

Title	SUCCESSIVE JAHN-TELLER PHASE TRANSITIONS IN K <sub>2</sub> PbCu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>
Author(s)	Noda, Yukio
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/24570">https://hdl.handle.net/11094/24570</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	野 田 幸 男
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 0 5 4 号
学位授与の日付	昭和 52 年 9 月 30 日
学位授与の要件	理学研究科 物理学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	$K_2PbCu(NO_2)_6$ における Jahn-Teller 逐次相転移の研究
論文審査委員	(主査) 教授 山田 安定 (副査) 教授 大塚 穎三 教授 西山 敏之 教授 森本 信男 教授 三井 利夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

$K_2PbCu(NO_2)_6$ は $Cu^{2+}$ イオンの電子状態に関して協力的Jahn-Teller相転移をする事が知られている。しかしながら、従来研究されてきた物質と異なりこの物質はJahn-Teller相転移としては特異な性質を示す事が分ってきた。第一に、相転移が280 K、273 Kと引続いて二度起る事、第二に $CuX_6$ と正八面体配位をしているにもかかわらず結晶の歪みは $c < a$ となる事である。(また、結晶構造解析の結果も $CuX_6$ の八面体は $c$ 軸がちぢんでいると報告している。)

このような特異な性質を示す原因を知るためにX線回折と中性子線回折の実験を行った。その結果、低温相で従来観測されていなかった次の様な新しいBragg反射を見出した。(i)第Ⅱ相では $k_0 = (0.416, 0.430, 0)$ に衛星反射が出現する (ii)第Ⅲ相では $k_0 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ に超格子反射が出現する。この事から、この物質は第Ⅱ相で' incommensurate ' な構造を持つという興味ある性質を示す事、第Ⅲ相になると' commensurate ' な構造にもどる事がわかった。次に、これらの相転移に伴ってどのような原子変位が結晶内部で起っているのかを詳しく知る為に、格子振動のモード解析を行い、格子振動の「凍結」という立場から低温相の構造解析を行った。その結果、第Ⅱ相では格子振動の音響的横波の凍結とともにJahn-Teller歪みがsinusoidalに波打った構造を取っている事が判明した。第Ⅲ相では、このような波打った構造ではなくJahn-Teller歪みは局所的に見れば一軸がのびたtetragonalな形をしており、そののびた方向が $a$ 軸方向のものと $b$ 軸方向のものと二つの副格子から成っていて、 $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ のモードにしたがって配置している事が分った。このような各相の構造解析の結果から、 $K_2PbCu(NO_2)_6$ の示す特異な性質は十分に理解する事が出来た。

以上の結果をJahn-Teller歪みという観点から述べるならば「無歪み」→「sinusoidalに変調を

受けた歪み」→「Antiferro 的な歪み」と記述できる。一方、電子状態の立場からは、「無秩序状態」→「fan 的な秩序状態」→「cant した秩序状態」と記述出来る。この様な相転移の様相は、一般に  $R_2M Cu(NO_2)_6$  システム全体に拡張出来、統一的にこの系を理解する事が可能である。

### 論文の審査結果の要旨

結晶の相転移の研究は、固体物理学の中でも一つの中心的な課題となっているが、これらのうち、固体中の電子系と格子系の強い相互作用にもとづいて起る相転移は、種々の物性的特性と結びついていて、特に興味がある。

野田君は、このような観点から上記の物質が協力的ヤーンテラー効果を示す点に着目し、この物質の示す逐次相転移の性質を、X線、中性子線の回析、散乱の手段を用いて詳細に研究した。その結果従来ヤーンテラー相転移では見出されたことのない、新しい性質の相を発見し、この相の結晶構造を決定したことが、この論文の主眼となっている。この物質の構造については、近年主として電子スピンの共鳴の方法で2つのグループにより研究され、それぞれ全く異なるモデルを提出して対立するという経緯があったが、野田君の研究はこれに対しても決着をつける性質のものになっており、この物質の相転移機構の理解に、飛躍的な進展をもたらしたものと云うことができる。

又、実験的にも、X線散漫散乱測定につき、新しい手法を駆使している点に特徴があり、今後のこの方面の研究に資する面が大きいと思われる。

以上の如く、野田君の研究は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。