

90度交換相互作用

北大・理 持田 潔

(5月14日受理)

§ 1. 序

イオンの化合物の磁性イオン間の磁氣的相互作用は Kramers¹⁾ によって超交換相互作用によるものとして説明され, Anderson²⁾ によって定式化された。Anderson はその結論として超交換相互作用は磁性イオン—陰イオン—磁性イオン角度 (以後 $M-X-M$ 角度と略す) によって変化すること, 及び磁性イオンの d 電子数が, d 殻を占めうる電子数の半分以上であるか以下であるかによって, 相互作用の符号が異なることを示した。しかし彼の考察は磁性イオンの d 電子と陰イオンの p 電子, s 電子との間の波動函数の対称性についてのくわしい考慮を欠いていたので, その後なされた多くの実験事実と良い一致を示さなかった。金森³⁾ はこの対称性の関係を考慮に入れて, Anderson 機構など, その時までに出されていた超交換相互作用の諸機構を諸磁性イオンに適用し, $M-X-M$ 角度が 180 度と 90 度の場合における磁性イオンの電子状態と超交換相互作用との定性的関係を示した (Goodenough⁴⁾ もまた同様な結果を示したので, この関係は Goodenough—金森規則と呼ばれている)。その後なされた多くの実験事実をも含め, この $G-K$ 規則は大部分の事実と良い一致を示している。

しかし, 金森³⁾ は $M-X-M$ 角度が 90 度の場合には, 議論を塩化物に限っている。というのは, この場合, 実験事実が陰イオンによって交換相互作用の符号が異なることを示しているからである。例として陰イオンによって八面体的にとり囲まれた $C_r^{3+}(d^3)$ をとる。塩化物 C_rCl_3 の種々の磁気測定⁵⁾ は 90 度 $C_r^{3+}-Cl-C_r^{3+}$ 交換相互作用が正 (強磁性的) であることを示している。一方 C_rCl_3 と同じように層状格子をもつ酸化物 $NaCrO_2$ の漸近キュリー点は $-354^\circ K$ ⁶⁾ である。これは 90 度 $C_r^{3+}-O^{2-}-C_r^{3+}$ 交換相互作用が負 (反強磁性的) であることを示していると考えられる。

このように陰イオンの種類によって交換相互作用の符号が異なることに對

持田 潔

して、金森³⁾は次の二つの説明が可能であることを示した。

陰イオンによって八面体的にとり囲まれた d^3 イオンの場合、陰イオンの p 電子が関係する超交換相互作用は、全体としては正である。一方陰イオンの s 電子の關係するものは負である。塩化物では前者が後者より大きいと考え、全体の超交換相互作用は正であると考ええる。しかし、 p 電子の關係する超交換相互作用と s 電子の關係するそれが全体の超交換相互作用に、いかなる割合で寄与するかということは、その陰イオンが O^{2-} であるか Cl^- であるかによって異なるであろう。だから酸化物では、塩化物とは逆に、 s 電子の關係する負の超交換相互作用が p 電子の關係する正のそれより大きく、全体としての超交換相互作用が負となる可能性がある。このように考えれば、 $NaCrO_2$, $CrCl_3$ の相互作用はそれぞれ負、正と予想でき、事実と一致させることができる。

もうひとつの説明は、いわゆる、直接交換相互作用の役割りである。彼は $M-X-M$ 角度が 90° 度近くの場合には、(磁性イオン) — (磁性イオン) 距離 ($M-M$ 距離と略す) が 90° 度よりはるかに大きい角度の場合に比較して短いので、二つの磁性イオンの波動函数の重なり ($M-M$ 結合をもたらす) がこれらの化合物の性質に反映している可能性があると考えた。この波動函数の重なりに伴って、磁氣的相互作用として、いわゆる直接交換相互作用が生じるであろう。これは、二つの磁性イオンの波動函数の間の關係が非直交ゆえ、磁性イオンの d 電子の軌道状態に縮退がなければ、負の相互作用であると考えられる。また、この相互作用は $M-M$ 距離が短くなるにつれ、波動函数の重なりがますます大きくなるので、 $M-M$ 距離が短くなるにつれ、ますます絶対値の大きな負となる $M-M$ 距離依存性を示すであろう。この直接交換相互作用があるとする立場に立つと、前述の問題は以下のように説明される。酸化物でも塩化物でも八面体的に陰イオンによってとり囲まれた d^3 イオン (Cr^{3+} など) の 90° 度超交換相互作用は正であると考ええる。すなわち、陰イオンが異っても超交換相互作用はそれほど大きな変化を示さないと考えるわけである。しかし $Cr^{3+}-X-Cr^{3+}$ 角度が 90° 度近くの場合にはこの正の超交換相互作用に加えて、負の直接交換相互作用が大きな役割を果たしていると考ええる。酸化物における $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ 距離は塩化物のそれより短い。したが

って酸化物における直接交換相互作用は塩化物のそれより絶対値が大きい。だから正の超交換相互作用と負の直接交換相互作用よりなる全体の交換相互作用が酸化物では、前者の絶対値が後者のそれより小さくて負となり、塩化物ではその逆で正となる可能性がある。このように考えるならば、 CrCl_3 の交換相互作用は正、 NaCrO_2 のそれは負となり、事実を説明しうる。

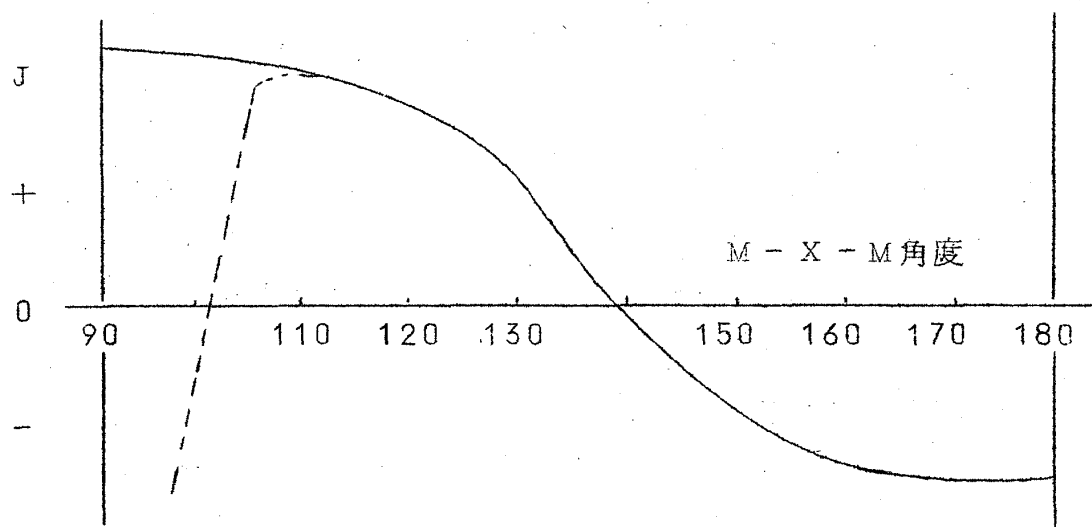
以上議論をすすめてきたことから明らかなように、 $M-X-M$ 角度が90度の場合の交換相互作用は、(陽イオン) - (陰イオン) 結合に伴う超交換相互作用のみで説明されうるかどうかわからない、いいかえれば、(陽イオン) - (陽イオン) 結合に伴う直接交換相互作用も超交換相互作用に加えて大きな役割を果たしているのかどうか、また、その場合には直接交換相互作用の部分を引きさった残りの超交換相互作用はいかなる性質をもつかといった問題が残されている。

この問題を明らかにするうえで、実験的に交換相互作用の $M-X-M$ 角度依存性を明らかにすることは有力な手段である。なぜなら超交換相互作用と直接交換相互作用の理論的に予想される $M-X-M$ 角度依存性は定性的に異なっているからである。

超交換相互作用を $-2J^S S_i \cdot S_j$ としたとき、 $M-X-M$ 角度が θ 度の際の $J^S \equiv J_\theta^S$ は、

$$J_\theta^S = J_{90}^S \sin^2 \theta + J_{180}^S \cos^2 \theta \quad (1)$$

で表現されるだろう。ここで J_{90}^S 、 J_{180}^S はそれぞれ $M-X-M$ 角度が90度、180度の際の J^S である。第1図は J_{90}^S 、 J_{180}^S を適当にとった(1)式の示す図である。図の特徴は、 $\theta = 90$ 及び 180 の際 $dJ^S/d\theta = 0$ ゆえ90度及び180度に θ が近づくとき J^S の変化がゆるやかになることである。一方直接交換相互作用は $M-M$ 距離が短くなる($M-X-M$ 角度が90度に近づく)につれ、ますます絶対値の大きな負の相互作用となる性質をもつ。第1図には点線で直接交換相互作用が90度附近できざしたならば、予想される定性的角度依存性が示されている。



超交換相互作用の角度依存性。実線は $J_{\theta}^S = J_{90}^S \sin^2 \theta + J_{180}^S \cos^2 \theta$ ($J_{90}^S > 0$, $J_{180}^S < 0$ の場合)。点線は90度附近で直接交換相互作用が大きな役割を果たしているならば、予想される90度附近のふるまい。

第 1 図

図から明らかなように、直接交換相互作用の有無によって、交換相互作用の角度依存性は定性的に異なっている。それゆえ、この定性的差異をとおして前述の問題に検討を加えることができる。

実験的に交換相互作用の角度依存性あるいはM-M距離依存性を求めた研究としては、orthoferiteにおける $F_e^{3+}(d^5)$ に対する Treves⁷⁾ らの研究、渡辺⁸⁾ と Havinga⁹⁾ の $M_n^{3+}(d^4)$ の酸化物についてのものがある。Havinga は彼の求めた交換相互作用の $M_n^{3+} - O^{2-} - M_n^{3+}$ 角度依存性が陰イオンに八面体的にとり囲まれた $M_n^{3+}(d^4)$ に適用した G-K 規則によって説明されうることを示した。しかし彼の用いた実験値は180度附近のもののみなので、90度交換相互作用のもつ前述の問題を検討するにはこれだけでは不十分である。また、Treves らは orthoferrite において T_N と $F_e^{3+} - O^{2-} - F_e^{3+}$ 角度 (θ) との関係を明らかにした。しかし彼らは T_N と $\cos \theta$ の関係に注目しており、超交換相互作用の角度依存性を議論するには適当な整理のし方ではないと思われる。

また Cr^{3+} の化合物¹⁰⁾ 及び Mn^{2+} の化合物³⁾ について多くの研究者が、これらの物質の交換相互作用が $\text{M}-\text{M}$ 距離に対し敏感であることを指摘している。彼らはその原因として直接交換相互作用の役割をあげている。しかし、具体的な角度依存性は未だ明らかにされていない。特にこの場合、同一の陰イオンにおける交換相互作用の $\text{M}-\text{M}$ 距離あるいは $\text{M}-\text{X}-\text{M}$ 角度依存性を求めることが必要である。それは陰イオンが異なれば一般に超交換相互作用が異なり、交換相互作用の相異が距離変化または角度変化によるものかどうか判断しえないからである。

この研究では、 $\text{M}-\text{X}-\text{M}$ 角度が90度から180度までの全範囲にわたる交換相互作用の実験事実を集めて、前述の90度交換相互作用の問題の検討が試みられる。その際対象とする化合物として酸化物のみが選ばれる。さらに考察を簡単にするために、対象の磁性イオンとして、陰イオンに八面体的にとり囲まれた $\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3)$, $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$, $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$, $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ の諸イオンを選んだ。これらのイオンは軌道状態に縮退がないので、考察がより簡単である。§2では実験事実がどのように整理されたかがのべられ、§3-§6で、各イオンの相互作用と $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 角度との関係が議論される。§7ではそれまでのまとめとして90度交換相互作用が議論され、§8では諸問題点について議論される。§9では結論が述べられる。

§2. 実験事実の整理

多くの酸化物はふつう何種類かの $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 角度をもった結晶構造を有する。例えば Cr_2O_3 のようなコランダム型結晶では、 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 角度として、~90度(2種類)、~120度、~135度の4種類が存在する。このような場合、それぞれの角度の相互作用を区別してとりだすことは一般には困難である。そこで、この研究では、一種類の $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 角度のみをもつ結晶構造を有する酸化物が考察の対象に選ばれる。

選ばれた酸化物の諸特徴と結晶構造の略図を第1表、第2図に示す。

結晶の型	超交換相互作用の道の数	最近接イオン数	a) 長距離秩序
正常スピネル	12	6	無
$C_s Cl_2 I$	12	6	〃
$C_d I_2$	12	6	〃
$V Cr O_4$	4	2	〃
$Mg U O_4$	4	2	〃
$Zn Sb_2 O_4$	4	2	〃
イルメナイト	6	3	〃
ペロブスカイト	6	6	有

a) M-O-M 角度の相互作用のみでスピンの長距離秩序が存在しうるか。

第1表 結晶の型と特徴

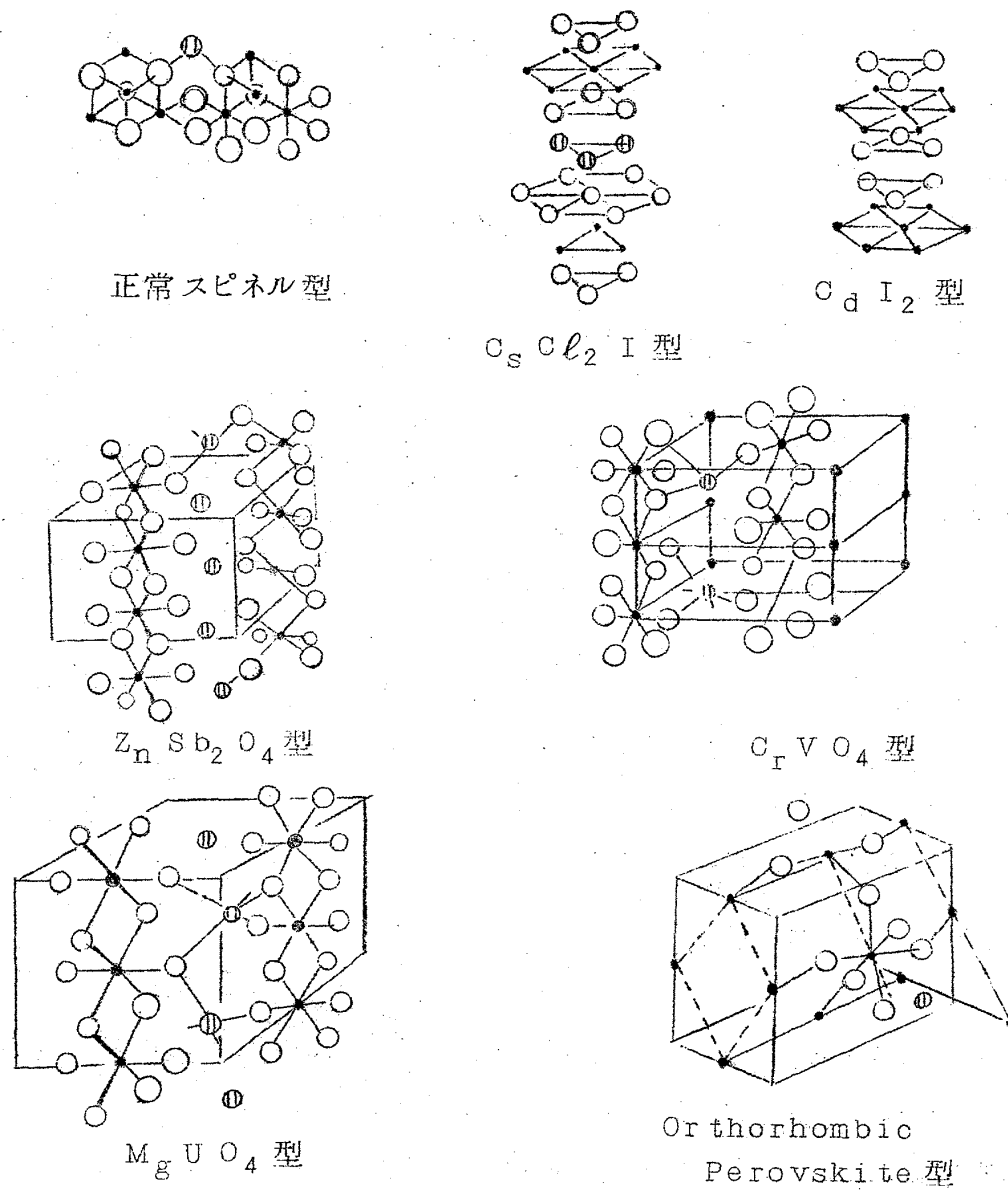
ることが、交換相互作用に大きな影響をおよぼすことが、後に示されるであろう。

② ひとつの磁性イオンに注目したとき、そのまわりにおいて、それと問題の M-O-M 角度の相互作用を行う磁性イオンの数（以後最近接イオン数と呼ぶ）はひとつの磁性イオンがいくつの周囲の磁性イオンと直接交換相互作用を行いうる配置にあるかというその数と一致する。しかし、この数はひとつの磁性イオンがそのまわりの磁性イオンと何本の問題としている M-O-M 角度の超交換相互作用を行いうるかという、その相互作用の道の数とは一致するとはかぎらない。ペロブスカイト型のものではこれが一致している。しかしその他のものでは超交換相互作用の道数は最近接イオン数の2倍である。

③ 次に交換相互作用の尺度に何をつかうかという点での相異について述べよう。選ばれたペロブスカイト型のものでは問題としている磁性イオンのスピン配列の型は、となりあうスピンが全て反強磁性的となる G 型¹¹⁾ であ

ここでペロブスカイト型の結晶構造をもつものと、それ以外の結晶構造をもつ他の全てのものとの間にはいくつもの明白な相異点があることに気づく。以下にそれらを列記しよう。

① 問題としている M-O-M 角度は、ペロブスカイト型のものでは約 150 度、その他のものでは約 90 度である。もちろん、具体的な各々の酸化物の角度は約 90 度（または約 150 度）であるけれどもそれぞれ少しづつ異っている



第2図 結晶構造

- 磁性イオン
- ⊙ 反磁性イオン
- 酸素イオン

る。だからネール点（以後 T_N と略す）はこれらの酸化物の交換相互作用の尺度として適当である。しかし、その他のものは全て、問題としている $M-O-M$ 角度の相互作用のみではスピンは長距離秩序に達しないと考えられる。正常スピネル型のものでは磁性イオンは全て B 位置にあり、スピネルのいわゆる B 格子を形成する。スピネルの B 格子において、 $B-B$ 相互作用（これが問題の $M-O-M$ 角度の交換相互作用である）のみではスピンが長距離秩序に達しえないことが Anderson¹²⁾ によって示された。また $CsCl_2$ I 型、 CdI_2 、イルメナイト型の酸化物では M イオンは問題の $M-O-M$ 角度の相互作用のみを考えると二次元格子を構成し、また、残りの $VCrO_4$ 、 $MgUO_4$ 、 $ZnSb_2O_4$ の各型のものでは一次元の鎖を形成し、この相互作用のみでは、共にスピンは長距離秩序に達しないと考えられている。だから、これらのものでは T_N を尺度に使えない。それゆえ漸近キュリー点 (θ と略す) を問題の $M-O-M$ 角度の相互作用の尺度に使用する。ただし N_i^{2+} の θ は 300 °K 附近のモル磁化率 (χ_m と略す) の測定値を使い、結晶場の理論に基いて、次の補正を行って求めた。

$$\chi_m = \frac{C(1 - \frac{2\lambda}{10D_q})}{T - \theta} + \frac{4N\mu_B^2}{10D_q} \quad (2)$$

ここで C はスピン量子数が 1 のときのキュリー一定数の理論値、 μ_B はボーア磁子数、 N はアボガドロ数である。 D_g 、 λ の値としては、 MgO 中での N_i^{2+} の測定値、 $D_g = 860 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda = -245 \text{ cm}^{-1}$ を使った。

次に T_N 、 θ 、格子定数などの測定値を各イオン別に表 2 に示そう。格子定数は室温測定。表 2 における θ' の項は、相互の比較の便利のために、超交換相互作用の道の数を 6 本に換算した漸近キュリー点である。ただし、漸近キュリー点は超交換相互作用の道の数及び最近接イオン数に比例するものと仮定している。このようにしておくと、 θ' 、 T_N は共に 6 本の超交換相互作用の道の数を含む。しかし、最近接イオン数は T_N に対しては 6、 θ' に対しては 3 となる（前述）。

また、選ばれたペロブスカイト型のはオルソロンビクに歪んでおり、

90度交換相互作用

	結晶の 型	C_r-C_r (Å)	C_r-O (Å)	a) C_r-O-C_r 角度(度)	b) θ' °K	c) C_m	引 用 文 献
$LiCrO_2$	$CSCl_2I$	2.88	1.98	92.8	-289		①
$NaCrO_2$	〃	2.96		96.1	-177		①
$HCrO_3$	〃	2.976	1.98	96.8	-138		④ ⑤
$CuCrO_2$	〃	2.975	1.96	96.7	-89		⑥
D_2CrO_2	〃	2.983	1.98	97.1	-107		④ ⑤
$ZnCr_2O_4$	スピネル	2.94	1.99	95.5	-196		②
$MgCr_2O_4$	〃	2.95	2.00	95.4	-175		② ③
$CdCr_2O_4$	〃	3.04	1.99	99.9	-42		②
		以下平 均 値	以下平 均 値		T_N °K	引 用 文 献	
$LaCrO_3$	ペロブス カイト	3.885		154.9	282	⑦ ⑧	
Ce 〃	〃	3.870		153.0	257	〃	
Pr 〃	〃	3.861		151.9	239	〃	
Nd 〃	〃	3.853	1.98	150.8	224	〃 ②③	
Sm 〃	〃	3.838		149.3	192	〃	
Eu 〃	〃	3.829		148.3	181	〃	
Gd 〃	〃	3.821		147.5	170	〃	
Dy 〃	〃	3.801		145.7	146	〃	
Ho 〃	〃	3.794	2.00	144.8	141	〃 ③④	
Er 〃	〃	3.785	1.97	144.0	133	〃 ②③	
Tm 〃	〃	3.777		143.2	124	〃	
Yb 〃	〃	3.773		142.9	118	〃	
Lu 〃	〃	3.762		141.9	112	〃	
Y 〃	〃	3.795		144.9	141	〃	

a) $C_r-O=1.99\text{Å}$ にとって計算b) 測定される漸近キュリー点は $CSCl_2I$, スピネル型の場合は $2\theta'$ 。 θ' は超交換相互作用の道の数を6に換算した漸近キュリー点。c) キュリー定数。 spinonly 値は $C_m=3.75$ (ーモルに $2C_r^{3+}$)

第 2 表 A

	結晶の型	M_n-M_n (Å)	平均 M_n-O (Å)	a) M_n-O-M_n 角度(度)	b) θ , °K	c) P_{eff}	引用 文献
M_nGeO_3	イルメナイト	2.98		85.7	-310	6.02	⑨
M_nTiO_3	〃	3.04	2.18	87.9	-210	5.80	⑩
$M_n(OH)_2$	CdI_2	3.34		99.4	-25	6.02	⑪
M_nSO_4	$CrVO_4$	3.42	2.20	102.7	-36	5.88	⑫ ⑬
M_nUO_4	$MgUO_4$	3.49	2.17	105.7	-12	5.91	⑭ ⑮
M_nO	$NaCl$	3.14	d) 2.217	91.6	f) -122		⑯
					T_N		
M_nO	$NaCl$	4.43	d) 2.217	180	f) 122		⑰

a) $M_n-O = 2.19 \text{ Å}$ として計算

b) 超交換相互作用の道の数を6本に換算した漸近キュリー点

c) Spin only 値は $P_{eff} = 5.92$

d) 平均にあらず

e) M_nTiO_3 の M_n 位置パラメータ (u) を使用

f) θ , T_N より分子場近似で求めたもの

第 2 表 B

正確には、2種類のM-M距離（またはM-O-M角度）が存在している。しかし、この2種類の距離 $\overline{M-M_1}$ $\overline{M-M_2}$ には大きな差がない $\{ (\overline{M-M_1} - \overline{M-M_2}) / (\overline{M-M_1}) = \sim 0.005 \}$ ので、この2種類の距離の平均した値をM-M距離に使用する。

表2のM-O-M角度は以下のようにして求められた。イオンの結晶（酸化物はそのようなものと考えられている）の場合、結晶構造が異っていても同一の陽イオン、陰イオンをとりだせば、その（陽イオン）-（陰イオン）距離はほぼ一定であると考えられている。¹⁵⁾ 実際、第2表をみると $Cr^{3+}-O^{2-}$ 距離の測定値は $1.99 \pm 0.01 \text{ Å}$ の範囲におさまるし、また $Mn^{2+}-O^{2-}$ 距離も、平均距離は $2.19 \pm 0.02 \text{ Å}$ であり、このことを支持している。また、

	結晶の 型	Fe-Fe (Å)	Fe-O (Å)	a) Fe-O-Fe 角度(度)	b) θ' °K	引 用 文 献	c) P _{eff}
ZnFe ₂ O ₄	スピネル	2.975		95.5	-20	(17)	
CdFe ₂ O ₄	〃	3.07		99.6		(19)	
α -NaFeO ₂	CsCl ₂ I	3.02		97.4	0	(20)	
CuFeO ₂	〃	3.03	1.99	97.8	-55	(20)	5.92
AgFeO ₂	〃	3.04		98.3	-47	(20)	
		以下 平均値	以下 平均値		T _N °K		
LaFeO ₃	ペロブス カイト	3.932	2.00	156.0	743	(28) (3)	
Pr 〃	〃	3.912		153.4	711	〃	
Nd 〃	〃	3.896		151.5	688	〃	
Sm 〃	〃	3.875		149.1	675	〃	
Eu 〃	〃	3.870		148.6	666	〃	
Gd 〃	〃	3.863	2.01	147.9	670	〃	
Tb 〃	〃	3.849	2.02	146.5	651	〃	
Dy 〃	〃	3.841		145.7	648	〃	
Ho 〃	〃	3.830		144.6	647	〃	
Er 〃	〃	3.823	1.99	144.0	643	〃 (2)	
Tm 〃	〃	3.817	2.005	143.4	630	〃 (3)	
Yb 〃	〃	3.806		142.4	634	〃	
Lu 〃	〃	3.798		141.7	625	〃	
Y 〃	〃	3.832	2.01	144.8	645	〃	

a) Fe-O = 2.01 Å として計算

b) 超交換相互作用の道の数を6に換算した漸近キュリー点

c) spin only 値 P_{eff} = 5.92

第 2 表 c

	結晶の 型	N_i-H_i ($\text{\AA}$)	H_i-O ($\text{\AA}$)	$\chi_m \cdot 10^3$ emu (300°K)	θ' °K	N_i-O-N_i 角度(度) b)	引 用 文 献
$S_iNi_2O_4$	スピネル	2.84		5.67	+ 36	86.1	②①
$GeNi_2O_4$	"	2.91		4.54	+ 7	88.8	②②
$Ni(OH)_2$	CdI_2	3.12		4.72	+ 12	97.2	②③
$NiSO_4$	$CrVO_4$	3.17		4.79	+ 29	99.3	②④
					T_N °K		
NiO	$NaCl$	4.17	2.084		520 ^{a)}	180	③④ ⑤

a) T_N が 180 度の相互作用の値に相当する

b) $N_i-O=2.08 \text{\AA}$ として計算

第 2 表 D

Coppes¹⁶⁾ も $RFeO_3$ ($R^{3+}=Y^{3+}$, 希土類元素の三価) において FeO_3 ($R^{3+}=Y^{3+}$, 希土類元素の三価) において $Fe^{3+}-O^{2-}$ の平均距離は R^{3+} イオンのいかにかわらず, $2.01 \text{\AA}$ という一定の値を示すであろうことを指摘している。そこで, $M-O$ 距離を, $Cr^{3+}-O^{2-}=1.99 \text{\AA}$, $Mn^{2+}-O^{2-}=2.19 \text{\AA}$, $Fe^{3+}-O^{2-}=2.01 \text{\AA}$, $Ni^{2+}-O^{2-}=2.08 \text{\AA}$ と仮定する。 $Ni^{2+}-O^{2-}$ 距離は NiO の測定値よりとったものである。この $M-O$ 距離と $M-M$ 距離の測定値を使って, 第2表における $M-O-M$ 角度は求められた。

次に, 各イオン別の議論の前に, その前提とされるいくつかの仮定について述べよう。

- ① 分子場近似で T_N 及び θ' をとりあつかう。
- ② 酸素を二つ以上経由する交換相互作用を小さいものとみなし, 無視する。
- ③ 各々の酸化物における T_N または θ' の相異を $M-O-M$ 角度 (または $M-M$ 距離) の相異によるものとみなす。

以上の近似のもとでは,

$$\theta' = a (6J^S + 3J^d)$$

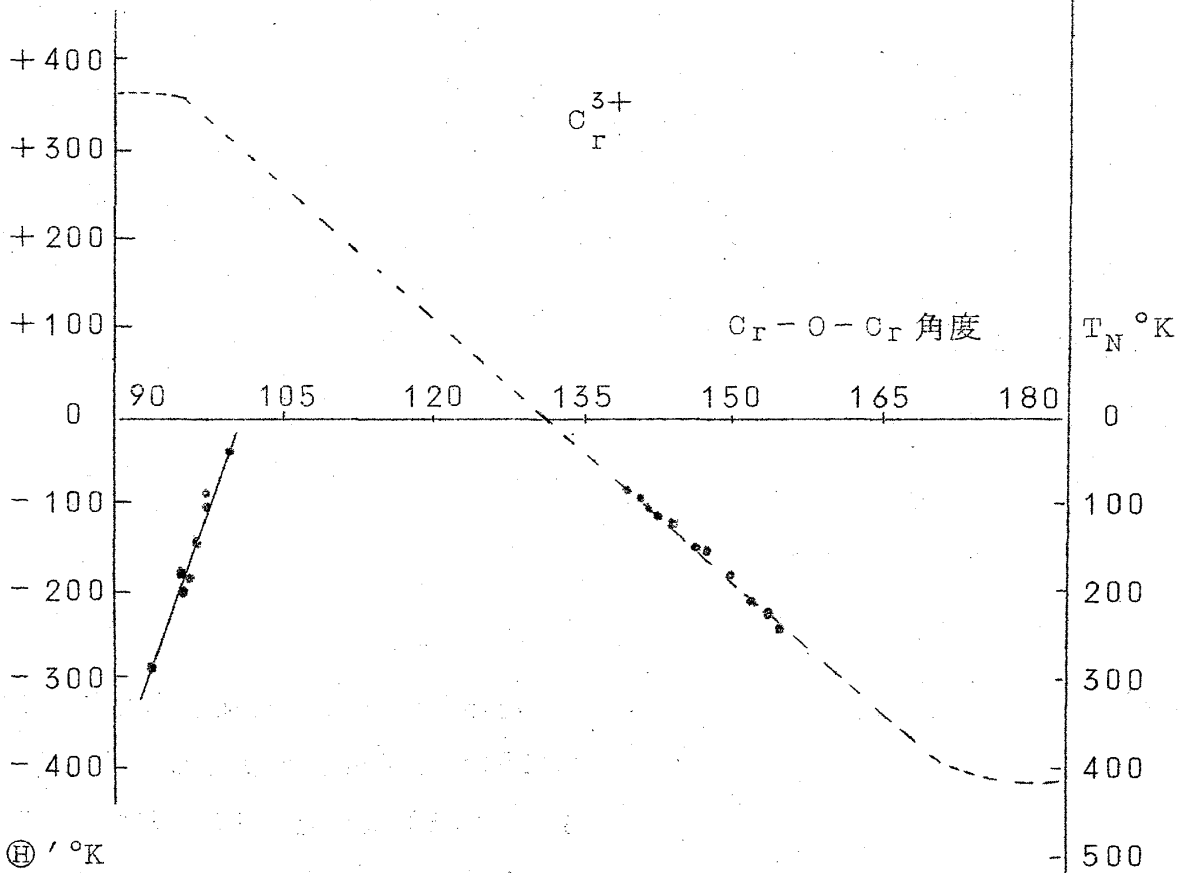
$$T_N = a (6J^S + 6J^d) \quad (3)$$

$$a = 2S(S+1) / 3K$$

となる。ここで J^S , J^d はそれぞれ超交換相互作用, 直接交換相互作用の係数である。Kはボルツマン定数, Sはスピン量子数である。

次に各イオン別に議論を行う。

§ 3. $C_r^{3+}(d^3)$ の場合



交換相互作用と角度の関係, C_r^{3+}

第 3 図 A

$$\text{点線 } 6aJ_{\theta}^S = 6aJ_{90}^S \sin^2 \theta + 6aJ_{180}^S \cos^2 \theta$$

$$(\quad 6aJ_{90}^S = +380^{\circ}\text{K}, \quad 6aJ_{180}^S = -420^{\circ}\text{K})$$

C_R^{3+} の酸化物の T_N 及び θ' と $C_R - O - C_R$ 角度との関係を示す第3図 A において, 90度附近の点は全て θ' をのせたものであり, 150度附近のものは全て T_N をのせたものである。図をみてすぐ気づくことは θ' 及び T_N と $C_R - O - C_R$ 角度との間に一定の相関があることである。だから, 結晶構造はわかっているが, 未だ磁氣的測定がなされていない, いくつかの C_R^{3+} の酸化物の θ 及び T_N を予想することが可能である。この予想を第3表に示す。

	結晶の型	M-M (Å)	漸近キュリー 点の予想	引用文献
AgC_R	$C_S Cl_2 I$	2.94	- 380 °K	(25)
$C_R V O_4$	$C_R V O_4$	2.99	- 70	(26)
$M_n Sb_2 O_4$	$Z_n Sb_2 O_4$	2.99	- 210	(27)
$Ni Sb_2 O_4$	〃	2.955	+ 15*	(27)
$Ni As_2 O_4$	〃	2.81	+ 15*	(27)
$Ni C_R O_4$	$C_R V O_4$	3.06	+ 15*	(26)

* 第2式で補正した漸近キュリー点

第3表 漸近キュリー点の予想

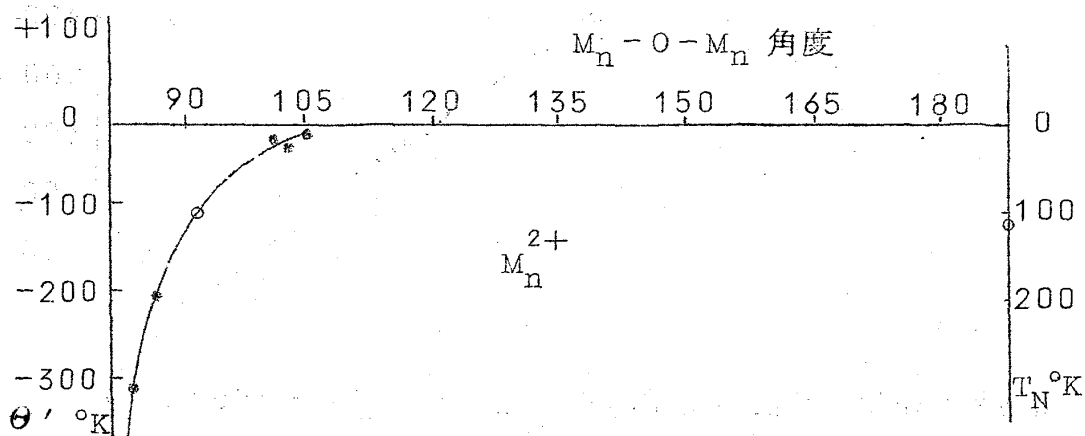
この一定の相関はどのように説明されるだろうか。まず超交換相互作用の $C_R - O - C_R$ 角度の変化によるものとして図が説明可能か検討してみよう。この場合には $\theta' = a \delta J^S$, $T_N = a \delta J^S$ {(3)式} となり, 図は J^S の角度依存性を示しているはずである。ところが図の特徴は90度と180度の間において極値をもつことを予想させる。この特徴は理論的に予想される J^S の角度依存性(第1式, 第1図)からは説明することのできないものである。というのは(1)式(第1図)の特徴は J_{90}^S , J_{180}^S をどのように選んでも J^S は角度に対し単調な変化を示すことにあるからである。この不一致は何かいわゆる超交換相互作用以外の交換相互作用の存在を示している

ものと思われる。

次に直接交換相互作用が存在すると仮定したらどうであろうか。90度附近になってはじめて J^d がききだすと考えれば、うまく第3図A全体の説明が可能である。この場合150度附近では $J^d=0$ と考えるから、図の150度附近の T_N の角度依存性は、 $a_6 J^S$ のそれとして説明されるはずである。実際 $a_6 J_{90}^S = +380^\circ\text{K}$, $a_6 J_{180}^S = -420^\circ\text{K}$ にとると(1)式によって図の150度附近の点をのせることができる(第3図Aの点線)。90度附近では J^d が存在すると考えると、 $\theta' = a_6 J^S + a_3 J^d$ となる。ここで第1項は今述べたように90度附近では正であると予想される(図の90度附近の点線参照)。第2項は負であり、90度に近づく($C_r - C_r$ 距離が短くなる)ほど絶対値が大きくなると考えられる。だから90度附近においては第2項が第1項にうちかつとすれば、図の90度附近の θ' のふるまいはうまく説明することができる。

ここで J_{90}^S が正(強磁性的)であると予想されることは興味あることである。それは $C_r^{3+}(d^3)$ に対する塩化物のG-K規則と一致しているからである。最近 Bongers らは $C_r^{3+} - O^{2-} - C_r^{3+}$ 角度が約125度である Pyrochlore 構造をもつ C_r^{3+} を含む酸化物で強磁性が出現することを発見したが、この点で興味あることである。

§ 4. $M_n^{2+}(d^5)$ の場合



交換相互作用と角度の関係, M_n^{2+} (白丸は MnO より求めたもの)

第 3 図 B

持田 潔

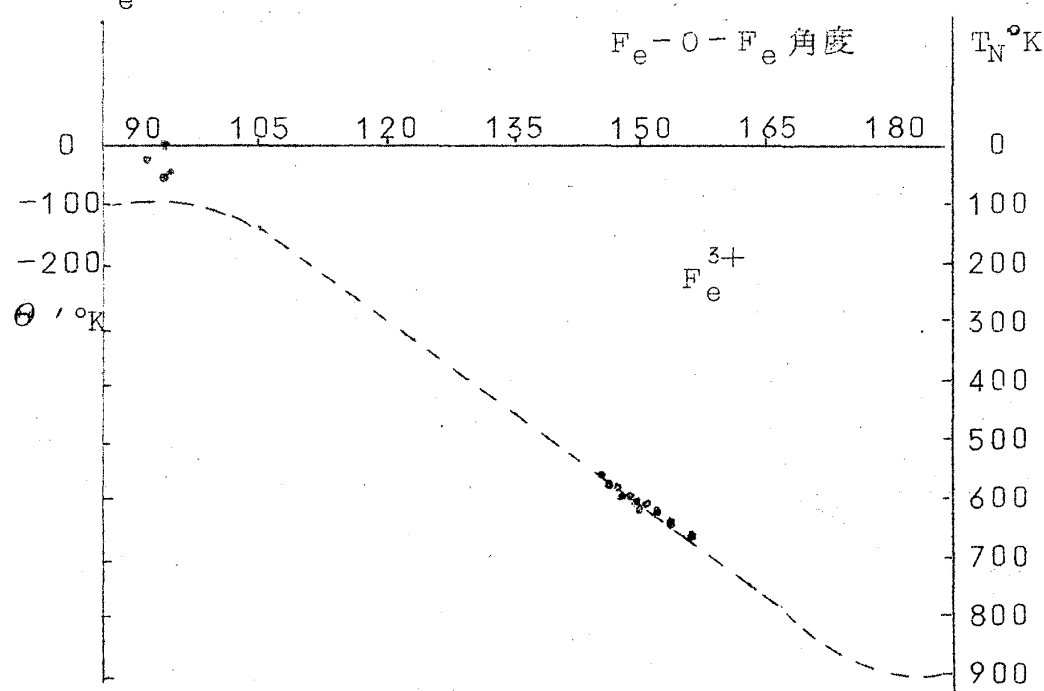
第3図Bにおいても、90度附近において、 θ' と $M_n - O - M_n$ 角度との間に一定の相関がみられ、未だ磁氣的測定がされていない酸化物の θ の予測が可能である(第3表)。

M_n^{2+} の場合も、90度附近の θ' の角度依存性と $M_n - O$ より求めた180度の値¹⁸⁾から、中間角度において相互作用は極値をもつことが予想され、 J^S の角度依存性として説明することは困難である。

この場合にも θ' の90度附近の角度依存性は、直接交換相互作用が90度附近で大きな役割を果していると考えらるならば、うまく説明することができる。

また、100度附近において、 θ' は角度に対してほとんど変化を示していないので、このあたりでは $a_6 J^d \simeq 0^\circ K$ と予想される。そのうえ $\theta' \simeq 0$ なので、 $a_6 J_{90}^S \simeq 0^\circ K$ であると予想することができる。

§ 5. $Fe^{3+}(d^5)$ の場合



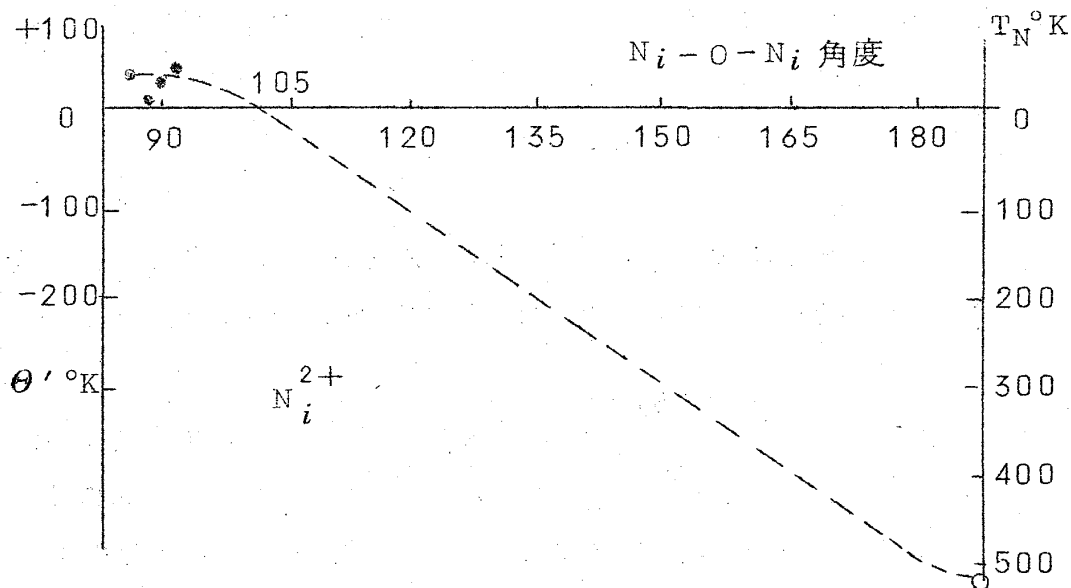
交換相互作用と角度の関係、 Fe^{3+} 点線 $6aJ_\theta^S = -100 \sin^2 \theta - 900 \cos^2 \theta$

第 3 図 C

第3図Cにおいても、150度附近においては、 T_N と $F_e - O - F_e$ 角度との間に一定の相関がみられる。しかし、90度附近においては、点がばらつき、 θ' と角度との間にはっきりした関係がみられない。それでも直接交換相互作用が大きな役割を果していれば現れるはずの90度に近づくと θ' が負の大きな値になるという性質を F_e^{3+} の場合には、持っていないということは云えそうである。

そこで、第3図Cの全体が超交換相互作用の角度依存性として説明されるかどうか検討してみよう。(1)式において、 $a_6 J_{90}^S = -100^\circ K$, $a_6 J_{180}^S = -900^\circ K$ とすると図3Cの150度附近の T_N のふるまいは(1)式の角度依存性に合せることができる(第3図Cの点線)。しかも、この理論曲線の90度附近の値と図の90度附近の θ' の値との間には大きな差がみられない。だから、第3図Cの T_N , θ' の角度依存性は、超交換相互作用のそれとして理解してよいと思われる。

§ 6. $N_i^{2+}(d^8)$ の場合

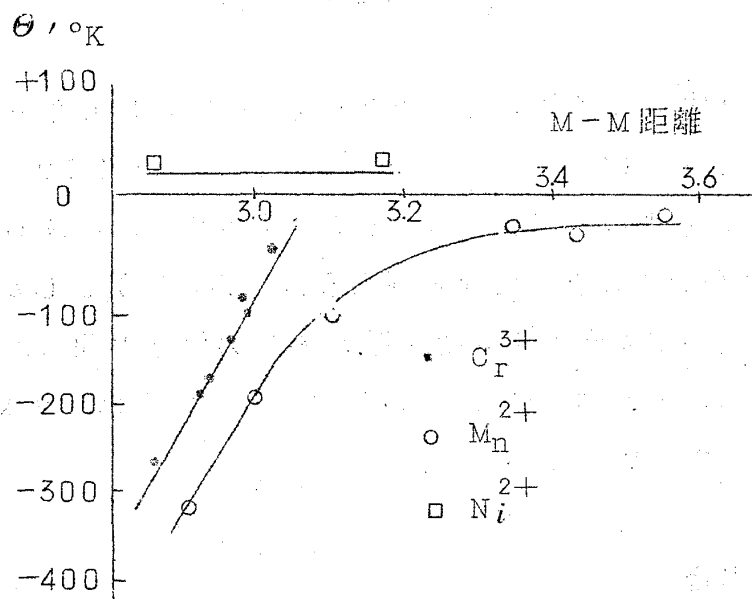


交換相互作用と角度の関係、 N_i^{2+} 180度の値(白丸)は NiO のもの。

点線 $6aJ_\theta^S = +25\sin^2\theta - 525\cos^2\theta$

第 3 図 D

第3図Dにおいて、特徴的なことは、 C_r^{3+} , M_n^{2+} とは異なって90度附近において θ' は急激な角度依存性を N_i^{2+} の場合には示さないことである。これをもっとはっきりみるために第4図に C_r^{3+} , M_n^{2+} , N_i^{2+} の90度附近における θ' のM-M距離依存性が示される。



交換相互作用とM-M距離との関係 (M-O-M角度が90度の附近)

第 4 図

N_i^{2+} の場合にも90度附近において、 θ' がほとんど変化を示さないことを使って、未だ θ の測定されていない酸化物に対する θ の予測が可能である (第3表)。

N_i^{2+} より求めた180度の値¹⁸⁾と90度附近の θ' の角度依存性の全体は、 $a_6 J_{90}^S = +25^\circ K$, $a_6 J_{180}^S = -525^\circ K$ ととった(1)式によってうまく合せることができる。ここで90度附近で θ' がほとんど変化を示さないことは、超交換相互作用の角度依存性の特徴と一致している (第3図Dの点線)。

§ 7. 90度交換相互作用

以上の各イオンについての検討の結果、§1で述べた90度交換相互作用

についての問題点 ① 直接交換相互作用の有無 ② 90度超交換相互作用の性質はいかなるものか、に対して、次のような答えを与えることができる。

①の問題について。 θ' , T_N の角度依存性は、 C_r^{3+} , M_n^{2+} では直接交換相互作用が90度附近で大きな役割を果しており、 N_i^{2+} , F_e^{3+} ではそうでないと考ええると、うまく説明することができる。 C_r^{3+} , M_n^{2+} には直接交換相互作用が存在し、 N_i^{2+} には存在しないということは、直接交換相互作用の性質から予想できることである。というのは、 $M-O-M$ 角度が90度の場合、波動関数の空間分布の性質を考えると、直接交換相互作用に寄与する軌道は $d\epsilon$ 軌道であると考えられる。しかし直接交換相互作用が起こるためには、 $d\epsilon$ 軌道に空軌道がなければならない。それゆえ、 $d\epsilon$ 軌道に空軌道のある酸素イオンに八面体的にとり囲まれた $C_r^{3+}(d^3)$, $M_n^{2+}(d^5)$ には直接交換相互作用が存在し、 $d\epsilon$ 軌道に空軌道のない $N_i^{2+}(d^8)$ には存在しないと予想できる。それではなぜ、 $M_n^{2+}(d^5)$ と同じ電子状態をもつ $F_e^{3+}(d^5)$ において、直接交換相互作用が存在しないように見えるのか。それは以下のように説明することができる。

直接交換相互作用は、磁性イオンの波動関数の重なりが大きいものほど大きいと考えられる。今磁性イオン (M) が陰イオン (X) をはさんで $M-X-M$ 角度が90度に配列しているときを考えよう。イオン半径を波動関数の広がり の程度を表現していると考えれば、同一の陰イオン (この場合には O^{2-}) に対しては、同じ電子状態をもつ二つの磁性イオンにおいては、イオン半径の大きいものほど、波動関数の重なりは大きいと予想される。 M_n^{2+} のイオン半径は F_e^{3+} のそれより大きい。だから M_n^{2+} の方が F_e^{3+} より直接交換相互作用の働きが大きいと予想される。それゆえ F_e^{3+} では90度附近において直接交換相互作用が存在しないように見えるのは、まだ充分 $F_e^{3+} - F_e^{3+}$ 距離が短くないためと考えられる。これと類似のことは、 $C_r^{3+}(d^3)$, $V^{2+}(d^3)$ の塩化物においても生じている。 C_r , Cl_3 における90度交換相互作用は前述したように理論的にも実験的にも正 (強磁性的) である。ところが VCl_2 の漸近キュリー点は $-565^\circ K$ ⁵⁾ であって、90度交換相互作用が負であると考えられる。この差は V^{2+} のイオン半径が C_r^{3+} のそれより大きいからであると考えられる。すなわち、 V^{2+} 間の波動関数の重なりが

C_r^{3+} 間のそれより大きいので、 $VO\ell_2$ においてのほうが直接交換相互作用（負）の働きが大きくて、 $VO\ell_2$ の 90° 度交換相互作用が負（反強磁性的）になっていると考えられる。このような考え方によって、 V^{2+} の酸化物の 90° 度交換相互作用はその符号が負であり、しかも、その絶対値も非常に大きいと予測することができる。それは、 V^{2+} よりイオン半径の小さい C_r^{3+} の酸化物において、 90° 度交換相互作用の内容として直接交換相互作用が大きな役割を果しているからである。最近 Huang¹⁹⁾ は計算によって、 V^{2+} の酸化物の 90° 度交換相互作用の符号が正であることを示した。これは上記の予測と一致しない。

②の問題について。 θ' と T_N の角度依存性は C_r^{3+} , M_n^{2+} , Fe^{3+} , N_i^{2+} の 90° 度超交換相互作用 ($6aJ_{90}^S$) をそれぞれ、 $+380^\circ K$, $\sim 0^\circ K$, $-1000^\circ K$, $+250^\circ K$ にとるならば説明することができた。一方塩化物に対する G-K 規則は $C_r^{3+}(d^3)$, $N_i^{2+}(d^8)$ においては正（強磁性的）であり、 M_n^{2+} , $Fe^{3+}(d^5)$ では不確定という結果であった。

	$12J_{90}^S S(S+1)/3k$	塩化物に対する G-K 規則
$C_r^{3+}(d^3)$	$\sim +400^\circ K$	+
$M_n^{2+}(d^5)$	$\sim 0^\circ K$	?
$Fe^{3+}(d^5)$	$\sim -1000^\circ K$	
$N_i^{2+}(d^8)$	$\sim +20^\circ K$	+

第4表 結果と G-K 規則との比較

したがって、我々の酸化物に対する 90° 度超交換相互作用の値は塩化物に対する G-K 規則と矛盾していない。それゆえ、この結果は 90° 度超交換相互作用が、 180° 度超交換相互作用がそうであったように、陰イオンの相異によってはその符号を変えるほどの大きな変化を示すことはないであろうことを予測させる。

§ 8. 議 論

今までの議論の中にはいくつかの検討されるべき問題点がある。

第一の問題点は、漸近キュリー点 (θ) を J の尺度につかってきたことである。ふつう θ から分子場近似で J を求めるのはかなり信頼のおけない方法と²⁰⁾考えられている。しかし、対象としてきた C_r^{3+} , M_n^{2+} , Fe^{3+} の酸化物のキュリー定数は、各イオンの磁気モーメントがスピンだけによってきまっているとした理論値と良い一致を示しており (第2表), また、キュリー・ワイス則よりずれる N_i^{2+} にはその補正が行われている。これらのことから、少くとも θ の間に大きな差があれば、 J の間にも同じ傾向の差があるという程度の信頼度はあるであろう。今までの議論における主な結果 (§ 7) は θ がこの程度の信頼度だとしても変化しない。しかし、 C_r^{3+} における θ と角度との関係がかなり良い規則性を示している事実は我々が選んだ化合物では、 θ はもっと信頼性があることを示しているように思われる。それにしても、他の手段 (例えば常磁性状態での中性子非弾性散乱) で J が測定されることが望まれる。

次に、酸素を二つ以上へだてた交換相互作用を無視してきたことについて検討しよう。この種の交換相互作用の性質は、陰イオンをひとつへだてる交換相互作用のそれより、現在までのところ、さらに不明なところが多い。それでも、少くとも酸化物の場合には、今までに知られている範囲では、この相互作用の値は大きい (この研究で問題となる値に対し) ものではない。^{21) 22)} この相互作用はまた、種々の要素によって規定されていると考えられるので、異なった結晶構造、異なった反磁性イオンをもつ多くの酸化物をあつかったこの研究の図 (第3図, 第4図) にはこの相互作用の影響は θ' と角度との関係の規則性からのずれ (ばらつき) として反映しているであろう。図4からこのばらつきの値は約 $\pm 20^\circ K$ (θ' に対し) である。この値は知られているこの種の相互作用の値²¹⁾と同程度である。

さらに、今まで θ' , T_N と $M-O-M$ 角度の関係だけを議論してきたことについて検討を加えよう。実際の結晶では $M-O-M$ 角度とともに $M-O$ 距離にも変化がある。今までこの影響は無視されてきた。しかし § 2 で述べられたように平均 $M-O$ 距離はどの結晶でも同じであると考えられるので、

この影響は、この研究では無視してよいと思われる。しかし、 $C_r V O_4$, $Zn Sb_2 O_4$, $Mg U O_4$ の各型の酸化物では磁性イオンの周囲の6つの酸素イオンの全てが超交換相互作用に使われないので、特定のM-O距離をもつ酸素イオンのみが使われている。これらの物質ではこの影響が考慮される必要がある。その他、酸素イオンのおかれている場のゆがみなどもまた、 θ , T_N に影響を与えているものと考えられる。これらの問題は今後に残された課題である。

最後に、この研究では超交換相互作用と直接交換相互作用が一応別個のものとして議論されてきた。しかしこれは正しいだろうか。例えば次のような事実が知られている。ほぼ同一のM-M距離をもつ $\alpha-MnS$ と $MnOCl_2$ において、後者では直接交換相互作用はほとんど役割を果していないと考えられるが、一方 $\alpha-MnS$ では直接交換相互作用の役割は大きいと考えられる。このことはいわゆる直接交換相互作用が、陰イオンの性質に依存すること、すなわちM-X結合（超交換相互作用をもたらす）に影響されることを示していると考えられる。それゆえ、この研究では、酸化物のみをとりあつてきたために、直接交換相互作用のこの側面が背後にかくれていると考えるべきであろう。

§ 9. 結 論

(1) M-O-M角度をひとつしかもたない結晶構造をもった C_r^{3+} , M_n^{2+} , Fe^{3+} , N_i^{2+} の酸化物において、ネール点(T_N)、漸近キュリー点(θ')とM-O-M角度（またはM-M距離）との間に一定の関係が存在する（第3図、第4図）。

(2) この一定の関係は、分子場近似と酸素を二つ以上へだてる交換相互作用を無視する近似の下で、①d ϵ 軌道に空軌道をもつ C_r^{3+} , M_n^{2+} では90度附近では直接交換相互作用が大きな役割を果しており、②直接交換相互作用をぬきさった90度超交換相互作用が塩化物に対するG-K規則と矛盾せず、 $a_6 J_{90}^S(C_r^{3+}) = +380^\circ K$ （強磁性的）、 $a_6 J_{90}^S(M_n^{2+}) = \sim 0^\circ K$, $a_6 J_{90}^S(Fe^{3+}) = -100^\circ K$ （反強磁性的）、 $a_6 J_{90}^S(N_i^{2+}) = +25^\circ K$ とすれば説明できる。

おわりに、研究の発展の方向に対し有益な示唆と援助を与えてくださった宮原先生、種々の御指導をいただいた宮台先生及び有益な討論をしていただいた研究室の方々に感謝します。

註

- 1) H.A.Kramers Physica 1 182 (1934)
- 2) P.W.Anderson Phys. Rev. 79 350 (1950)
- 3) J.Kanamori J.Phys. Chem. Solids 10 87 (1959)
- 4) J.B.Goodenough Phys. Rev. 100 564 (1955)
- 5) C.Starr 他 Phys. Rev. 58 977 (1940)
- 6) P.F.Bongers Dissertation University of Leiden 1957
- 7) D.Treves 他 Phys. Lett. 18 216 (1965)
- 8) H.Watanabe J.Phys. Soc. Japan 16 433 (1961)
- 9) E.E.Havinga Philips Res. Repts, 21 432 (1966)
- 10) W.Rudorff, K.Stegemann, Z.anorg. allg. Chem. 251 376 (1943)
- 11) W.C. Koehler, E.O.Wollan Phys. Chem. Solids 2 100 (1957)
- 12) P.W. Anderson, Phys. Rev. 102 1008 (1956)
- 13) J.S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions (1961)
- 14) W.LoW, Phys. Rev. 109 247 (1958)
- 15) L.Pauling, Natur of Chemical Bond (1938)
- 16) P.Coppens, M.Eibschutz, Acta Cryst. 19 524 (1965)
- 17) P.F.Bongers, E.R.Van. Meurs, J.Appl. Phys. 38 944

(1967)

- 18) スピンの配列の型が f c c 格子の第 2 種であることを考慮して, 分子場近似で T_N , θ より求めたもの。
- 19) N.L.Huang Phys. Rev. 157 378 (1967)
- 20) J.S.Smart Magnetism III
- 21) G.Blasse Proceedings. Int. Conf. Magnetism (Nottingham) p350 (1964)
- 22) C_0^{3+} (low spin state) など特殊なイオンを経由するこの種の相互作用は比較的大きいことが知られている。W.L.Roth J. Phys. Chem. Solids 25 1 (1964)

表における引用文献

- (1) 註 6)
- (2) P.K.Baltzer 他 phys. Rev. 151 367 (1966)
- (3) G.Blasse 他 Philips Res. Repts 18 393 (1963)
- (4) R.G.Meisenheimer, J.D.Swalen Phys. Rev. 123 831 (1961)
- (5) C.Walter 他 Acta Cryst 16 1209 (1963)
- (6) C.Delorme Acta Cryst 9 200 (1956)
- (7) S.Quézel-Ambrunaz, J.Mareschal Bull. Soc. Frans. Mineral Crist. 86 204 (1963)
- (8) E.F.Bertaut 他 J. Appl. phys. 37 1038 (1966)
- (9) A.Sawaoka J. Phys. Soc. Japan 19 1750 (1964)
- (10) G.Shirane 他 J. Phys. Soc. Japan 14 1352 (1959)
- (11) A.Simon 他 Z. Anorg. Allgem. Chem. 232 382 (1937)
- (12) W.G.D_E Haas 他 Physica 7 57 (1940)
- (13) G.Will Acta Cryst. 19 854 (1965)
- (14) E.F.Bertaut 他 J. De. Phys. 23 (1962) 477

- (15) M.Bacmann, E.F.Bertaut J.De. Phys 27 (1966) 726
- (16) N.C.Tombs, H.P.Rooksby Nature Lond. 165 442 (1950)
- (17) A.Arrott, J.E.Goldman Phys. Rev. 98 1201 (1955)
- (18) F.C.Romeijn Philips. Res. Repts 8 321 (1953)
- (19) T.Okada 私信
- (20) S.Akimoto 他 私信
- (21) E.F.Bertaut 他 J.De. Phys. 25 516 (1964)
- (22) T.Takada 他 J.Phys. Soc. Japan 21 2744 (1966)
- (23) A.S.Borovik-Romanov 他 Sov. Phys. JETP 4 109 (1956)
- (24) H.HAHN, C.D.Lornt Z.Anorg. Allg. Chem 290 68 (1956)
- (25) K.Brandt Arkiv för Kemi, mineralogi O.geologi
Bd 17A No6
- (26) S.Ståhl Arkiv för Kemi, mineralogi O.geologi Bd 17B
No 5
- (27) D.Treves J.A.P 36 1033 (1965)
- (28) E.F.Bertaut Solid State Comm. 5 93 (1967)
- (29) E.F.Bertaut Proceedings Int. Conf. Magnetism
(Natttingham) 275 (1964)
- (30) G.Will, D.E.Cox Acta Cryst.
- (31) G.Will, O.Eberspächer Naturwissenschaften 53 609
(1966)
- (32) G.Will, O.Eberspächer Z.Anorg. Allg. Chem 356 163
(1968)
- (33) Mem. Inst. Sci. and Industr. Res. Osaka Univ, 6 30
(1948) Y.Simomura, Z.Nisiyama
- (34) Y.Simomura, I.Tsubokawa J.Phys. Soc. Japan 9 19
(1954)