

論文内容要旨

要 旨

希土類六硼化物(RB_6)の中でも、 CeB_6 は“dense Kondo系”として知られる。本研究の発端は、 CeB_6 の異常現象の解明にあった。 CeB_6 でみられる異常を明らかにするために、他の RB_6 と共通する性質と、そうでない性質を区別する必要がある。本研究の目的は、 CeB_6 の伝導・磁性を解明するために(dense Kondo効果を示さないという意味で)参照系と考えられる金属的伝導を示す RB_6 ($R=Pr, Nd, Gd$)を含め、これらの磁性・伝導を統一した描象によって共通に説明する事にある。

希土類化合物の磁性を担う4f電子は、原子での性質をよく保っており、角運動量： L, S, J によって決まる多重性、結晶場によって決まる対称性を損なわない様にして扱わねばならない。この点に留意しつつ、4f電子系と伝導電子系、価電子系との相互作用を計算する。具体的に計算を行なったものは次の通りである。

- [1] 伝導d電子とのd-fクーロン相互作用、及び、それに伴う結晶場、電気抵抗
- [2] d-fクーロン相互作用の2次過程から導かれるRKKY型の間接f-f相互作用
- [3] s-f及びp-f mixing相互作用の2次過程から導かれる結晶場。

各物質について実験からの問題点、従来の解析は次の様に整理できる。

CeB_6

- ① 結晶場の基底状態は Γ_7 、分裂は350~400K。(点電荷モデルと逆) [帯磁率, 磁化]
- ② 相互作用は、全体として反強磁性的であるが、複雑。高温常磁性相の帯磁率は交換相互作用だけでは解析不可能。[帯磁率] 中間相(II相)は、 T_{2x} 型4重極モーメントの秩序状態。[中性子回折, NMR]最低温相は $\vec{q}_1=(1/4, 1/4, 0)$, $\vec{q}_2=(1/4, 1/4, 1/2)$ によって表わされる秩序状態, [中性子]
- ③ Γ_8 状態はエネルギー的に広い分散をもつ。[比熱, 中性子非弾性散乱]

PrB_6

- ① 結晶場の基底状態は Γ_5 (?, 点電荷モデルと一致)とされる。[電気抵抗・帯磁率]
- ② エントロピーは $T=15K$ で $R\ln 3.6$ となって①とは矛盾する。[比熱]
- ③ $T=6.9K$ での磁気転移は1次である。[比熱]
- ④ 相互作用は全体として反強磁性的であるが、基底状態間は強磁性的。[帯磁率]
- ⑤ 秩序状態は主に Γ_5 より成る。 $\vec{q}=(1/4, 1/4, 1/2)$ [中性子回折]

NdB_6

- ① 結晶場は Γ_6 基底状態(?, 点電荷モデルと逆)とされる。[電気抵抗・比熱]
- ② エントロピーは $T=30K$ で $R\ln 4$ となって、①とは矛盾する。[比熱]
- ③ 相互作用は全体として反強磁性的。[帯磁率]

- ④ 磁気秩序は反強磁性的, $\vec{q} = (0, 0, 1/2)$ 。モーメントは $1.74\mu_B$ 。容易軸は結晶 4 回軸方向
[中性子回折]

GdB₆

- ① 秩序は反強磁性的で相互作用は long range である。 $-\theta_p/T_N = 4.4$ 。[帯磁率]

この様に PrB₆, NdB₆ についても従来の解析に矛盾する点もあり, これらの物質の物性も充分には解明できない。

[1] d-f クーロン相互作用

RB₆ の伝導帯は Boron の p 電子(t_{2u} -対称軌道)と R サイトの 5d(e_g -対称)電子とから構成される事を YB₆ の自己無撞着 APW 法のバンド計算により確かめた。本研究では d-成分に注目し, e_g 対称モデル d バンドを作り, これを用いて d-f クーロン相互作用を計算した。d-f クーロン相互作用は(1)等方的交換相互作用, (2)クーロン多重極相互作用, (3)異方的交換相互作用から成る。d-f クーロン相互作用による結晶場は 4 次結晶場であり, クーロン多重極相互作用と異方的交換相互作用から導かれる。(何れも 4 階テンソル部分)CeB₆, PrB₆, NdB₆ いずれもクーロン多重極相互作用と異方的交換相互作用の与える結晶場は, 各々点電荷モデルと逆/正の関係にあり, 共に点電荷モデルより大きい。d-f クーロン相互作用による散乱(電気抵抗)及び結晶場を矛盾なく説明する事を試みた。(電気抵抗の計算は, 不純物散乱の定式化に依り, 緩和時間を正しく解いて求めた。散乱は各サイトで独立に起こるとする。)実際の化合物中での d-f クーロン相互作用の効果を atomic な場合からの reduction として採り入れる事にする。しかしながら, PrB₆, NdB₆ を共に合理的な reduction 因子で説明する事はできなかった。(散乱は d-f クーロン相互作用によると考えられるが, 結晶場は, これによつては説明できない。)

[2] f-f 相互作用

d-f クーロン相互作用の 2 次過程から生ずる間接 f-f 相互作用を具体的電子構造を用いて計算した。バンドの形状を反映して, [001] 方向に long range, [111] 方向には short range である。等方的交換相互作用について, フーリエ変換により $J(\vec{q})$ を求めると, CeB₆, PrB₆ での秩序は説明可能 [CeB₆ ②, PrB₆ ⑤(以下実験との対応をこの様に写す。)] であるが, NdB₆ での秩序は説明できない [NdB₆ ④]。

各物質での相互作用の特徴をまとめると次の様になる。

GdB₆ :

θ_p が実験に合う様, 最隣接相互作用を合わせ, $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ を想定すると, $-\theta_p/T_N = 3.7$ となる。[GdB₆ ①]

CeB₆ :

1. e_g 型クーロン 4 重極相互作用が Γ_8 間で大きい。反強磁性的 4 重極ペア状態の resonant state 間の分裂が Γ_8 状態の分散の原因と考えられる。[CeB₆ ③]。但し, 大きさは実験より 1 桁小さい。

2. (等方的+異方的)交換相互作用は、クーロン多重極相互作用より小さく、反強磁性的である。[CeB₆ ②] Γ_7 間に比べ Γ_8 間で大きな相互作用が働く。

PrB₆ :

1. Γ_5 間の反強磁性的等方的交換相互作用と Γ_4 間のクーロン4重極相互作用が大きい。
[PrB₆ ④と矛盾]
2. 交換相互作用は全体としては反強磁性的 [PrB₆ ④], 計算から求まる θ_p は実験と一致する。

NdB₆ :

反強磁性的等方的交換相互作用が主である。[NaB₆ ③] 但し計算から求まる θ_p は実験の半分。

以上の様に d-f クーロン相互作用よりの f-f 相互作用だけでは必ずしも RB₆ の磁性は統一的には説明できなかった。

[3] s·p-f mixing

s-f, p-f mixing の2次過程より生ずる (4f)ⁿ 電子系の自己エネルギー変化(結晶場)を計算した。近似として、最隣接 B₆ の s·p 分子軌道と (4f)ⁿ との mixing のみを採り、s·p バンドの分散を考えず、ボンド・モデルで扱った。各物質での結晶場は次の様にまとめられる。

CeB₆ : Γ_7 基底状態 (s-f mixing により、この傾向は増大) $\Delta = 400\text{K}$ の分裂は (sf σ) = 0.25eV として得られる。[CeB₆ ①]

PrB₆ : Γ_1 と Γ_5 が接近し、基底状態は何れか。 Γ_4 , Γ_3 は離れて位置する。実験は (sf σ) = 0.23 eV として説明できる。[PrB₆ ① 後述]

NaB₆ : Γ_8 基底状態、但し結晶場は主に6次である。実験は (sf σ) = 0.28eV として説明できる。
[NdB₆ ① 後述]

s-f mixing は4次結晶場を大きくする方向に働く。

[4] 実験との比較

s·p-f mixing の結晶場の立場で実験を再考する。

PrB₆

結晶場は僅かに Γ_1 が基底状態となって、 Γ_5 が10K程上に接近して存在するとして、帯磁率・電気抵抗の温度変化 [PrB₆ ④], 6.9Kでの1次転移 [PrB₆ ③], エントロピー [PrB₆ ②] が矛盾なく説明される。

NaB₆

帯磁率・電気抵抗の温度変化 [NaB₆ ③], 秩序状態のモーメント, 容易軸 [NdB₆ ④] が説明される。(但し, Γ_6 基底状態としても説明できる。) エントロピーは, Γ_8 基底状態とする方が実験と合うが, Γ_8 状態は20~40K程の広がりをもつと考えられる。

以上の結論として

1. 結晶場：s-f, p-f mixing によって生ずるとして, CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 共に共通した mixing で実験と一致する値が得られた。
2. 伝導：上記の結晶場と d-f クーロン相互作用による散乱によって解析できた。(p-f mixing 相互作用による散乱は d-f クーロン相互作用より 1 桁小さい)
3. 磁性： CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 共に反強磁性的交換相互作用(但し基底状態は他より強磁性的)として説明できるが, 起源は, d-f クーロン相互作用による f-f 相互作用だけでは必ずしも共通した理解は得られなかった。

CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , GdB_6 共に, 結晶場, 伝導, 磁性に関して統一的な描象を得る事ができた。しかし, f-f 相互作用の起源に関しては更に考察を要する。

論文審査の結果の要旨

希土類六硼化物は種々の興味ある物質を含むが、特に CeB_6 は典型的な高濃度近藤状態を示す物質として大きな興味を集めて居る。これにはセリウムの4f とボロンの2p との間の混成相互作用が最も重要な効果を持つと考えられるが、これが Ce の隣りの Pr, Nd に於てどのような効果を及ぼして居るかの比較検討は重要な興味ある問題である。青木はこの様な見地から CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 を取り上げてこれらの磁氣的、伝導性質が周囲のイオン分布から来るクーロン結晶場、伝導電子と4f 電子との間のクーロン相互作用、及び4f との混成相互作用を正しく取扱うことにより矛盾なく説明されるかどうかを調べたものである。このうち伝導電子としては Ce 上の5d 軌道が最も重要であり、その割合をバンド計算により詳しく求めると共に、d-f 原子内クーロン相互作用を異方性の部分も含めて原子内光スペクトルに合う様詳細に求めた。d-f クーロン相互作用の効果をこの様な詳細な正しい形を用いて調べたのはこれが初めてである。一方、混成効果は最隣接ボロン上の2s 及び2p と4f との混成であるが、この内 p-f 混成はバンド計算により正しく求め、又、s-f 混成についてもかなりの精度で符号及び値を知ることが出来る。又、中間状態についても XPS, BIS 及び原子内光スペクトルのデータを用いることにより、全体の計算は全く任意常数なしの状態で行われた。その結果、従来考えられて来た簡単なモデルでは説明できなかった種々の困難も矛盾なく説明することが出来た。主な結果は、(1)結晶場は s-f, p-f 混成が最も重要であり、 CeB_6 に於て特別大きいという様なことはない。又、従来の考えと異って六次の効果が非常に重要となり、従来とは全く異ったレベル状況が現われ、これが各性質を矛盾なく説明する最も重要な変更点となった。(2)伝導に利く散乱には d-f クーロンが最も重要であり、 PrB_6 に於ては等方的及び異方的交換相互作用及び四重極相互作用が同程度に重要となる。伝導電子の5d 成分はバンド計算と一致する約0.5となる。(3)磁性には d-f クーロン相互作用が重要であり、特に Ce に於て異方的交換相互作用の効果が重要となる。

以上、青木の得た結果はこの方面の研究に重要な貢献をなして居り、本人が自立して研究する能力を十分に示して居る。よって、青木提出の論文は博士の学位論文として合格と認める。