺動しているものと解釈される。臨界曲線の高温領域 ($p \geq 0.4$) を低濃度側に外挿してみると、臨界濃度 $p_c \sim 0.3$ がえられる。 p_c は粗い近似のもとでは、 z を隣接磁気イオンサイト数として、 $2/z$ で与えられる。高濃度領域では主に J_1 が効いているとすると、第1隣接位置数 $z_1=6$ であるから、 $p_c=1/3$ となり、ほぼ実測値を説明しうる。低濃度領域では第1隣接位置の他に第2、第3隣接位置数 ($z_2=2$, $z_3=12$) まで考慮すると、 $p_c=2/(z_1+z_2+z_3)=0.1$ となり、実測の $p_c \sim 0.1$ をよく説明しうる。

参考論文2編は、有機安定ラジカル DPPH とその溶媒錯体および TANOL 誘導体の磁化率を断熱消磁温度に至る温度領域で測定し、その磁性を研究したものである。

論文審査の結果の要旨

ランダム希釈磁性体は通常の磁気規則格子をもつ磁性と異なる相転移現象を示すことが予測され、ベータ近似法、級数展開法、スピン波法など最近の多くの理論的研究は相転移の特異性を指摘している。しかしながら、この問題についての実験的研究は例が少なく、まだ十分系統的に研究されていない段階にある。

当申請論文は、ランダム希釈磁性体として、準二次元構造磁性体 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を母結晶とし、その Ni イオンを Mg イオンによってランダムに希釈した試料について、室温より断熱消磁温度に至る温度範囲において磁化率の測定を行ない、主としてその相転移について探究したものである。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は共に CdI_2 型結晶構造をもつ。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の T_N は 26.6 K であり、反強磁性状態においては、結晶 c 面内に三角格子を組む Ni イオン同志は、強い強磁性的第1隣接相互作用 J_1 によって互いに平行に c 軸方向を向き、面間では弱い反強磁性的第2、第3隣接相互作用 J_2 , J_3 により互いに反平行の配向をしている。磁化率の測定結果を分子場理論で解析して、 $J_1/k \sim 2.70$ K, $J_2/k \sim -0.28$ K, $J_3/k \sim -0.09$ K と見積られる。

$\text{Ni}_p\text{Mg}_{(1-p)}(\text{OH})_2$ の常磁性磁化率は、Ni イオン濃度 $p \geq 0.4$ の高濃度領域では正の値のワイス定数をもつキュリーワイス則に従い、 $p \leq 0.4$ の低濃度領域では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の転移点 $T_N(p=1)=26.6$ K 付近の温度を境として、高温側では $p \geq 0.4$ の場合と同様のキュリーワイス則に従い、低温側ではワイス定数が負の小さな値をもちキュリー定数が高温側のそれより大きなキュリーワイス則に従う。

磁化率のピークを与える温度を転移点とみなす際、ランダム希釈磁性体の磁化率は非常に多くの大きさまざまのクラスターの磁化率の和であり、非常に大きなクラスターあるいは無限の大きさをもつクラスターだけが相転移現象をおこすのであるから、小さなクラスターの磁化率を差引く必要がある。この補正を行なって、磁化率のピークの濃度依存性、すなわち臨界曲線を求めてみると、その高濃度領域では濃度の減少とともに単調に低下するが、 $0.4 \geq p \geq 0.1$ に肩をもつような段階的变化を示し、臨界濃度 $p_c \sim 0.1$ でピークは消失する。高濃度領域 ($p \geq 0.4$) を低濃度側に外挿すると、臨界濃度として $p_c \sim 0.3$ がえられる。

以上の測定結果を解析検討し、次の結論をえている。

1) $p \leq 0.4$ の低濃度領域での常磁性磁化率において、低温側でのキュリー定数が高温側でのそれより大きく、また低温側でのワイス定数が小さな負の値をもつことから、低温側では、強い面内の強磁性相互作用 J_1 によって面内の磁気エネルギーが結合して強磁性的短距離秩序のドメインが形成され、これらのドメイン同志が弱い面間の反強磁相互作用のもとに熱揺動していると解釈される。

2) $p \geq 0.4$ の高濃度領域の臨界曲線には主として J_1 が反映していると考えられ、この場合の p_c は、面内の第一隣接サイト 6 この中少なくとも 2 つが Ni イオンで占められる場合に相転移をおこす大きなクラスターが形成されるという考えから、 $2/6=0.33$ と求められ、外挿よりえられた 0.3 とほぼ一致する。 $p \leq 0.4$ の低濃度領域の臨界曲線には J_1 の他に J_2 , J_3 も反映していると考えられ、面内および面間の隣接サイト数は計 20 であるから、 p_c は $2/20=0.1$ と求められ、実測を説明することができる。

3) なお $p \leq 0.4$ では $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の場合とは全く異なるスピン配列が実現しているものと推定されている。

ランダム希釈磁性体の転移点よりすぐ上の常磁性領域では、理論的には磁化が非解析関数として与えられ、また電子相関距離が発散せず、相転移の性格についても十分解明されていない現状であるが、以上のように、当申請論文はランダム希釈磁性体の相転移の解明に対して、価値ある知見を加えたもので、当研究分野の発展に寄与するところが少なくない。

参考論文 2 編は有機安定ラジカルの極低温における磁氣的振舞を探ったもので、共に労作である。

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。