

氏 名	小 島 憲 道 と じま のり みち
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 501 号
学位授与の日付	昭 和 53 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 化 学 専 攻
学位論文題目	二 次 元 反 強 磁 性 体 $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MnCl_4$ の 分 光 学 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 雑賀亜幌

論 文 内 容 の 要 旨

申請者は分光的、磁性的関心から低次元磁性体の素励起の振舞いを明らかにする目的で、ほぼ理想的な二次元反強磁性体として注目されている $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 MnCl_4$ ($n = 2, 3$) を分光学研究の対象として選んでいる。これらの化合物の結晶は単斜晶系に属し、 $MnCl_6$ によって作られる二次元面が ac 面内にあり、スピン容易軸は b 軸であるが、反強磁性的に整列したスピンの反平行から傾いていることにもとづく弱強磁性をもつものである。

申請論文の前半においては、 $n = 2, 3$ の化合物について吸収スペクトル、すなわち、基底状態 ${}^6A_{1g}$ から励起状態 ${}^4A_{1g}({}^4G)$ 、 ${}^4E_g({}^4G)$ への遷移の温度依存性を調べている。

すなわち、液体ヘリウム温度から温度が上昇すると、吸収線のピーク位置はネール温度 T_N ($n = 2$ の塩で 43K, $n = 3$ の塩で 50K) まで殆んど変化せず、 T_N から $T \sim 2.4JS (S + 1)$ までしだいに低エネルギー側に移行する。ここで S は Mn^{2+} イオンの全スピン量子数 $5/2$ であり、 J は二次元面内の最隣接 Mn^{2+} イオン間の交換相互作用である。このような吸収ピーク位置の温度依存性は二次元ハイゼンベルグ反強磁性体の最隣接スピン相関関数の温度依存性とよく類似しており、この吸収線にマグノンが関与していることがわかる。一方、液体ヘリウム温度から温度が上昇してゆくと、吸収の積分強度はしだいに増大し $T \sim 1.5JS (S + 1)$ で極大となり、さらに温度が上昇するとほぼ一定となる。吸収強度のこれらの特徴は、極大となる温度の位置の相異を除けば、三次元反強磁性体におけるマグノンサイドバンドの吸収強度の温度依存性の特徴と同じであり、吸収強度の極大となる温度の相異は磁氣的次元性の相異によるものと考えられる。

以上のように、 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ 、 4E_g の吸収スペクトルにはマグノンサイドバンドが存在し、その温度依存性に磁氣的二次元性が反映されていることが見い出されている。

申請論文の後半においては、 $n = 2$ の化合物における吸収スペクトル ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$ について、液体ヘリウム温度から液体窒素温度までの温度依存性、最高 1.42 kbar までの一軸性圧依存性、および最

高61kOe までの磁場依存性を調べている。

すなわち、4.2K で最も低エネルギー側に吸収の高低両エネルギー側が共にカットオフされた形状の電気双極子遷移が見出されている。4.2K から温度を上昇させると、カットオフされた両端 (P_1 と P_2) は接近し、 T_N 付近で一つの吸収ピークとなり、 T_N 以上で幅が拡がりかつ強度が弱くなってゆく。強度の温度依存性から、この吸収はマグノンサイドバンドと考えられる。ところで、スピン波の分散だけを考慮したのでは、観測されたようなマクツンサイドバンドの形状を説明することはできない。そこで、申請者は、スピン禁制遷移において、反強磁性的に整列したスピンの向きが反平行から傾いている場合、すなわち、弱強磁性の存在する場合に励起子移動が可能となることに着目し、同じ副格子間を伝わる励起子移動（その定数 K_2 ）および異なる副格子間を伝わる励起子移動（その定数 K_1 ）についての分散をも考慮して、 $K_1=10.2\text{cm}^{-1}$ 、 $K_2=6.8\text{cm}^{-1}$ として、実験的にえられた形状の説明も行なっている。一軸性圧を容易軸、b 軸に平行に加えてゆくと、吸収ピーク P_1 と P_2 のエネルギー間隔が拡がるが、このことは反強磁性的に整列したスピンの反平行からのずれが圧増加とともに大きくなると仮定すれば、上にのべた二種類の励起子移動の存在によって説明できる。

また、外部磁場 H_0 をb軸に垂直にかけた場合、マグノンサイドバンドは何の変化も示さないが、 H_0 をb軸に平行にかけた場合、30kOe 付近で低エネルギー側に約 14cm^{-1} 移行する。磁化の測定結果を考慮して、また反強磁性相およびスピフロップ相における ${}^4T_{2g}({}^4D)$ 状態の固有値の計算を行ない、エネルギー移行はスピフロップ転移によるものと結論しかつその大きさを定量的に説明している。

論文審査の結果の要旨

1965年に、 MnF_2 における励起子とスピン波の同時励起による光吸収スペクトル（マグノンサイドバンド）や、 FeF_2 における二つのスピン波の同時励起による遠赤外吸収スペクトルが観測されて以来、磁性体における素励起の振舞いを探る有力な手段として、磁性体の分光学的研究が注目されてきた。一方、磁性の分野では、低次元磁性体における相転移、素励起の振舞いが三次元磁性体の場合と非常に異なっていることが注目を集めてきた。

申請論文は、このような分光学的、磁性的関心から低次元磁性体の素励起の振舞いを明らかにすることを目的として、ほぼ理想的な二次元反強磁性体として注目されている $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ ($n=2, 3$) を試料とし、その吸収スペクトルの温度、一軸性圧および磁場依存性について研究を行なったものである。

申請論文では、先づ $n=2, 3$ の両化合物について、 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ 、 4E_g の吸収スペクトルの温度依存性を調べている。すなわち、4.2K から温度が上昇すると、吸収線のピーク位置は T_N まで殆んど変化せ

ず、 T_N から $T \sim 2.4 \text{ JS } (S+1)$ までしだいに低エネルギー側に移行する。申請者はこのような吸収ピークの温度依存性が二次元ハイゼンベルク反強磁性体の最隣接スピン相関関数の温度依存性と酷似していることを見出したが、ブリルアン帯の境界面におけるスピン波のエネルギーの温度依存性はスピン相関関数で表わされるものであり、これよりこの吸収にマグノンが関与していることを明らかにしている。また、この吸収の積分強度の温度依存性に、低次元反強磁性体におけるマグノンサイドバンドの強

度の温度依存性の特徴を見出している。以上のように、 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g の吸収スペクトルにマグノンサイドバンドが存在し、その温度依存性に磁氣的二次元性が反映されていることを指摘しているなど、興味ある結果がえられている。

次に、 $n=2$ の化合物における ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ の吸収スペクトルについて、温度、一軸性圧および磁場依存性を調べている。すなわち、4.2K で吸収の高低両エネルギー側が共にカットオフされた異常な形状の吸収を見出しており、強度の温度依存性からこの吸収もマグノンサイドバンドと考えられる。ところで、スピン波の分散を考慮しただけでは以上にのべた異常な形状の説明は不可能である。スピン禁制遷移においては、完全な反強磁性体の場合、異なる副格子間を伝わる励起子移動はおこりえないが、反強磁性的に整列したスピンの向きが反平行から若干傾いている場合、すなわち、弱強磁性の存在する場合には、その平行成分を通して励起子移動が可能となる。申請者はこの点に着目して、同じならびに異なる副格子間を伝わる励起子移動についての分散を共に考慮することによって、吸収の異常な形状の解釈に成功しており、この点が高く評価できる結論と考えられる。その他、この吸収の形状の一軸性圧依存性も、以上にのべた二種類の励起子移動の存在によって、その解釈に成功している。また、磁場を b 軸に平行にかけた場合の吸収エネルギーの移行はスピントロップによるものであることを定量的に説明している。

なお、参考論文一篇は本論文の先駆をなすものである。

以上のように、申請者の行なった研究は磁性体分光学分野に寄与するところが大きく、また、申請論文を通じて、申請者が豊富な学識および優れた研究能力をもっていると判断できる。

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。