

氏 名	清水 正文 しみず まさふみ
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 678 号
学位授与の日付	昭和 56 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	ニッケル(II)イオンを含む容易面型磁性体の電子スピン共鳴

(主査)  
論文調査委員 教授 広田 襄 教授 辻川 郁二 教授 雑賀 亜幌

### 論 文 内 容 の 要 旨

スピン  $S$  ( $S > 1/2$ ) を持つ磁気イオンが結晶場の軸対称異方性項  $D (S_z^2)^2$  を持ち、 $D$  が正の場合、 $Z$  軸に垂直な面が磁化の容易面となる。このような系の磁氣的性質は異方性項  $D$  と交換相互作用  $J$  の大きさの比によって異なり、 $z$  を隣接イオンの数として、(1)  $4z|J| < D$  が成立する場合と、(2)  $4z|J| > D$  が成立する場合の二つに大別される。申請者はこの両方の場合について、ニッケル(II)イオンを含む磁性体を取りあげ電子スピン共鳴 (ESR) を用いて研究し、新しい興味ある知見を得ている。

まず(1)の場合として、一重項基底状態磁性体である  $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{NCS})$  と  $\text{NiPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{NCP})$  について断熱消磁法で得られる極低温領域  $83\text{mK} \sim 4.2\text{K}$  で ESR の測定を行い、共鳴磁場の温度依存性を詳しく調べている。NCP, NCS 共に低磁場側の共鳴磁場は温度の低下と共に増大するが、高磁場側の共鳴磁場は  $1\text{K}$  付近で最大となることを見出し、これらの結果を McMillan-Opechowski の能率の方法による理論を適用して解析し、小さな反強磁性交換相互作用、 $2J = -1.00 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$  (NCP の場合)、 $2J = -0.55 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$  (NCS の場合)、を用いて観測結果を定量的に説明し得ることを見出している。これらの系では、 $4z|J|/D$  が十分小さいので、極低温での ESR スペクトルの変化は能率の方法を用いて、集団励起から出発する近似を用いると同様に説明出来ることを明らかにしている。

つぎに申請者は(2)の場合として、一次元容易面型磁性体  $(\text{CH}_3)_4\text{NNiBr}_3$  (TMNB) を取り上げて Xバンド、Qバンドの ESR により研究を行った。この系についてはこれまで不十分な磁化率のデータがあるのみであったが、申請者は次のような新しい知見を得ている。

I.  $4.2\text{K}$  における磁化曲線は、一次元容易面型磁性体の磁化曲線として理解される。反強磁性転移点  $T_N$  以下の磁化曲線の解析から、一次元鎖間の相互作用  $J'$  の大きさは、 $J'/K = 4.4 \times 10^{-2}\text{K}$  と見積られる。

II. 容易面内に静磁場をかけ、マイクロ波の振動磁場を  $C$  面内で静磁場に垂直にかけた場合、 $4.2\text{K}$  で  $C$  面内で 6 回対称異方性を持ち面外で大きい異方性を持つモード(a)とスピフロップモード(b)が観測される。モード(a)は磁場に依存する 6 回対称異方性を有する強磁性共鳴として現象論的に説明される。モード(b)は

$T_N$  以下では磁気相転移に関連したスペクトルの Truncation を示す。マイクロ波の振動磁場を C 軸に平行にかけた場合には、5 K 付近に共鳴強度のピークを持ち、C 面内で等方的な新しいモード(c)が観測され、これは、強磁性鎖内のスピンの運動に起因するものとして説明される。

尚、参考論文は低次元磁性体  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の ESR 信号の  $T_N$  付近における線巾の変化と、二次元反強磁性体  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  における磁気主軸と g 値の決定についてである。

### 論文審査の結果の要旨

磁性体の電子スピン共鳴 (ESR) による研究はスピン系の動的挙動を明らかにし、交換相互作用定数 J、異方性定数 D 等の重要なパラメータを決めるために極めて重要である。申請者はニッケル(II)イオンを含む容易面型磁性体について交換相互作用の小さい場合と大きい場合について ESR の実験から種々の興味ある知見を得ている。

交換相互作用の小さい一重項基底状態磁性体では、低温、低磁場で特有の磁気励起が考えられ、興味を持たれるが、適当な試料を見つける困難さから実験的研究が進んでいない。申請者は一重項基底状態磁性体である  $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{NCS})$ 、 $\text{NiPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{NCP})$  の極低温における共鳴磁場の温度依存性を詳しく調べ、それが McMillan-Opechowski の能率の方法によって定量的に説明されることを明らかにし、その解析から交換相互作用定数が、NCP では  $2J = -1.00 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$ 、NCS では  $2J = -0.55 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$  であることを見出した。このように  $4z|J|/D$  の十分小さい系の極低温での ESR スペクトルの変化は、能率の方法を用いて、集団励起から出発する近似を用いると同様に説明されるという興味ある結果を得ている。

つぎに、一次元容易面型磁性体のスピン系の動的挙動は、最近磁氣的ソリトンと呼ばれる非線型モードの励起とも関連して興味を持たれているが、適当な系が少ないために実験的研究が少ない。申請者は  $(\text{CH}_3)_4\text{NNiBr}_3(\text{TMNB})$  を用いて Xバンド Qバンドで ESR の実験を行い、種々の新しい知見を得ている。まず、一次元の強磁性鎖内のスピンの運動に関連する新しい共鳴モードを見出した。この共鳴モードは C 面内で等方的で 5 K に強度の最大を持つ。更に C 面内で 6 回対称の異方性と面外の大きい異方性を持つ二つの異なった共鳴モードを観測し、これがそれぞれ、スピンプロップ相と強磁性相における共鳴に起因していることを明らかにした。これ等の共鳴シグナルは外磁場中でヒステリシスを伴う truncation の現象を示すこと、また、スピンプロップ相のシグナルは転移点  $T_N$  以上でも観測されるなどの興味ある観測結果を得ている。磁気共鳴の結果を補足するため、磁化率の測定も行い、 $T_N$  以下での磁化過程について有用な知見も得ている。このような多彩な実験結果を定量的に説明することは現時点では困難であるが、申請者はこれ等の結果を現象論的なモデルを用いて説明することに成功している。

このように、申請者は容易面型磁性体の二つの場合について、ESR による研究を行って、これまで実験的研究の不足していたこの分野で数多くの興味ある知見を得ており、この分野の研究の進展に重要な寄与をしたと認められる。また、参考論文ではいずれも磁性体の ESR による研究ですぐれた成果をあげている。主論文、参考論文を通じて申請者は優れた研究能力とこの分野での豊富な知識を有していることが認められる。

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。