



Title	協力的ヤーンテラー効果の理論
Author(s)	片岡, 光生
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30667
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	片岡光生
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 2465 号
学位授与の日付	昭和47年3月25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	協力的ヤーンテラー効果の理論
論文審査委員	(主査) 教授 金森順次郎 (副査) 教授 伊達宗行 教授 大塚顕三 教授 山田安定 助教授 三輪 浩

論文内容の要旨

協力的ヤーンテラー効果の理論を発展させ、「混晶 $Cu_{1-x} Ni_x Cr_2O_4$ 及び $Fe_{1-x} Ni_x Cr_2O_4$ における結晶変形」、「弾性定数の温度変化」、「結晶構造移温度以上におけるX線散漫散乱」を議論した。この理論では静的ヤーンテラー効果のみを考慮し、また、結晶構造転移温度以上においても存在する局所歪によるヤーンテラーアイオンの自己エネルギーをハミルトニアンより分離し、協力現象に寄与するエネルギーのみに着目した。我々は結晶の一様変形及び原子の内部変位とのヤーンテラーカップリングを含んだハミルトニアンから出発しランダムフェーズ近似を用いて一様変形とのヤーンテラーカップリングの有効なハミルトニアンを得た。このカップリング定数はもとの一様変形とのカップリング定数に加えて内部変位とのヤーンテラーカップリング定数も寄与している。この有効ハミルトニアンは混晶における結晶変形、転移温度を議論する際に用いられた。内部変位とのヤーンテラーカップリングは弾性定数、X線散漫散乱の議論においてより重要な役割を果たしていることが明らかにされる。

実験結果によれば、 Cu -、 Ni Cr_2O_4 は高温において立方スピネル構造であるが、それぞれ $860^{\circ}K$ 、 $300^{\circ}K$ で構造転移を起こし、 $c/a < 1$ ($CuCr_2O_4$)、 $c/a > 1$ ($NiCr_2O_4$) の正方構造に移る。またこれらの混晶においては濃度及び温度によって、立方、正方 ($c/a < 1$ 、 $c/a > 1$)、斜方構造が出現する。我々はこの現象の起源をスピネル構造のA-サイトを占めている Cu^{2+} 、 Ni^{2+} の電子状態に求めることが出来る。これらは $d\epsilon$ 軌道の一つがホール (Cu^{2+}) 或いは電子 (Ni^{2+}) によって占められており立方構造では3重に縮退している為、上に述べた正方構造がより安定であるが、混晶においては双方のヤーンテラー変形の妥協の結果として斜方構造が出現するものと解釈される。我々の理論はこの混晶の相図、転移温度の濃度依存性、転移の種類、絶対零度における変形の濃度依存性等の実験結果を良く説明することが出来た。同様な議論を $Fe_{1-x} Ni_x Cr_2O_4$ においても行った。この場合

Fe^{2+} は立方構造においてその電子状態が2重縮退である為、高次項即ち弾性エネルギーの非調和項及び2次のヤーンテラー効果が重要であることに着目し、斜方構造は Fe^{2+} の高濃度側に限定されていること等の $Cu_{1-x} Ni_x Cr_2O_4$ とは異ったふるまいがありうることを示した。

弾性定数はこの協力現象に伴う重要な物理量であるが我々は立方構造で2重及び3重縮退の双方の場合についてその温度変化を議論した。その結果 $C_{11}-C_{12}$ は転移温度近傍で急激な減少があることを見出した。電子状態が2重縮退の場合には転移温度以下において高次項が重要であること、原子の内部変位とのヤーンテラーカップリングが弾性定数の温度依存性を特徴づけていること等の決論を得た。

結晶構造の転移の機構をより明らかにする為に局所歪の相関々数を議論した。その結果相関々数は R -空間で強い異方性を有し、その温度依存性は2次相転移温度 T_{c1}, T_{c2} への内部変位とのヤーンテラーカップリングの寄与 Θ 、及び弾性定数で特徴づけられることを見出した。X線散漫散乱の強度も併せて議論し、ブラッグ反射点のまわりの強度分布、その温度変化等も得られた。我々の理論は測定結果とよい一致を示している。

論文の審査結果の要旨

片岡君の論文は、 $NiCr_2O_4$ およびそれと他のクロマイトとの混晶 $Ni_{1-x} Cu_x Cr_2O_4, Ni_{1-x} Fe_x Cr_2O_4$ について、協力的ヤーンテラー効果による結晶の自発変形を理論的に研究したものである。まず混晶系についてはその相図を問題にする。実験データによれば、 $NiCr_2O_4$ は約 $300^{\circ}K$ 以下で $c/a > 1$ であるような正方対称となり、 $CuCr_2O_4$ は約 $830^{\circ}K$ 以下で $c/a < 1$ であるような正方対称となるが、混晶系では $NiCr_2O_4$ 側の $c/a > 1$ の領域と $CuCr_2O_4$ 側の $c/a < 1$ の領域は斜方対称の領域でへだてられていて、斜方対称から正方対称への転移温度の曲線にある X の値で接している。上記転移温度曲線は $CuCr_2O_4, NiCr_2O_4$ それぞれの転移温度を結ぶ直線に比べて下に凸な曲線になっていて、 $X = 0, X = 1$ で1次相転移で、中間の X では転移温度での $|c/a - 1|$ が次第に減少して、斜方対称の領域が接する点で2次相転移となる。片岡君の研究は、微視的なハミルトニアンから出発して、これらの相図の特徴を理論的に説明することに成功している。とくに1次相転移から2次相転移への変化は、 Ni^{2+}, Cu^{2+} それぞれの電子状態に由来する自由エネルギーが正方歪みの3次の項を含み、しかも符号が反対であるためにお互いに打ち消し合うことによる。また立方対称—正方対称の転移温度曲線の特徴も同じことから説明される。同様な研究は $FeCr_2O_4$ との混晶にもなされていて成功を収めている。

片岡君はさらに弾性定数の温度変化およびX線散漫散乱を同じく微視的ハミルトニアンにもとづいて議論しているが、いずれも最近の実験的研究によってその正当性が裏付けされている。とくにX線散漫散乱は、各イオンのまわりの局所的な格子歪みの間の相関を端的にとらえるもので興味深い。

片岡君の論文は、微視的なハミルトニアンから出発して、協力的ヤーンテラー効果を具体的な例に

において詳細に論じた研究としては最初のものであり、今後の研究の指針となるものである。その内容は理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認める。