



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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 9 】

氏 名 ・ (本 籍)	かた 片	おか 岡	みつ 光	お 生
学 位 の 種 類	理	学	博	士
学 位 記 番 号	第	2 4 6 5	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	大塚頼三
		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 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ における結晶変形」、「弾性定数の温度変化」、「結晶構造転移温度以上におけるX線散慢散乱」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。我々は結晶の一樣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樣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樣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線散慢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°K、300°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。またこれらの混品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 $d\sigma$ 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、混品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 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 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 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 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結論を得た。

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_{c1} 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 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 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°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°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なハミルトニアンにもとず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。