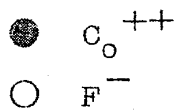
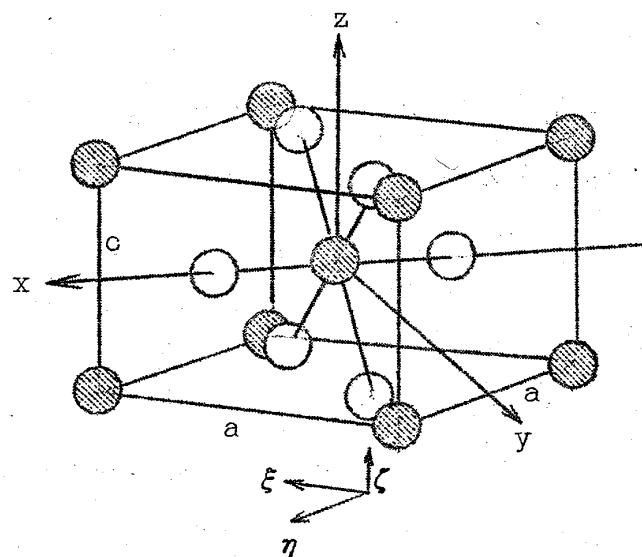


C₀F₂ の圧磁気効果

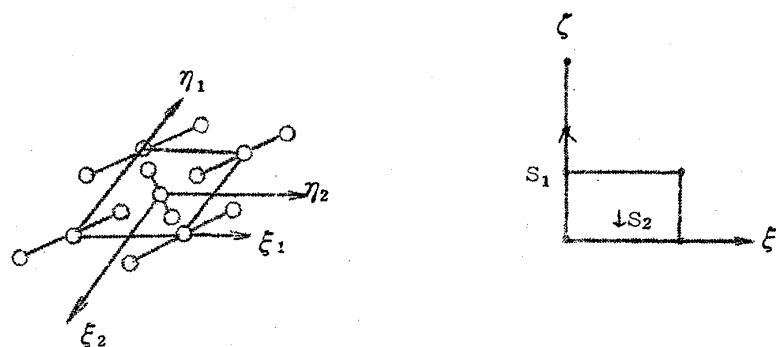
芝浦工大 森 信 郎

(2月8日受理)

Dzialoshinski¹⁾ は rutile 型の結晶には圧磁気効果の存在し得ることを、結晶の対称性から熱力学的に論じた。いまこの結晶の a , b および c 軸をそれぞれ ξ , η および ζ 軸としよう (第1図参照)。彼の議論によれば、剪断力 $\sigma_{\xi\zeta}$ が作用したとき体心の位置および頂点の位置の磁化 S_j および S_ℓ は第1図のようになる。 $\xi\zeta$ 平面内で S_ℓ および S_j は ζ 軸から等しい角 θ だけずれる。また $\eta\zeta$ 平面内ではこれらは互に反平行ではなくなり、互に $\pi - 2\beta$ だけの角をなすようになり、 η 軸方向の磁化を生ずるようになる。剪断力 $\sigma_{\xi\eta}$ が作用したときには、磁化の方向は変わらないが、その長さ (大きさ) が体心の位置と頂点の位置とで等しくなくなり ζ 軸方向の磁化が現われる。



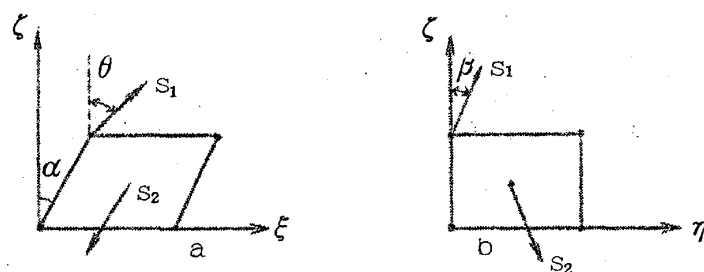
C₀F₂ の結晶構造



$\sigma_{\xi\eta}$ が作用したときの結晶構造および磁化の変化

1. 体心の位置の Co^{++} イオン
2. 頂点の位置の Co^{++} イオン

磁化 s_1 は短くなり，磁化 s_2 は長くなり，結晶全体の磁化が生ずる。



$\sigma_{\xi\zeta}$ が作用したときの磁化の変化

結晶全体で η 方向の磁化が生ずる。

第 1 図

守谷²⁾ は Pryce の effective Hamiltonian³⁾ を用いて $\sigma_{\xi\eta}$ が作用したときの圧磁気効果を計算し，この結晶ではこの効果の大きいことを指摘した。

Borovik - Romanov⁴⁾ は CoF_2 に $0 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ の範囲の $\sigma_{\xi\zeta}$ および $\sigma_{\xi\eta}$ が作用したときの圧磁気効果を測定し，次のような結果を得た。

$$m_{\eta}^p = 5.1 \times 10^{-2} \sigma_{\xi\eta} \quad \text{emu/mol} \quad \text{----- (1)}$$

$$m_{\xi}^p = 1.9 \times 10^{-2} \sigma_{\xi\xi} \quad \text{emu/mol} \quad \text{-----} (2)$$

C₀F₂ 中の C₀⁺⁺ イオンに対し Pryce の effective Hamiltonian を用いることは種々の実験結果からみて正しくないことが知られている。⁵⁾ 上村 et al.⁶⁾ は赤外線吸収の実験結果を参照し、この C₀⁺⁺ イオンの effective Hamiltonian を次のように与えている。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \Delta(1 - L_{jz}^2) + \Gamma(L_{jx}^2 - L_{jy}^2) - \frac{3}{2} \lambda \mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_j \\ & - \alpha S_{jz} \langle S_{jz} \rangle \quad \text{-----} (3) \end{aligned}$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= 53 \text{ cm}^{-1} \\ \Gamma &= -253 \text{ cm}^{-1} \\ L &= 1, \quad S = 3/2 \\ \lambda &= -180 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad \text{-----} (4)$$

なお最後につけ加えた項は分子場の影響を表わす項で、C₀F₂ の Neel 点が 37.7°K であることから、分子場の係数 α の値は 54.2 cm^{-1} と定められる。

式(3)は体心の C₀⁺⁺ イオンに対するものであり、頂点の C₀⁺⁺ イオンの effective Hamiltonian は(3)の x, y を交換する。ここで z 軸は c 軸, x および y 軸はそれぞれ第1図に示したように C₀⁺⁺ イオンを含み z 軸に垂直な平面内でこのイオンに接近した2個の F⁻ イオンの方向を x 軸, これに垂直な方向を y 軸にとる。

この論文では C₀⁺⁺ イオンの Hamiltonian として(3)の effective Hamiltonian を用い、剪断力 $\sigma_{\xi\eta}$ および $\sigma_{\xi\xi}$ が働いたときの結晶場の変化を点電荷模型で計算して、この結晶の圧磁気効果を概算してみる。

点電荷模型というものは一般に正しい結果を与えないことが知られている。⁷⁾ いまの場合のように結晶に剪断力が作用して歪むようなときには電子雲の変

形がおこり，これによる寄与を正しく計算しなければならないと思われるが，この計算は非常に困難であるため，さしあたり点電荷模型をとりこのような大ざっぱな近似で実験結果をどの程度説明できるかを検討してみたい。

Borovik - Romanov の実験は 20.4°K においてなされた。この温度は Neel 点より相当低く分子場の効果は 0°K の場合とあまり変わらないと考えられるので， 0°K における圧磁気効果を計算し，これを実験結果と比較する。

C_0F_2 の結晶に $\sigma_{\xi\eta}$ の剪断力が働いたときの結晶電場の変化を考える。この剪断力が働いて結晶が変形しても C_0^{++} イオンの周囲の結晶電場はなお斜方対称を保っている。したがって体心の位置の C_0^{++} イオンに対する結晶電場の変化は x, y, z 座標を用い次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta V_j(r) = & \Delta A(x^2 - y^2)/r^2 + \Delta B(3z^2 - r^2)/r^2 \\ & + \Delta D(x^4 + y^4 + z^4 - 3r^4/5)/r^4 + \Delta F[z^4 - 6(x^2 + y^2)z^2 + 3r^4/5]/r^4 \\ & + \Delta G[-x^4 + y^4 + 6(x^2 - y^2)z^2]/r^4 \quad \text{----- (5)} \end{aligned}$$

ここで係数 $\Delta A, \Delta B, \Delta D, \Delta F$ および ΔG は剪断力 $\sigma_{\xi\eta}$ によって生ずる歪みの角 α に比例する量で，金森 et al.⁸⁾ によって与えられた direct summation method によって計算される。この結果を第 1 表に示す。ここで C_0F_2 の格子常数としては

	cm^{-1}
ΔA	44577α
ΔB	12121α
ΔD	-37961α
ΔF	12896α
ΔG	4760α

第 1 表

$\sigma_{\xi\eta}$ が作用したときの
結晶電場の係数の変化

$$a = 4.6951 \text{ \AA} \quad \text{----- (6)}$$

$$c = 3.1796 \text{ \AA} \quad \text{----- (7)}$$

$$u = 0.308 \quad \text{----- (8)}$$

の値を用いる。 u は F^- イオンの位置を定める常数で $\xi\eta\zeta$ 軸を採用し体心の位置の Co^{++} イオンを原点にもって来たとき単位胞内の F^- イオンの位置は $(\pm ua, \mp ua, 0)$ および $(\pm \frac{a}{2} \mp ua, \pm \frac{a}{2} \mp ua, c/2)$ で表わされる。

また Co^{++} イオンの 3d 電子の波動函数としては有山 et al.⁹⁾ によって与えられた Hartree 函数を用いる。

式(3)によって与えられる Co^{++} イオンの最低状態の波動函数は(5)によって影響を受ける。この影響を摂動計算で見つかり、これによる Co^{++} イオンの z 方向の磁化の変化を計算すると、これが剪断力 $\sigma_{\xi\eta}$ による体心の Co^{++} イオンの磁化の変化を与えることになる。頂点の位置の Co^{++} イオン $\sigma_{\xi\eta}$ による磁場の変化は Dzialoshinski の考察から体心のものと全く等しいことがわかる。このようにして剪断力 $\sigma_{\xi\eta}$ が作用したとき CoF_2 に誘起される磁化は次のように計算される。

$$m_{\xi}^p = 0.512 \sigma_{\xi\eta} \quad \text{emu/mol} \quad \text{----- (9)}$$

ここで $\sigma_{\xi\eta}$ は $\text{Kg} \cdot / \text{cm}^2$ の単位を用いて表わされ、 CoF_2 の弾性常数を $0.25 \times 10^6 \text{ Kg/cm}^2$ ととる。(9)の計算値は実験値とくらべると1桁大きい。

次に剪断力 $\sigma_{\xi\zeta}$ が作用したときの圧磁気効果の計算に入る。この剪断力が作用して結晶が歪むと結晶電場の potential には次の項が入って来る。

$$\begin{aligned} \Delta V_j(\mathbf{r}) = & \Delta C (x+y) z / r^2 + \Delta E (x+y) z (7z^2 - 3r^2) / r^4 \\ & \text{----- (10)} \\ & + \Delta H_{xz} (x^2 - 3y^2) / r^4 + \Delta I_{yz} (3x^2 - y^2) / r^4 \end{aligned}$$

係数 ΔC , ΔE , ΔH および ΔI は金森 et al. によって与えられた direct summation method⁸⁾ によって計算され、第2表に表示される。

$\sigma_{\xi\eta}$ が作用したときの圧磁気効果と同様の計算をすれば x 方向および y 方向の磁化が歪みの角 α の一次の程度の変化をする。このうち η 方向の成分が体心の位置および頂点の位置で打消しあわないで圧磁気効果を作る。このようにして次の結果が得られる。

$$m_{\eta}^p = 2.3 \times 10^{-2} \sigma_{\xi\zeta} \quad \text{emu/mol} \quad \text{-----} (11)$$

この値は実測値とほぼ等しい。

点電荷模型はごくあらい近似でこれに種々の補正の項が加わって実験値と比較される値が算出される。 $\sigma_{\xi\eta}$ が作用した場合には計算値は実験値より一桁大きい。この程度の不一致は近似のあらさからいって当然であろう。 $\sigma_{\xi\zeta}$ が作用した場合には実験値とほぼ一致した値が得られる。このようなあらい近似でこのような一致が得られたのは偶然であろうが、この点特に注目したい。

	cm^{-1}
$\triangle O$	1078α
$\triangle E$	-5052α
$\triangle H$	-22779α
$\triangle I$	7474α

第 2 表

$\sigma_{\xi\zeta}$ が作用したときの
結晶電場の変化

文 献

- 1) I.E.Dzialoshinski: Soviet Physics JETP 6 (1958) 621.
- 2) T.Moriya: J.Phys. Chem. Solids 11 (1959) 73.
- 3) M.H.L.Pryce: Proc. Phys. Soc. 63 (1950) 25
- 4) A.S.Borovik-Romanov: Soviet Physics JETP 11 (1960) 786.
- 5) たとえば M.Tinkham: Proc. Roy. Soc. A236 (1965) 535 and 549 において与えられた Co^{++} イオンの最低の Kramers' doublet の g 値をみよ。
- 6) 上村: 物性 5 (1964) 513.
- 7) W.H.Kleiner: J.Chem. Phys. 20 (1952) 1784.
- 8) J.Kanamori, T.Mariya, K.Motizuki and T.Nagamiya: J.Phys. Soc. Japan 10 (1955) 93.
- 9) M.Ariyama, K.Kayama and M.Sugimoto: J.Phys. Soc. Japan 12 (1967) 285.

附 録

ここでは式 (5) および (10) の係数の計算およびこれらを用いた摂動計算に出てくる行列要素の計算について述べておく。

まず式 (5) の係数の算出について述べよう。原点の周囲の静電ポテンシャルは次のように展開される。

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\ell} r^{\ell} P_{\ell}^m(\cos \theta) (C_{\ell m} \cos m\theta + d_{\ell m} \sin m\theta) \quad (A \cdot 1)$$

$$C_{\ell 0} = \sum_j' \frac{e_j}{R_j^{\ell+1}} P_{\ell}(\cos \theta_j) \quad (A \cdot 2)$$

$$\frac{1}{2} (C_{\ell m} - i d_{\ell m}) = \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \sum_j' \frac{e_j}{R_j^{\ell+1}} P_{\ell}^m(\cos \theta_j) e^{-im\varphi_j} \quad (A \cdot 3)$$

ここで $(R_j, \theta_j, \varphi_j)$ は j 番目のイオンの位置を極座標で表わしたものであり、 $\sum_j'$ は $j=0$ すなわち原点における電荷を加えないことを意味する。

剪断力 $\sigma_{\xi\eta}$ が作用すれば点 (X_j, Y_j, Z_j) にあるイオンは変形により点 $(X_j(1-\alpha/2), Y_j(1+\alpha/2), Z_j)$ に移動する。 α は歪みの角である。したがって金森 et al. の与えた direct summation method を用いれば (A・2) および (A・3) で与えられる係数で α の一次のものに関し、次の関係を得る。

$$c_{20} = \sum_j' \frac{3e_j}{4R_j^7} (5Z_j^2 - R_j^2) (X_j^2 - Y_j^2) \alpha, \quad (A \cdot 4)$$

$$-\frac{1}{2} c_{20} + 3 c_{22} = -\sum_j' \frac{3e_j}{4R_j^7} \{3R_j^2 - 5X_j^2\} X_j^2 + (5X_j^2 - R_j^2) Y_j^2 \} \alpha \quad (A \cdot 5)$$

$$c_{40} = \sum_j' \frac{15e_j}{16R_j^{11}} (21Z_j^4 - 14R_j^2 Z_j^2 + R_j^4) (X_j^2 - Y_j^2) \alpha \quad (A \cdot 6)$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{8} c_{40} - \frac{15}{2} c_{42} + 105 c_{44} = & \sum_j' \frac{5e_j}{16R_j^{11}} \{ -2X_j^2 R_j^2 (7X_j^2 - 3R_j^2) \\ & + 3(21X_j^4 - 14X_j^2 R_j^2 + R_j^4) (X_j^2 - Y_j^2) \} \alpha \end{aligned} \quad (A \cdot 7)$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{8} c_{40} + \frac{15}{2} c_{42} + 105 c_{44} = \sum_j' \frac{5e_j}{16R_j^{11}} [2R_j^2 Y_j^2 (7Y_j^2 - 3R_j^2) \\ + 3(21Y_j^4 - 14Y_j^2 R_j^2 + R_j^4)(X_j^2 - Y_j^2)] \alpha \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 8)$$

これにより c_{20} , c_{22} , c_{40} , c_{42} および c_{44} を求め, また

$$\Delta A = 3 c_{22} e \langle r^2 \rangle \quad (\text{A} \cdot 9)$$

$$\Delta B = \frac{1}{2} c_{20} e \langle r^2 \rangle \quad (\text{A} \cdot 10)$$

$$\Delta D = 420 c_{44} e \langle r^2 \rangle \quad (\text{A} \cdot 11)$$

$$\Delta F = \left(\frac{5}{8} c_{40} - 105 c_{44} \right) e \langle r^4 \rangle \quad (\text{A} \cdot 12)$$

$$\Delta G = \frac{15}{2} c_{42} e \langle r^4 \rangle \quad (\text{A} \cdot 13)$$

により係数 ΔA , ΔB , ΔD , ΔF および ΔG を決定することができる。ここで e は電子の電荷であり, $\langle r^2 \rangle$ および $\langle r^4 \rangle$ の平均値は Co^{++} イオンの動径函数に対し有山 et al. の与えた Hartree 函数を用いた値 1.65 A.U. および 7.04 A.U. を用いる。

次に式 (10) の係数の算出について述べよう。剪断力 $\sigma_{\xi\zeta}$ が作用すれば点 (X_j, Y_j, Z_j) にあるイオンは点 $(X_j + Z_j \alpha/\sqrt{2}, Y_j + Z_j \alpha/\sqrt{2}, Z_j)$ に移動する。それ故 (A・1) のポテンシャルの 4 次以下の係数で 0 になる。

$$c_{21} = d_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j' \frac{e_j}{R_j^5} Z_j^2 \alpha \quad (\text{A} \cdot 14)$$

$$c_{41} = d_{41} = \frac{1}{4\sqrt{2}} \sum_j' \frac{e_j}{R_j^9} Z_j^2 (7Z_j^2 - 3R_j^2) \alpha \quad (\text{A} \cdot 15)$$

$$c_{43} = \frac{1}{24\sqrt{2}} \sum_j' \frac{e_j}{R_j^9} z_j^2 (x_j^2 - 3y_j^2) \alpha \quad (\text{A} \cdot 16)$$

$$d_{43} = \frac{1}{24\sqrt{2}} \sum_j' \frac{e_j}{R_j^9} z_j^2 (3x_j^2 - y_j^2) \alpha \quad (\text{A} \cdot 17)$$

これより (10) の係数は次のように計算される。

$$\Delta C = 3 c_{21} e \langle r^2 \rangle \quad (\text{A} \cdot 18)$$

$$\Delta E = \frac{5}{2} c_{41} e \langle r^4 \rangle \quad (\text{A} \cdot 19)$$

$$\Delta H = 105 c_{43} e \langle r^4 \rangle \quad (\text{A} \cdot 10)$$

$$\Delta I = 105 d_{43} e \langle r^4 \rangle \quad (\text{A} \cdot 21)$$

次に摂動計算のとき用いる (5) および (10) の行列要素を求めよう。上村 et al. の与えた effective Hamiltonian は (3d)⁷ の電子配置の C₀⁺⁺ イオンの最低状態 ⁴F が立方対称の結晶電場によって分裂してできる 2 個の 3 重項 ⁴T₁, ⁴T₂ および 1 重項 ⁴A₂ のうち最低状態 ⁴T₁ のみを考え、これが斜方対称の結晶電場とスピン軌道相互作用で 6 個の Kramers' doublet に分れると仮定し、実験結果を参照して parameter Δ および Γ の値を定めたものである。

⁴T₁ の状態の固有函数の角変数部分は次のようになる。

$$\phi(1) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\sqrt{5} \psi_{3,-3} + \sqrt{3} \psi_{3,1}) \quad (\text{A} \cdot 22)$$

$$\phi(2) = -\psi_{3,0} \quad (\text{A} \cdot 23)$$

$$\phi(3) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\sqrt{5} \psi_{3,3} + \sqrt{3} \psi_{3,-1}) \quad (\text{A} \cdot 24)$$

ここで $\psi_{3,3}$, $\psi_{3,1}$, $\psi_{3,0}$, $\psi_{3,-1}$ および $\psi_{3,-3}$ は

$$\psi_{3,0} = \frac{7}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \quad (\text{A} \cdot 25)$$

$$\psi_{3,1} = \frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{i\varphi} \quad (\text{A} \cdot 26)$$

$$\psi_{3,-1} = \frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{-i\varphi} \quad (\text{A} \cdot 27)$$

$$\psi_{3,3} = \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta e^{3i\varphi} \quad (\text{A} \cdot 28)$$

$$\psi_{3,-3} = \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta e^{-3i\varphi} \quad (\text{A} \cdot 29)$$

で方位量子数 $L=3$, 磁気量子数 $M=0, \pm 1, \pm 3$ の固有函数の角変数部分である。

固有函数 (A・22) ~ (A・24) を用いてポテンシャル (5) および (10) の行列要素を計算すると次のようになる。

$$\begin{bmatrix} -\frac{2}{35} (2\Delta B + 2\Delta D + 3\Delta F) & 0 & -\frac{2}{35} (2\Delta A + 5\Delta G) \\ 0 & \frac{4}{35} (2\Delta B - \Delta D - 4\Delta F) & 0 \\ -\frac{2}{35} (2\Delta A + 5\Delta G) & 0 & -\frac{2}{35} (2\Delta B + 2\Delta D + 3\Delta F) \end{bmatrix} \quad (\text{A} \cdot 30)$$

$$\begin{bmatrix} 0 & K_1 - iK_2 & 0 \\ K_1 + iK_2 & 0 & K_1 - iK_2 \\ 0 & K_1 + iK_2 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A} \cdot 31)$$

ここで K_1 および K_2 は次のように与えられる。

$$K_1 = - \left(\frac{\Delta C}{30} + \frac{1}{11} (\Delta E - \Delta H) \right) / \sqrt{2} \quad (A \cdot 32)$$

$$K_2 = - \left(\frac{\Delta C}{30} + \frac{1}{11} (\Delta E - \Delta I) \right) / \sqrt{2} \quad (A \cdot 33)$$