

90度交換相互作用(2)

北大・理 持 田 潔

(10月29日受理)

§ 1. 序

前論文¹⁾において90度交換相互作用(J_{90})の問題がネール点(T_N)及び漸近キュリー点(Θ)と(磁性イオン) - (酸素イオン) - (磁性イオン)のつくる角度(M-O-M角度)との関係をとおして, 酸素イオンに八面体的に囲まれた $C_r^{3+}(d^3)$, M_N^{2+} , $F_e^{3+}(d^5)$, $N_I^{2+}(d^8)$ の場合に検討された。その結果, T_N 及び Θ の角度依存性に対しては, ① C_r^{3+} , M_N^{2+} では直接交換相互作用(J^d)が大きな役割を果たしており, しかも, この相互作用は磁性イオンの $d\epsilon$ 軌道の重なりにより発生し, この重なりの大いものほど顕著であり, ② 90度超交換相互作用(J_{90}^S)の部分は, 塩化物に対する金森-Goodenough 規則と矛盾しないと考えると説明できることが示された。このような把握がどの程度真実に近いかを検討するためには, さらに多くの場合の J_{90} が研究されることが必要である。この研究では, $C_r^{3+}(d^3)$ の硫化物, セレン化物, 及び $F_e^{2+}(d^6)$, $C_0^{2+}(d^7)$ の酸化物の J_{90} の内容及び C_r^{3+} の場合の J_{90} と陰イオンとの関係が検討される。これらの磁性イオンのうち, F_e^{2+} , C_0^{2+} の常磁性磁化率はキュリー・ワイス則よりのずれが著しく, 何らかの補正なしには Θ は交換相互作用の尺度とはなりえない。そこで, ここでは一定温度のモル磁化率(χ_m)のM-M距離依存性を通して J_{90} の問題を検討してみよう。

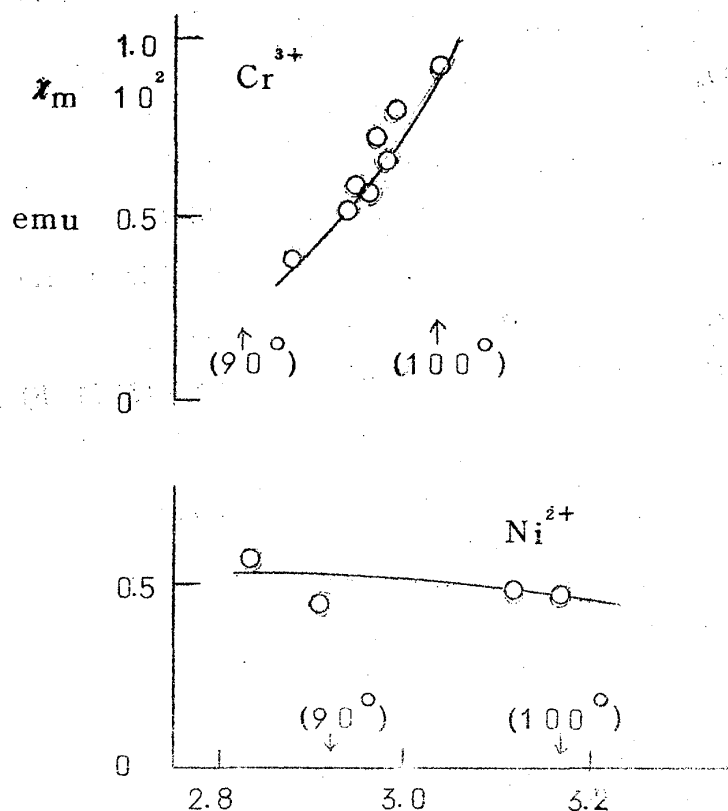
周知のように, χ_m は一定温度(T)において, 磁気モーメントの短距離秩序の影響を無視すれば, 磁性イオンの性質及び磁気相互作用の関係である。すなわち,

$$\chi_m = \chi_m(10 D_q, \lambda S; z J_{M \times M}, \sum_i z^i J^i; T) \quad (1)$$

ここで D_q , λ , S はそれぞれ磁性イオンの結晶場のパラメタ, スピン軌道相互作用定数, スピン量子数である。 J_{MXM} は $M-X-M$ 角度の交換相互作用定数, z はその数であり, $\sum_i z^i J^i$ はそれ以外の交換相互作用の代数和である。いま, 同一の陰イオンによって八面体的に囲まれた一定の磁性イオンを考え, さらに前論文と同じく一種類の $M-X-M$ 角度のみをもつ結晶構造を有する化合物をとりあげる。ここで前論文と同じく, 磁性イオンの性質 (D_q , λ) の相異, 及び $\sum_i z^i J^i$ を無視する。こうすると, z が同じ場合には, χ_m の相異は J_{MXM} の間の相異を表現することになる。すなわち, 強磁性的なものほど χ_m が大きいから,

$$J_{MXM}^1 > J_{MXM}^2 \text{ のとき, } \chi_m(J_{MXM}^1) > \chi_m(J_{MXM}^2) \quad (2)$$

となる。ここで J_{MXM} は交換相互作用を $-2 J_{MXM} \cdot S_i S_j$ ととったときのものである。したがって, 90° 度附で J^d が大きな役割を果たしていれば, J_{MXM} は $M-M$ 距離が短くなるにつれ, ますます絶対値の大きな負 (反強磁性的) の値になるので, χ_m もそれに伴って小さくなる $M-M$ 距離依存性を示すと考えられる。また J^d が大きな役割を果たしていなければ, J_{MXM} は J^S の角度依存性の性質として 90° 度附近では大きな変化を示さないと考えられるので, χ_m も大きな変化を示さないと考えられる。実際, 前論文で J^d が大きな役割を果たしていると考えられた Cr^{3+} , そうでない Ni^{2+} の酸化物の 300°K の χ_m の 90° 度附近の $M-M$ 距離依存性 (第1図) をみると, それぞれ上記の予想どおりのふるまいを示していることがわかる。また, (2) 式から, 対応する $J \simeq 0$ と予想される化合物の同一温度の χ_m との比較から, J_{MXM} の符号の検討も可能である。それゆえ, 約 90° 度の $M-X-M$ 角度をもつ化合物の χ_m の $M-M$ 距離依存性の事実を求めることによって, J_{90} の問題を検討することができる。



M-M distance (Å)

() 内はM-O-M角度

第 1 図

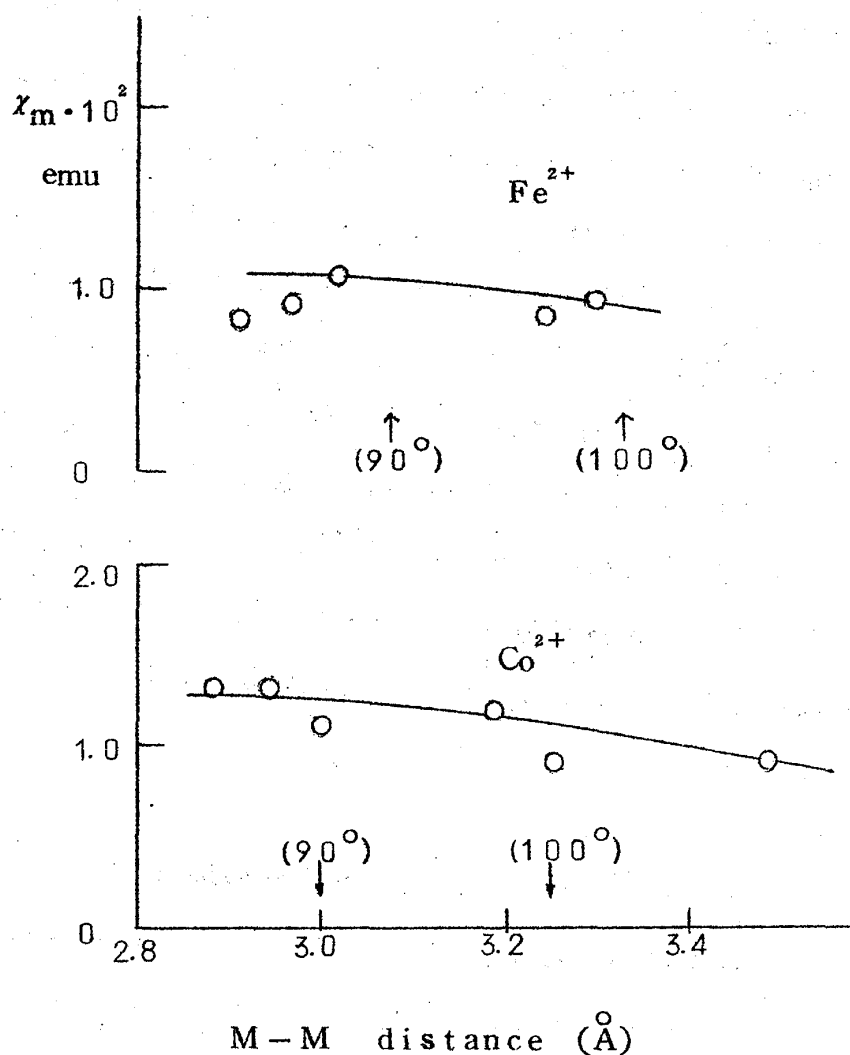
§ 2 Co^{2+} , Fe^{2+} の酸化物の場合

考察された酸化物の諸特徴は第一表に示される。 χ_m (300°K) とM-M距離との関係(第2図)をみると、どちらのイオンの場合にも、 χ_m は測定誤差を考えれば、M-M距離に対しほぼ一定であるように見える。このことは Fe^{2+} , Co^{2+} の場合には、 Cr^{3+} とは異なり、 Ni^{2+} の場合と同じように、 J^d が90度附近において大きな役割を果していないことを示しているものと考えられる。

	結 晶 形	z, 最近 接イオン 数	χ (300°K) Per g atom Mイオン	M-M 距離	
Ge Fe ₂ O ₄	正常スピネル	6	1.16×10^{-2} emu	2.97 Å	a.
Si Fe ₂ O ₄	"	6	1.09	2.91	b.
Fe S O ₄	VCr O ₄	2	1.20	3.30	c.
Fe (OH) ₂	Cd I ₂	6	1.12 (301.°K)	3.24	d. i
Fe Ti O ₃	イルメナイト	3	1.41	3.02	e. h.
FeSO ₄ · 7H ₂ O			1.10 (3031°K)		k
Si Co ₂ O ₄	正常スピネル	6	1.32	2.88	b.
Si Co ₂ O ₄	"	6	1.32	2.94	a.
Co (OH) ₂	Cd I ₂	6	1.22	3.17	g. i
Co SO ₄	Cr VO ₄	2	0.97	3.26	c.
Co Ti O ₃	イルメナイト	3	1.19	3.00	e. j
Co UO ₄	Mg UO	2	0.96	3.48	f.
CoSO ₄ · 7H ₂ O			0.93 (303.7°K)		k.

- a. G. Blasse and J. F. FAST Philips Res. Repts 18 393 (1963)
- b. S. Akimoto 他 Private Communication
- c. A. S. Borovik-Romanov et al Sov. Phys. JETP 4 109 (1956)
- d. LB 11/2 2-96
- e. J. Stickler et al Phys. Rev. 164 765 (1967)
- f. E. F. Bertaut et al J. De. Phys. 23 477 (1962)
- g. T. Takade et al J. Phys. Soc. Japan 21 2726 (1966)
- h. G. Shirane et al " " 14 1352 (1959)
- i. WYCKOFF CRYSTAL STRUCTURES vol. 1 TABLE 6
- j. CoOのCo-Co 距離を借用 (M²⁺OとM²⁺Ti O₃のM-M 距離には,
M=Fe²⁺, Ni²⁺のとき大きな差がないことを考慮している。)
- k. B. C. Guha Proc. Roy. Soc. (London) A 206 (1951) 353

表 1



M-M distance (Å)

() 内はM-O-M角度

第 2 図

また、交換相互作用が小さいと考えられる Fe^{2+} , Co^{2+} の酸化物の χ_m (300° K), $\sim 1.10 \times 10^{-2}$ emu (Fe^{2+}), $\sim 0.93 \times 10^{-2}$ emu (Co^{2+}) (第1表参照) と第2図のそれぞれの値と比較すると大きな差がないことがわかる。それゆえ、 Fe^{2+} , Co^{2+} の酸化物の J_{90}^S は正にしても負にしてもかなり小さい ($J/R \sim 0 \pm 1^\circ \text{K}$) ものと考えられる。この結果は、前論文における Ni^{2+} , Ni^{2+} の酸化物の J_{90}^S の値を認めるならば、 J^S の理論が与える予測と矛盾しない。すなわち、 Fe^{2+} , Co^{2+} の J_{90}^S は Ni^{2+} と Ni^{2+} の J_{90}^S の中間の値をとると予想され、しかも J_{90}^S (Mn^{2+}) $\sim 0^\circ \text{K}$, J_{90}^S (Ni^{2+}) $\sim 0^\circ \text{K}$ ($J/R \approx +3^\circ \text{K}$)

であるからである。

また、 Co^{2+} の場合のもうひとつの特徴は $M-M$ 距離が大きくなるにつれ、 χ_m が小さくなっていることである。これは J^S の角度依存性が反映しているものと考えられる。すなわち、 Co^{2+} の 180° の相互作用は強く反強磁性的である (CoO の T_N は 293°K 。これが $J_{180}^S (\text{Co}^{2+})$ に対応する。) ので、角度が大きくなるにつれ反強磁性的相互作用が大きくなるからである。

χ_m の $M-M$ 距離依存性をとおしての J_{90} の検討は § 1 でのべられたように、正確には、 z が同じときのみ可能である。今まで、 Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} の場合には異なる z を含むものがそのまま論ぜられてきた。しかし、幸いなことに、これらの場合、 $J_{90} \sim 0$ であるため、 z の相異が大きな問題にならなかった。しかし J_{90} が小さくない場合には、この点に注意することが必要である。

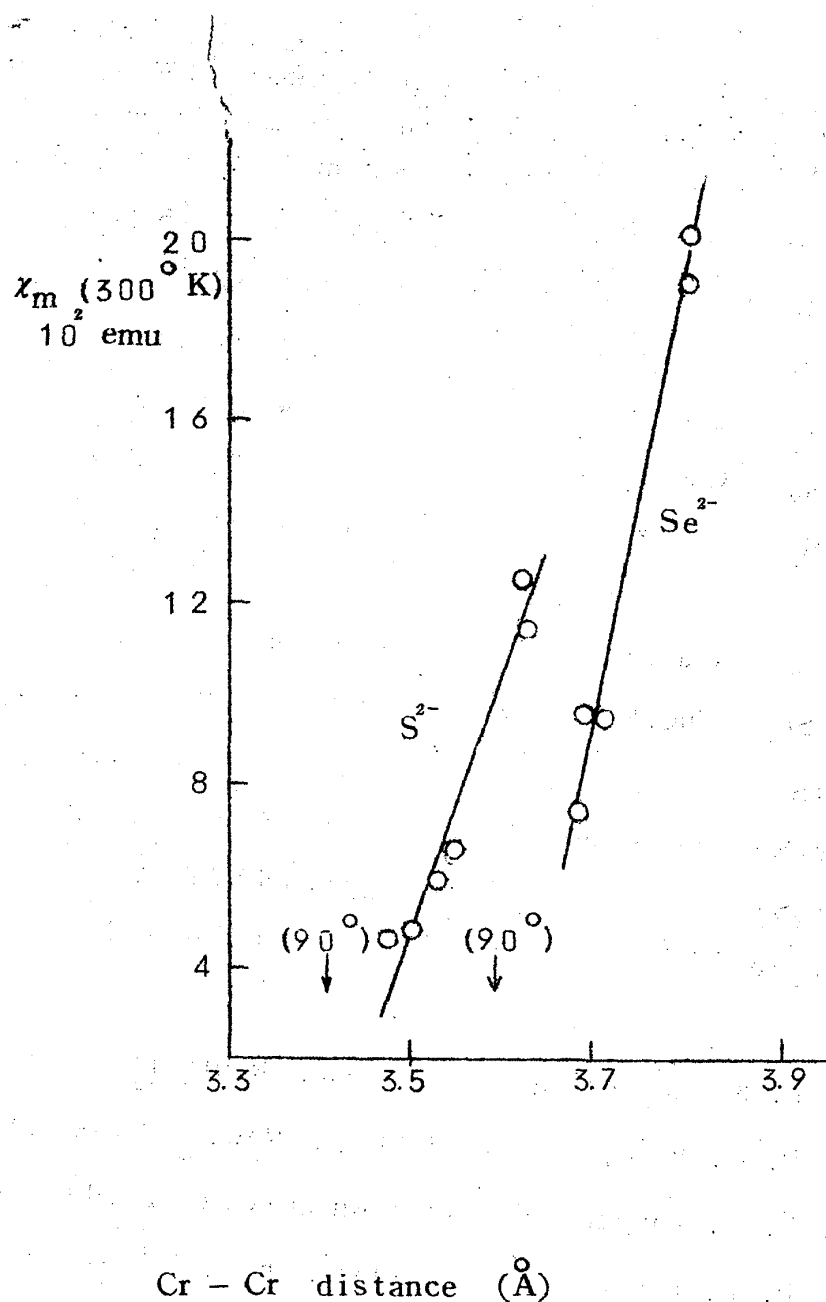
§ 3 Cr^{3+} の硫化物、セレン化物の場合

とりあげられる化合物の諸特徴は第 2 表に示される。第 3 図の χ_m (300°K) と $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距離との関係は、どちらの場合も、 Cr^{3+} の酸化物と同じく $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距離が短くなるにつれ χ_m (300°K) も減少する性質をもっている。いくつかの (3つの) 結晶構造にわたって選ばれ、しかも諸種の化合物について、このような関係がみられることは、この関係を与える主な原因が J_{90} にあり、しかもその内容として J^d が大きな役割を果していることを示しているものと考えられる。ここで、このことを θ を使って言い換えてみよう。そのために θ と $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距離との関係が第 4 図に示される。いくつかの結晶構造にわたって選ばれ、しかも少なくとも数の化合物にわたり、 θ が $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距離の減少につれ小さくなる関係を示すことは、 θ がその主な内容として J_{90} をもち、 J_{90} の内容として J^d が大きな役割を果していることを示しているものと考えられる。このことは陰イオンを二つ以上へだてる相互作用の総和 $\sum z^i J^i$ を無視するという仮定が真実に近いことを意味する。これを

	結晶構造	最近接 イオン数 (z)	Curie Const Per gram α	漸近 キュリー点 (θ)	クロム19原子当 りの300°K の磁化率 χ_m (300°K)	Cr-Cr 距離 (Å)	
ZnCr ₂ S ₄	正常スピネル	6	1.67	+ 18	592×10 ⁻³ emu	3.53	a.
CoCr ₂ S ₄	"	6	1.85	+152	125	3.62	b.
HgCr ₂ S ₄	"	6	1.81	+142	114	3.62	b.
NaCrS ₂	CsCl I	6	1.79	+ 30	6.63	3.54	c.
CuCrS ₂	CuCrS ₂	6	1.78	- 90	4.56	3.483	d.
AgCrS ₂	"	6	1.71	- 55	4.82	3.496	d.
NaCrSe ₂	CsCl I	6	1.84	+108	9.58	3.70	e.
CuCrSe ₂	CuCrS ₂	6		~+80		3.676	d.
AgCrSe ₂	"	6	1.70	+ 72	7.46	3.682	d.
ZnCr ₂ Se ₄	正常スピネル	6	1.77	+115	9.57	3.71	f.
CdCr ₂ Se ₄		6	1.91	+204	19.9	3.80	b.
HgCr ₂ Se ₄		6	1.90	+200	19.0	3.80	b.

- a. F. K. Lotgering Philips Res. Repts 11 190 (1956)
- b. P. K. BALTZER et al Phys. Rev. 151 367 (1966)
- c. P. F. Bongers Dissertation Univ. of Leiden 1957
- d. P. F. Bongers et al J. Phys. Chem. Solids 29 977 (1968)
- e. W. Rüdorff et al Acta Cryst. 196 1 (1948)
- f. F. K. Lotgering Proceedings Int. Conf. Magnetism (Nottingham)
350 (1964)

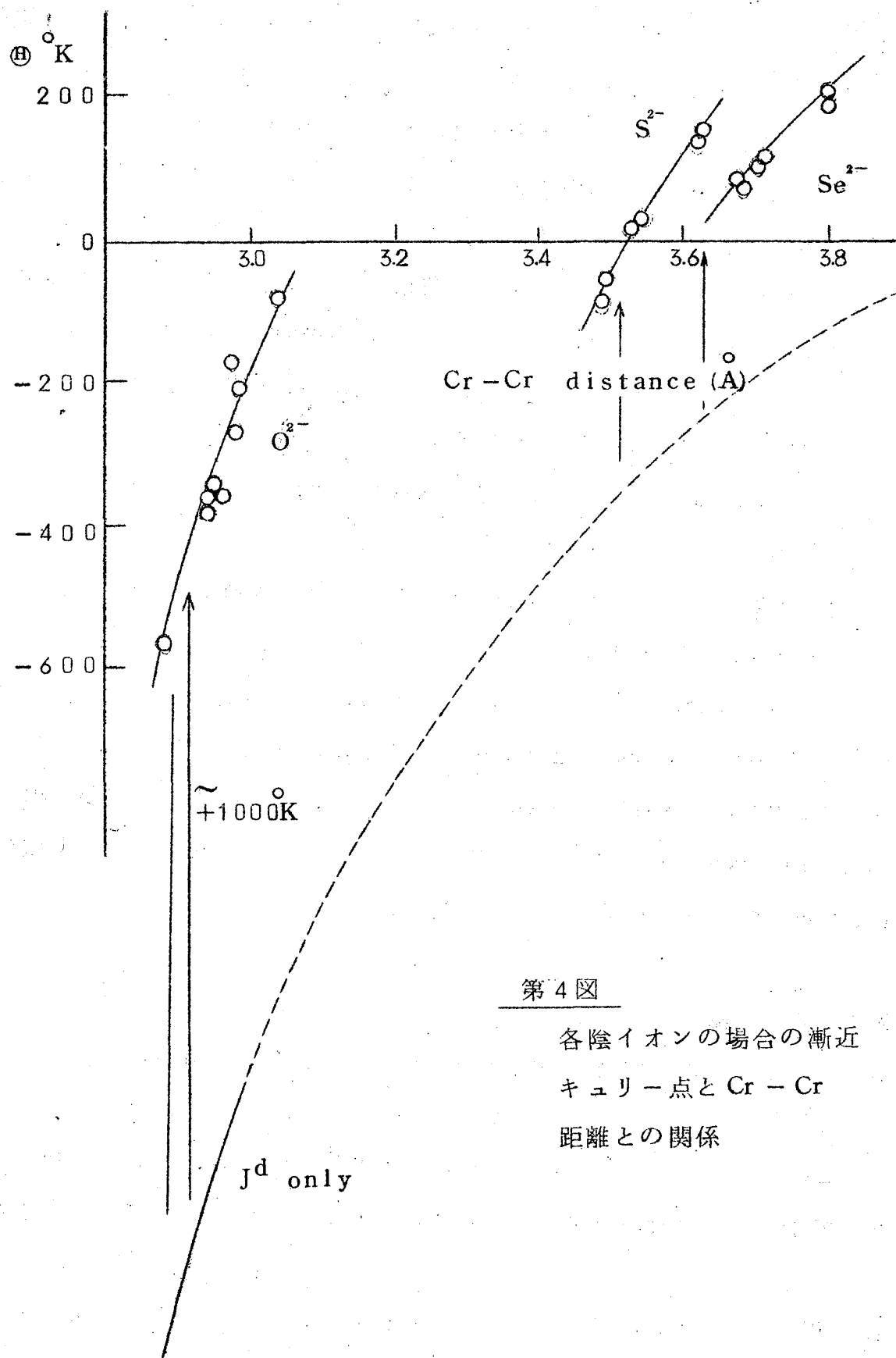
第 2 表



第 3 図

もたらす原因としては、ひとつには $z J_{90} \gg z^i J^i$ があり、もうひとつには J^i の全てが同符号でなく相殺されていることがあると考えられる（例えば CrBr_3 の $\sum_i z^i J^i$ は正であり、 CrCl_3 のそれは負である。というのは CrBr_3 は強磁性体であり、 CrCl_3 は反強磁性体であるから。）。

次に J_{90} と陰イオンとの関係について考えてみよう。そのためにまず、 J^d が陰イオンの種類によらず $\text{Cr} - \text{Cr}$ 距離だけできまると仮定してみよう。こうすると $J_{90} = J^d + J_{90}^s$ となる。前論文で与えられた酸化物における



第4図

各陰イオンの場合の漸近
キュリー点と Cr - Cr
距離との関係

$J_{90}^S \{ J_{90}^S (O^{2-}) \}$ の値 (第4図の尺度で約 $1000^\circ K$) を利用し、且つ J_s が 90° 度附近では、ほぼ一定とみなせることを考えると J^d のみの $Cr - Cr$ 距離依存性が得られる (第4図下方の実線)。この関係を $J^d < 0$ ということ を考慮して外挿すると第4図の点線が得られる。こうして得られたおよその J^d の $Cr - Cr$ 距離依存性と、それぞれの陰イオンの場合の J_{90} の $Cr - Cr$ 距離依存性とを比較すると、次の二つの結果が得られる。ひとつは前論文の 予測と一致して $J_{90}^S (S^{2-})$, $J_{90}^S (Se^{2-})$ は強磁性的であること (図の矢印の方向を参照)。もうひとつとして、 J_{90}^S の陰イオン依存性が得られる。

$$J_{90}^S (O^{2-}) > J_{90}^S (S^{2-}) \sim J_{90}^S (Se^{2-}) \quad (3)$$

この結果 (3) は Mn^{2+} の J_{180}^S における同様な関係²⁾

$$J_{180}^S (Se^{2-}) > J_{180}^S (S^{2-}) > J_{180}^S (O^{2-}) \quad (4)$$

と正反対 (J_{180}^S の場合は反強磁性的なので4式では絶対値が比較されている) である。しかし、 J_{90}^S と J_{180}^S が正反対の性質をもつということとはありえない ことではない。なぜなら、Anderson²⁾によれば、 J_s は異なる性質をもつ二つ の部分「Kinetic exchange」と「Potential exchange」とからなり、しかも J_{180}^S の主な内容は「Kinetic exchange」であり、 Cr^{3+} の J_{90}^S の主要な項は 「Potential exchange」であるため、 J_{90}^S と J_{180}^S が異なる陰イオン依存 性をもつ可能性が残されているからである。

§ 4 結 論

1. 90° 度交換相互作用の問題を一定温度の χ_m と $M - M$ 距離との関係を とうして検討することが可能である。
2. このようなやり方で検討された結果、 Cr^{3+} の硫化物、セレン化物の J_{90} において J^d が大きな役割を果しているが、 Fe^{2+} , Co^{2+} の酸化物ではそうでない。
3. J^d が陰イオンに依存しないことを仮定し、 $J_{90}^S (O^{2-})$ の値を前論文より借用すると、 Cr^{3+} の場合、次の陰イオン依存性が得られる。

$$J_{90}^s(O^{2-}) > J_{90}^s(S^{2-}) \gtrsim J_{90}^s(Se^{2-})$$

最後に、研究の発展の方向について有益な示唆を与えて下さるとともに種々の指導をしていただいた宮原先生、及び有益な討論をしていただいた研究室の皆さんに感謝致します。

文 献

- 1) 物性研究 10 (3) 171 (1968)
- 2) P. W. Anderson Solid State Phys. 14 99 (1963)