

氏 名	宮 永 健 史 みや なが たけ し
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 632 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	EPR Studies of Strong Jahn-Teller Coupling Systems CdCl ₂ : Ag ⁺² and CdBr ₂ : Ag ⁺² (強ヤーン-テラー結合系である CdCl ₂ : Ag ²⁺ の EPR による研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 井 祥 夫 教 授 浅 井 健 次 郎 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

少量の AgCl を混入した CdCl₂ に γ 線を照射すると Ag²⁺ イオンが生成される。この Ag²⁺ イオンは 6 個の Cl⁻ イオンからなる正八面体 (正確には C 軸方向に少し圧縮されたもの) の中央にあり、全体としては一つの分子イオン [Ag²⁺Cl₆]⁴⁻ を形成している。常磁性共鳴吸収 (EPR) の実験結果によれば、この Ag²⁺ 中心は非常に強いヤーン・テラー結合を示すため、77K 以下ではその対称性が 4 回対称に低下していることが知られている。対称低下をとまなう歪の方向には、同等なものが 3 個あることに伴って、この際観測される EPR スペクトルは 4 回対称性を持った 3 個の信号の重ね合せとなっている。一方、室温での EPR スペクトルは低温スペクトルの平均の位置に現われる 1 個の信号のみからなっている。このような低温から高温へのスペクトルの変化は温度上昇とともに歪の向きが激しく変化するため、歪が平均化される結果 EPR 信号が motional narrowing を生じることによって解釈されている (動的平均化モデル)。

申請者は主論文において、CdCl₂ 及びこれと同じ結晶構造を持つ CdBr₂ 中の Ag²⁺ 中心の EPR スペクトルを液体ヘリウム温度から 306K までにわたって精密に測定し、そのヤーン・テラー歪の型を正確に決定するとともに、温度変化の詳細を明らかにし、実験結果の動的平均化モデルによる説明を試みている。即ち、高温スペクトルのスピンハミルトニアンパラメータは低温スペクトルのものの平均となっており、この結果は動的平均化モデルに一致する。また、高温スペクトルの形が、ヤーン・テラー歪の平均化によって現われるものとして説明できることより、低温における Ag²⁺ 中心の 4 回対称性が静的ヤーン・テラー効果によって生じるものであって、それが Ag²⁺ イオンに近接する欠陥によって生じるものではないことが確認された。

CdCl₂ 中の Ag²⁺ 中心に対してその 4 回軸方向と平行に静磁場をかけた場合、低温スペクトルから高温スペクトルへの転移は 97K から 170K の温度領域において徐々に達成される。高温スペクトルの各信号線中では低磁場側のものがより低温で強く鋭く現われている。また低温スペクトルの消失する温度は静磁

場の向きにも依存する。以上述べた温度変化の諸様相は動的平均化モデルにより矛盾なく理解することができる。即ち、EPR 信号の motional narrowing は、歪の向きの変化に伴う共鳴振動数の変化 $2\pi\Delta\nu$ が歪の再配向の割合 $1/\tau$ より小さいときにはじめて生じることを考慮すれば、実測から得られる $1/\tau$ 及び $\Delta\nu$ の大きさを比較することが可能になる。

CdBr_2 中の Ag^{2+} 中心の EPR 信号においては g 値の異方性が 77K 以下の温度でも非常に小さい ($\Delta g = 0.005$) ことが見出された。この事実は一見低温でも静的ヤーン・テラー効果が生じていないことを意味するように見える。しかし、極超微細構造線の数、それらの強度比および極超微細構造分裂の温度変化の詳細な解析の結果、この場合 Ag^{2+} 中心は事実静的ヤーン・テラー効果をうけており、4 回対称方向に若干伸びていることが結論できる。低温スペクトルから高温スペクトルへの転移は 98K から 213K の間で生じており、この場合もその様相は動的平均化モデルに一致することが認められた。

論文審査の結果の要旨

申請論文は CdCl_2 及び CdBr_2 中の Ag^{2+} 中心の常磁性共鳴吸収 (EPR) を液体ヘリウム温度から 306K までの温度領域で精密に測定することにより、ヤーン・テラー効果による低温での異方性の発生と、低温スペクトルから高温スペクトルへの転移の過程を明らかにし、その説明を試みたものである。

立方対称あるいは近似的に立方対称な場に入った Ag^{2+} イオンは $E \otimes e$ 型のヤーン・テラー効果を示すことでよく知られており、従来より EPR の測定等による多くの研究がなされている。ヤーン・テラー効果には静的なもの、動的なもの及びそれらの中間のものがあることが近年実験的にも理論的にも解明されてきた。また、EPR スペクトルは昇温と共に低温スペクトルから高温スペクトルへと顕著な変化を示す。このような温度変化の研究は従来から主として弱いヤーン・テラー結合系や中間強度のヤーン・テラー結合系についてなされており、強いヤーン・テラー結合系に関しては単に低温及び高温でのスペクトルが観測されているのみで、温度による変化の過程は未だ十分には解明されていない。

申請者は、EPR の方法により CdCl_2 及び CdBr_2 中の Ag^{2+} 中心のヤーン・テラー効果を解明すると共に、特に低温スペクトルから高温スペクトルへの転移の起こる 90K から 200K の温度で綿密な EPR の測定を行ない次のような知見を得ている。

- (1) 77K 以下で CdCl_2 及び CdBr_2 中の Ag^{2+} 中心は共に静的ヤーン・テラー効果により対称性が低下して一方向に伸びた 4 回対称性を示すことが確認された。また、低温スペクトルと高温スペクトルを比較検討することにより、低温における Ag^{2+} 中心の 4 回対称性は近傍に存在する格子欠陥等によって生じたものではないことも確かめられた。これらの結果は、 Ag^{2+} 中心の構造解明にとって重要な意義をもっている。
- (2) 温度上昇と共に低温スペクトルは高温スペクトルに変化するが、この変化は一定の温度で急激に生じるものではなく、広い温度範囲の間に前者が徐々に消失すると同時に、後者が徐々に出現するという形でひきおこされる。高温スペクトルの各信号線の出現の様相は一様ではなく、低温でも強く現れるスペクトル線と高温になるまで現われないスペクトル線とが存在する。また低温スペクトル線の消失する温度は外部磁場の向きにも依存する。これら温度変化の様相は強いヤーン・テラー結合系についての温度

変化がすべて動的平均化モデルによって矛盾なく説明できることを示している。

(3) CdCl_2 中の Ag^{2+} 中心に対してその 4 回対称軸方向に磁場をかけた場合、温度上昇に伴って平行スペクトルの高磁場側への移動が観測された。この現象はより高い振動状態に励起される確率が温度と共に増加するためであるとして定性的に理解される。

(4) CdBr_2 中の Ag^{2+} 中心の g 値の異方性は 77K 以下でも非常に小さく reduction factor q は 0.05 という値がえられている。これは強いヤーン・テラー結合系に対して理論的に予想される $2q < 0.95$ の関係を大きく逸脱するものであり、このような小さな q 値は他に報告されていない。この小さな q の値は、系が多くの振動モードと結合するという新しいタイプのヤーン・テラー効果を示す可能性があり非常に興味深いデータである。

以上のように、本研究は Ag^{2+} 中心の EPR を精密に調べることによりそのヤーン・テラー歪の型を正確に規定し、かつ、強いヤーン・テラー結合系における EPR 信号の温度変化を初めて詳細に記述したものである。得られた結果はヤーン・テラー効果の研究に関する重要な基礎データとなるものと考えられる。また参考論文は、いずれも CdCl_2 型結晶中の銀イオン、銅イオンの電子状態およびその放射線照射効果の解明をしたものであって主論文の研究を遂行する上での基礎をなしている。

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。