



希土類酸化物RTa309(R =rare earth)の磁化率におよぼす結晶場の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2012-06-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 戎, 修二 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/1144

希土類酸化物 RTa_3O_9 (R=rare earth) の
磁化率におよぼす結晶場の影響

戎 修 二

室 蘭 工 業 大 学

2000 年 4 月

①

室蘭工業大学

博士学位論文

希土類酸化物 RTa_3O_9 (R=rare earth) の
磁化率におよぼす結晶場の影響

平成 12 年 4 月

室蘭工業大学 材料物性工学科

戎 修二

目次

Abstract	1
概要	3
第1章 序論	4
1-1 研究の背景と経緯	4
1-2 RTa_3O_9 の結晶構造	4
1-3 研究対象化合物	5
1-4 研究目的	6
1-5 本論文の構成	7
第2章 実験方法	10
2-1 試料作成	10
2-2 試料の同定	11
2-3 格子定数の算出	11
2-4 磁化率の測定	11
2-5 磁化率の補正	11
2-5-1 反磁場補正	11
2-5-2 ブランク補正	11
2-5-3 イオン芯軌道反磁性磁化率の補正	12
第3章 実験結果	13
3-1 試料作成	13
3-2 常磁性磁化率	19
第4章 結晶場の対称性	22
4-1 結晶系に関する考察	22
4-2 詳細な構造決定の困難さ	25
4-3 立方対称結晶場への近似	26
第5章 理論と解析手法	27
5-1 結晶場ハミルトニアン	27
5-2 第二隣接配位子の本質的重要性	34

5-3	結晶場によるエネルギー準位分裂	36
5-4	磁化率の定量的解析	41
第6章	解析結果と考察	45
6-1	基底状態に関する一般的考察	45
6-2	LaTa ₃ O ₉ の磁化率	46
6-3	CeTa ₃ O ₉ の磁化率	46
6-4	PrTa ₃ O ₉ の磁化率	47
6-5	NdTa ₃ O ₉ の磁化率	53
6-6	SmTa ₃ O ₉ の磁化率	54
6-7	EuTa ₃ O ₉ の磁化率	59
6-8	GdTa ₃ O ₉ の磁化率	61
6-9	TbTa ₃ O ₉ -TmTa ₃ O ₉ の磁化率の解析に共通する注意事項	61
6-10	TbTa ₃ O ₉ の磁化率	62
6-11	DyTa ₃ O ₉ の磁化率	65
6-12	HoTa ₃ O ₉ の磁化率	66
6-13	ErTa ₃ O ₉ の磁化率	70
6-14	TmTa ₃ O ₉ の磁化率	72
第7章	結論	76
7-1	RTa ₃ O ₉ の磁化率解析結果の総括	76
7-2	結論	77
	謝辞	81
	参考文献	83
	付録 A	85
	付録 B	92
	付録 C	99

Abstract

Rare-earth tantalate RTa_3O_9 possesses the crystal structure called as defect-perovskite. The author have successfully prepared the samples of RTa_3O_9 (R=rare earth elements except Sc, Pm, Yb, Lu) and measured the magnetic susceptibility. The characteristic behavior in the temperature dependence of the susceptibility for each sample has been analyzed in terms of the crystalline electric field (CEF) theory. The susceptibility of GdTa_3O_9 exceptionally shows no evidence for the splitting into Γ_6 , Γ_7 and Γ_8 (in the Bethe's notation) from the degenerated ground state $^8S_{7/2}$ of Gd^{3+} above 2 K, reflecting its isotropic wave function. Typical Van Vleck paramagnetism is observed in the results for EuTa_3O_9 . Because it is required for the compounds of EuTa_3O_9 and SmTa_3O_9 to consider the influence of the CEF on the higher multiplet, the detailed analyses are not shown in this paper.

One can regard the symmetry of the CEF on R^{3+} in RTa_3O_9 as cubic. Although the cubic CEF on the f -electrons system is expressed by four parameters, it is sufficient to consider only two independent variables of B_4 and B_6 , which are expressed as 4th- and 6th-order polynomials about coordinates of f -electrons. The method proposed by Lea, Leask and Wolf, by which the CEF parameters are transformed into x related to the ratio of B_4 and B_6 , and W related to the width of the level splitting, is useful. The author has numerically calculated the special values of x in the aspects of the level splitting for each R^{3+} , and proposed an analysis in each restricted region of x divided by the obtained values.

In the system of RTa_3O_9 , an R^{3+} ion is surrounded by twelve O^{2-} ions as nearest neighbors (n.n.) and eight Ta^{5+} ions as next-nearest neighbors (n.n.n.) with cubic symmetry. The analyses were made by taking account of the possibility of the reverse of the sign in the 4-th order CEF, caused by high valence state of n.n.n. Ta^{5+} , which is predicted from the consideration based on the point charge model. The analytical results show fairly good agreement with the experimental results. For Pr, Nd and Dy compounds, the reverses of the signs mentioned above are actually confirmed, which

shows the influence of the n.n.n. on the susceptibility of RTa_3O_9 is essentially important. The precise analyses for RTa_3O_9 have provided the CEF parameters B_4, B_6 , the level splitting scheme of the lowest J multiplets and the f -electron wave functions. The ground states of R^{3+} ions in the compounds are determined as follows; $\text{Ce}^{3+}: \Gamma_8$, $\text{Pr}^{3+}: \Gamma_3$, $\text{Nd}^{3+}: \Gamma_6$, $\text{Tb}^{3+}: \Gamma_5$, $\text{Dy}^{3+}: \Gamma_8$, $\text{Ho}^{3+}: \Gamma_5$, $\text{Er}^{3+}: \Gamma_8$ and $\text{Tm}^{3+}: \Gamma_5$.

概 要

希土類タンタル酸化物 RTa_3O_9 は、欠陥ペロブスカイト型結晶構造を有している。希土類元素 R のうち Sc , Pm , Yb , Lu を除く化合物について試料合成に成功し、その磁化率を測定した。各化合物が示す特徴的な磁化率の温度依存性を、結晶場理論に基づいて詳細に解析した。ただし GdTa_3O_9 に関しては、 Gd^{3+} の縮退した基底状態 $^8S_{7/2}$ の波動関数が等方的であるために、Bethe 記法による Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 への分裂が 2 K 以上では起こらないことが確認された。また、 EuTa_3O_9 は典型的な Van Vleck 常磁性を示した。 EuTa_3O_9 と SmTa_3O_9 に関しては、励起多重項を含めた結晶場による準位分裂を考慮する必要があるとあり、詳細な解析対象からは除いた。

RTa_3O_9 においては、 R^{3+} が周囲のイオンから受ける結晶電場が立方対称的であるとみなし得る。 f 電子系が立方対称の結晶場に置かれるとき、結晶場を規定するパラメータは 4 個必要になるが、独立変数としては f 電子位置座標の 4 次および 6 次多項式で表される B_4 と B_6 の 2 個のみを考えればよい。結晶場パラメータを B_4 と B_6 の比に関連する x と準位分裂幅に関連する W に変換する Lea, Leask, Wolf の手法は有益である。本研究では、立方対称場中の各 R^{3+} に固有な、準位分裂の様相に関して特異的な x の値を数値計算により求め、これにより区分される x の各制限領域内で解析する手法を提案した。

RTa_3O_9 において、 R^{3+} の最隣接位置には 12 個の O^{2-} 、第二隣接位置には 8 個の Ta^{5+} がともに立方対称的に配位している。点電荷モデルによる考察からは、4 次の結晶場の符号が高価数の第二隣接イオン Ta^{5+} の影響により反転することが予見され、これを考慮した解析をおこなった。全ての化合物において、解析結果は非常に良く実験結果を再現した。 Pr , Nd , Dy 化合物においては、実際に 4 次項の符号反転が確認され、 RTa_3O_9 の磁化率におよぼす第二隣配位子の影響が本質的に重要であることが示された。詳細な解析の結果から、 RTa_3O_9 化合物中における結晶場パラメータ B_4 , B_6 、基底 J 多重項の準位分裂図ならびに f 電子波動関数を与えた。各化合物中の R^{3+} の基底状態は、 Ce^{3+} : Γ_8 , Pr^{3+} : Γ_3 , Nd^{3+} : Γ_6 , Tb^{3+} : Γ_5 , Dy^{3+} : Γ_8 , Ho^{3+} : Γ_5 , Er^{3+} : Γ_8 , Tm^{3+} : Γ_5 と決定された。

第1章 序 論

1-1 研究の背景と経緯

高温酸化物超伝導体の発見以来、古くから研究の蓄積があったペロブスカイト型結晶構造を有する化合物に再び焦点があてられ、多くの研究が精力的に行われてきた。当初、非銅系のペロブスカイト関連物質についての研究も数多くなされたが、研究が進んで CuO_2 面の本質的重要性が指摘されるにつれ、新超伝導物質の開拓という観点での研究は衰退してきた。しかしながらその研究過程で、超伝導の枠内にとどまらず、興味深い物性や新物質の発見もなされてきた。ペロブスカイト型 Mn 酸化物等に見られる巨大磁気抵抗や軌道整列などはその良い例であろう。著者は、Masuno¹⁾によって最初に発見され、後に Iyer²⁾によってその構造が決定された、非銅系のペロブスカイト関連物質 LaNb_3O_9 の特異な結晶構造に着目した。次節に詳述するこの構造をとる化合物として、現在までに RNb_3O_9 と RTa_3O_9 のみが知られている。ここで、Nb 系化合物に対する R は La, Ce, Pr, Nd のみである²⁾のに対して、Ta 系化合物では Sc と Pm を除く全希土類元素が R として入る²⁻⁶⁾。同じペロブスカイトという広い範疇には入るものの、高温超伝導体の銅系ペロブスカイトとの構造的差異は明白であり、ここで列挙することは控える。当初は、多くの空格子点が存在するという結晶構造的特徴を生かして、NbO 面あるいは TaO 面にキャリアをドーブし、物性の変化を調べるという観点で研究を開始した。研究の過程で、各物質に対して特徴的な磁化率の温度依存性が得られ、結晶場による磁化率の解釈という方向に研究を進展させた。考察が進むにつれ、この結晶構造ならではの特徴的な結晶場の影響に思い至り、Ta 系化合物の磁化率におよぼす結晶場の影響を系統的に研究した成果を、ここに報告する。

1-2 RTa_3O_9 の結晶構造

希土類タンタル酸化物 RTa_3O_9 は図 1-1 に示すような欠陥ペロブスカイト型と呼ばれる結晶構造を有している²⁾。ここで R は Sc と Pm を除く希土類元素である²⁻⁶⁾。立方ペロブスカイトの単位胞 2 個を積み重ね、その境界面から全

での R 元素、底面からは 1/3 の R 元素を取り除くことにより、欠陥ペロブスカイト型構造の単位胞 ($R_{2/3}Ta_2O_6$) は形成される。これらの化合物中において磁性を担うイオンは R^{3+} のみである。ただし Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} は 4f 電子を持たないために、例外的に非磁性となる。図 1-2 に R^{3+} イオンを中心に置いたときの、立方対称的に理想化した副格子を示す。本来の単位胞 (図 1-1) の底面にランダムに分布した全 R^{3+} イオンは、最隣接位置に存在する 12 個の O^{2-} イオンに取り囲まれている。一般的に、化合物中で 4, 6, 8 配位はよく見られるのに対して 12 配位は希にしか見られない。12 配位の環境が実現される結晶構造の代表的な例は、立方ペロブスカイト型構造である。しかし立方ペロブスカイト型構造をとる化合物 ABX_3 において、12 配位子環境におかれる A サイトのイオンが R 元素である化合物で、なおかつ同構造のもとに広範囲の R 元素が入る化合物群は希少であり、またそのような化合物の多くは B サイトに 3d もしくは 4d の遷移金属元素を同時に含んでしまう。この観点から、 RTa_3O_9 は 12 配位子がつくる立方対称場中での希土類イオン； R^{3+} の磁性を研究するのに非常に適した貴重な化合物群であるといえる。

また図 1-2 に見られるように、 R^{3+} イオンの第二隣接位置には 8 個の Ta^{5+} イオンが存在する。最隣接配位子が 12 個であるという事実は、それだけ中心イオン R^{3+} からの距離が遠くなるという結果を導く。この場合の最隣接配位子までの距離は第二隣接配位子までの距離に匹敵する程度となり、第二隣接配位子の影響が競合することも予想される。さらに欠陥ペロブスカイト型構造においては、欠陥すなわち R^{3+} の一部欠損のために、第二隣接配位子の Ta イオンが +5 価という高い価数状態となっており、その影響は大きくなることが推察される。

1-3 研究対象化合物

固相反応法により、 RTa_3O_9 試料の作成に成功した。ただし、ここで $R=Sc, Pm, Yb, Lu$ は除く。スカンジウム (Sc) タンタル酸化物は、欠陥ペロブスカイト型に結晶化しないことが報告されている²⁾。放射性同位元素である Pm を含む化合物は安全性の点から、研究対象外とした。この化合物に関しては、合成の報告もなされていない。 $YbTa_3O_9$ を主要相として得ることはできたが、単相化

には成功しなかった。 LuTa_3O_9 の試料合成は成功に至らなかった。 YbTa_3O_9 と LuTa_3O_9 は Sirotinkin ら⁶⁾によって、集光式の帯域溶融法により合成されている。本研究における 1873 K までの固相反応法では、合成できないと考えられる。上記以外の希土類元素を含む RTa_3O_9 の磁化率を 2–300 K あるいは 340 K までの温度範囲で測定した。 YTa_3O_9 の磁化率は LaTa_3O_9 のものとほぼ同様の振る舞いを示したが、信号が小さいために少量の不純物によるキュリー項が大きく現れた。混乱を避けるために、 YTa_3O_9 の磁化率の測定結果は示さないこととする。

結晶場の影響を詳細に考慮した解析は、Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm を含む RTa_3O_9 についておこなった。La 化合物は、結晶場の影響を受ける 4f 電子を持たないために除かれる。Sm および Eu 化合物は、励起多重項を含めた結晶場の影響を考慮する必要があり、本論文中で詳細な解析については示さない。Gd 化合物では、2 K 以上では結晶場の影響を受けないことを確認した。

1-4 研究目的

RTa_3O_9 の結晶系については、研究者の主張に不一致が見られる。そこで、(1)の目的を掲げる。 RTa_3O_9 の物性に関する研究はほとんど無く、(2)の目的を掲げる。4f 電子系が受ける結晶場の影響を議論した論文においては、精緻な解析を行っているものも多数ある一方で、試行錯誤によって結晶場パラメータを仮定して議論しているものも見受けられる。もちろんそれは、その論文中における結晶場パラメータの重要性の大小によって、選択されて然るべき方法であり、決してそれを批判するものではないことを付言しておく。ただ、ここに結晶場パラメータを求めることが容易ではないことが示されており、そのために (3)の目的を掲げる。この論文の主目的を(4)および(5)に示す。

- (1) RTa_3O_9 の格子定数、結晶系について報告し、結晶系に関する研究者の報告を総括し、考察を与える。
- (2) RTa_3O_9 の磁化率の温度依存性について明らかにする。
- (3) 立方対称結晶場の下での磁化率の温度依存性から、最適の結晶場パラメータを得るための、地道ではあるが着実な解析手法について提案する。

- (4) RTa_3O_9 化合物中における 4 次および 6 次の結晶場パラメータ、基底 J 多重項の準位分裂図ならびに f 電子波動関数を与える。
- (5) RTa_3O_9 の磁化率におよぼす第二隣接配位子の影響を考察し、その重要性について指摘する。

1-5 本論文の構成

本論文は以下のように構成される。第 1 章は本章の序論である。第 2 章で実験方法、第 3 章で実験結果について述べる。第 4 章では結晶場の対称性について議論し、第 5 章では結晶場理論に基づく磁化率の解析方法について詳述する。第 6 章では解析結果を与え、考察をおこなう。第 7 章で結論を述べる。

なお、本論文中において電磁気に関する物理量は、原則として cgs-gauss 単位系を用いて表す。

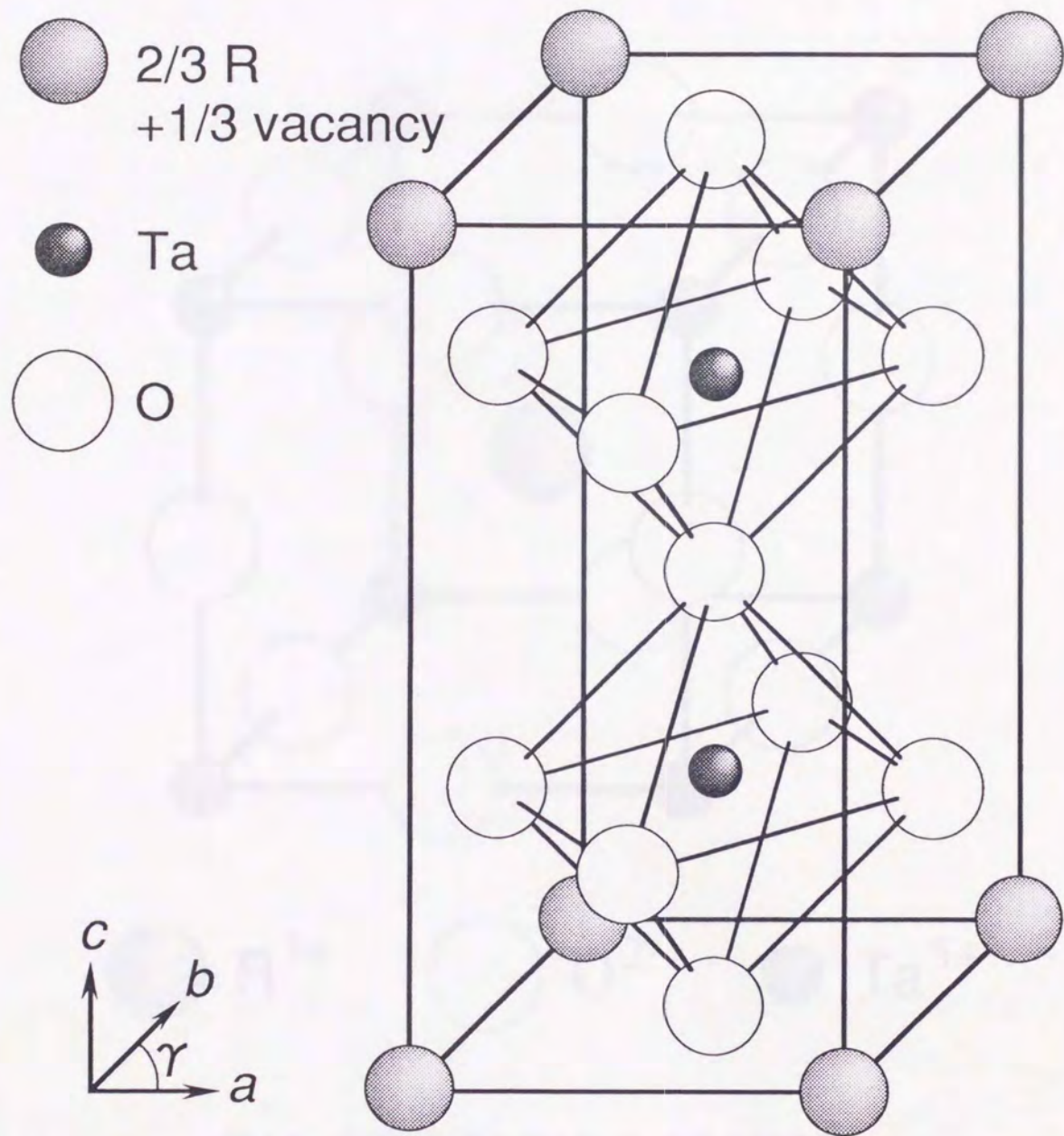


図 1-1 RTa_3O_9 の結晶構造。結晶系は正方晶系、斜方晶系、単斜晶系のいずれかに属する。 b 軸は正方晶系の場合には a 軸と読み換え、 γ は正方晶系および斜方晶系の場合には $\pi/2$ である。

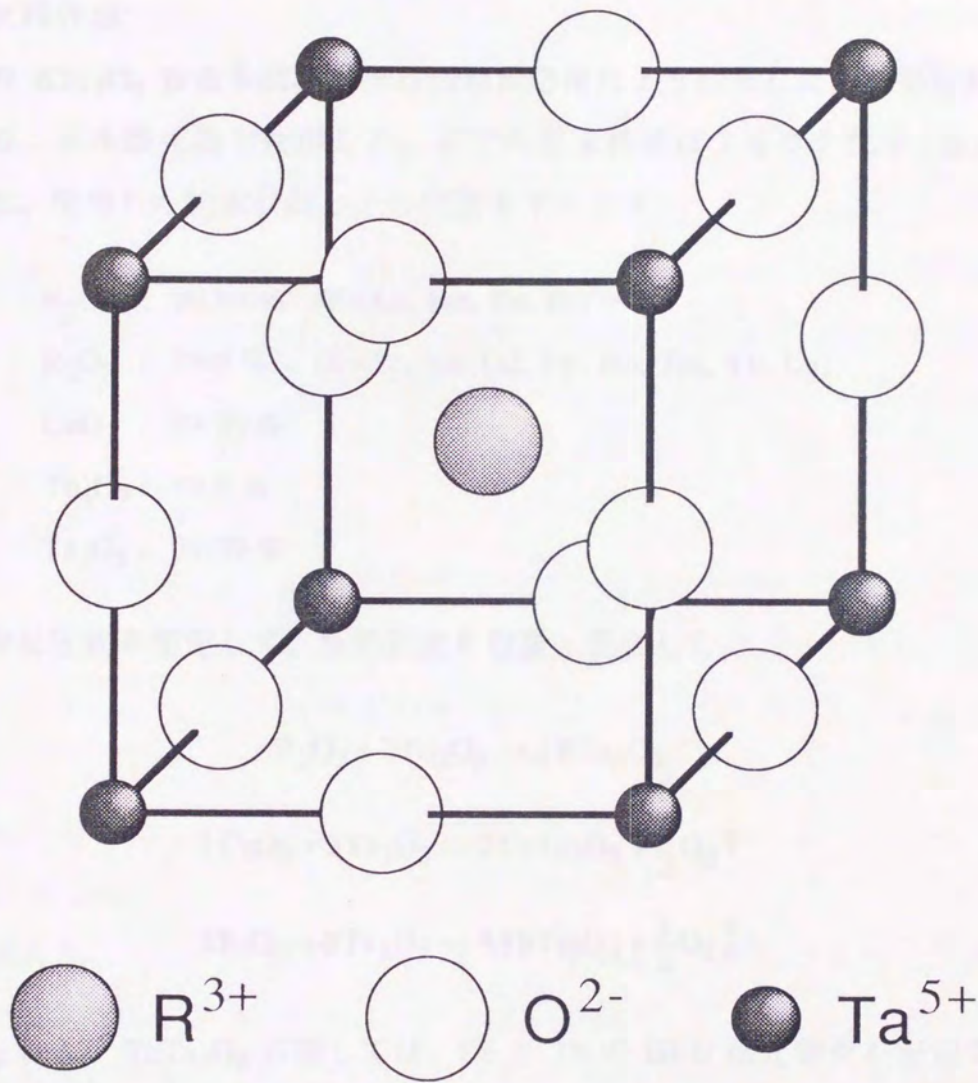


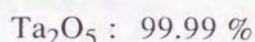
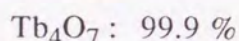
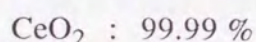
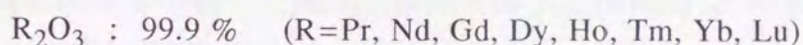
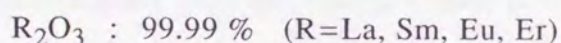
図 1-2 理想単純化した RTa_3O_9 の立方副格子

第2章 実験方法

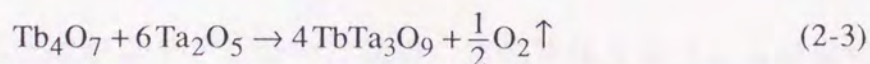
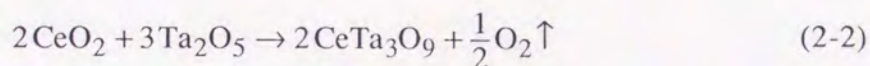
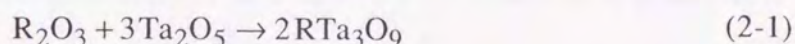
本章では、実験方法について概説する。

2-1 試料作成

全ての RTa_3O_9 粉末多結晶試料は固相反応法により作成した。出発材料として粉末の二元系酸化物を使用した。全ての粉末材料はフルウチ化学(株)から入手した。使用した粉末材料とその純度を下に示す。



下の化学反応式を想定して、原料粉末を秤量・混合した。



CeTa_3O_9 および TbTa_3O_9 に関しては、Ce と Tb の III-II 酸化物が不安定であるために、より安定な CeO_2 と Tb_4O_7 を用いて(2)および(3)式により合成した。焼成は、空气中、1773-1873 K の温度で、20-30 時間保持することによりおこなった。良質な試料は、粉碎・混合・焼成のプロセスを 3-4 回繰り返すことにより得られた。1 回に焼成する試料は 2-3 g 程度とした。原料粉末および試料の秤量はエイ・アンド・エイ(株)製の電子天秤 HX-100 (分解能: 0.1 mg) を用いておこなった。試料の粉碎・混合にはメノウ乳鉢を使用した。試料の焼成はニッカトー(株)製の SSA-S アルミナボート(純度: 99.5%) 上でおこなった。試料の加熱にはシリカニット発熱体を用いた(株)モトヤマ製の MS 電気炉を使

用し、炉芯管中央部の温度を R 熱電対により測定した。

2-2 試料の同定

焼成試料の同定は粉末 X 線ディフラクトメータ法によりおこなった。線源として Cu K_α 線を用いた。スキャンスピードは 2.00 deg./min.、スキャンステップは 0.02 deg.とした。

2-3 格子定数の算出

格子定数は Cohen の方法⁷⁻⁹⁾により算出した。これは X 線回折実験において生じる系統的誤差を考慮した最小二乗法である。面間隔 d の系統的誤差 Δd が回折角 2θ と $\Delta d/d \propto \cos^2 \theta / \sin \theta$ という関係にあるものとして計算をおこなった。

2-4 磁化率の測定

試料の磁化を Quantum Design 製の SQUID 磁束計を用いた磁化測定システム；MPMS₂ を用いて測定した。全試料は、2 K まで磁氣的長距離秩序を示さない常磁性体であり、磁化を印加磁場で除することにより磁化率を算出した。

2-5 磁化率の補正

2-5-1 反磁場補正

本研究において磁化率測定をおこなった試料は常磁性体であり、反磁場の効果は基本的には小さい。しかし、内部量子数大きい Ho³⁺ や Dy³⁺ の 2 K 付近では、その磁化率の大きさに与える効果が 10 % 程度に及ぶ。そのため、全測定データにおいて反磁場の補正をおこなった。粉末状測定試料の形状を球形と仮定して、反磁場係数を 1/3 とした。

2-5-2 ブランク補正

粉末試料は瞬間接着剤（東亜化学（株）；アロンアルファ）を用いて固め、ポリプロピレン製ストロー内に木綿糸によって保持し、磁化率測定に供した。試料がブランクの状態と同様の測定をおこなって得られた磁気モーメントを測

定磁気モーメントから差し引いた。差し引く磁気モーメントの大きさは、試料固着に使用したアロンアルファの質量により補正した。

2-5-3 イオン芯軌道反磁性磁化率の補正

イオン芯軌道が持つ反磁性磁化率 χ_{core} の値を測定データから差し引いた。 Ta^{5+} , O^{2-} の反磁性磁化率に関しては文献¹⁰⁾の値； -1.4×10^{-5} , -1.2×10^{-5} emu/(mol-f.u.)を使用した。 La^{3+} に関する Pauling による計算値¹¹⁾； -3.8×10^{-5} emu/(mol-f.u.)を全 R^{3+} に対する補正值として使用した。これらをイオン数に応じて加算することにより、 RTa_3O_9 の反磁性磁化率を -1.88×10^{-4} と見積もって補正した。実際の R^{3+} の χ_{core} と La^{3+} の χ_{core} とのずれは、小さいと考えられる。さらに、 R^{3+} が占めるイオン数の割合は小さく、また La^{3+} 以外の試料は大きな磁気モーメントを持つので、この代替補正が測定データに与える影響は無視できる。

第3章 実験結果

3-1 試料作成

作成した RTa_3O_9 試料の粉末 X 線回折パターンを図 3-1~3-3 に示す。図 3-1 は RTa_3O_9 ($\text{R}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}$) に関する結果である。すべてのピークは正方晶として指数付けされた。回折角 2θ が 40 deg. より大きい範囲で見られる二重のピークは、右側のピーク強度が左側のそれに対してほぼ半分になっていることから、 Cu K_{α_2} 線によるピークであると考えられる。実際、X 線回折装置付属のソフトウェアにより K_{α_2} 線によるピークの除去をおこなうと、右側のピークは検出されない。指数付けから得られた格子定数を表 3-1 に示す。格子定数 c は a の 2 倍よりわずかに大きい。単位胞を (002) 面で分離して得られる擬立方副格子の、 c 軸方向の立方対称性からのずれは、 $c/2a$ によって特徴付けられる。表中の $c/(a+b)$ の欄に示したこれらの値は、1 にきわめて近い。 YbTa_3O_9 の単相試料の合成には至らなかったが、この相は X 線回折パターンにおいて主要なピークとして検出され、明瞭に正方晶の対称性を示した。表中には YbTa_3O_9 の格子定数も含めて記した。

RTa_3O_9 ($\text{R}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 化合物は正方晶から斜方晶へのわずかな歪みを示した。これらの化合物の X 線回折パターンを図 3-2 に示す。すべてのピークは斜方晶として指数付けされている。ここで指数 $hkl+$ は (hkl) ピークの (hkl) , (khl) への分離が見られなかったことを示す。斜方晶を特徴付けるこれらのピークは高回折角において見られる。 CeTa_3O_9 を例にとると、 $2\theta > 77 \text{ deg.}$ での (302), (310), (312), (313) 面による回折ピークが分離している。 ab 面内での歪みの尺度として特徴付けられる b/a は、表 3-1 に示すように 1 にきわめて近い値を持つ。 PrTa_3O_9 に対する最大の値でも 1.004 であり、そのほかの化合物に対しては 1.001 以下である。擬立方副格子の c 軸方向の歪みもまた小さい。 CeTa_3O_9 に関してのみ格子定数 c は $a+b$ より 0.8 % 大きい、他の化合物では c が $a+b$ より 0.4–0.5 % 小さくなっている。

$\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ の場合の RTa_3O_9 試料の X 線回折パターンを図 3-3 に示す。全てのピークは単斜晶系として指数付けされている。ここでも、指数 $hkl+$ は (hkl)

表 3-1 RTa₃O₉ の格子定数。Crystal system の欄に示した記号 T, O, M はそれぞれ正方晶系、斜方晶系、単斜晶系を意味する。正方晶系における $c/(a+b)$ の値は $c/2a$ により計算した。 b/a および $c/(a+b)$ の全ての値は 1 に近い。単位胞の体積 V は La から Yb に向かうのにしたがって減少し、ランタニド収縮を反映している。

† 単斜晶系の化合物に関しては、一面心斜方晶で表した場合の数値も併せて示している。

Compound	Crystal system	a [Å]	b [Å]	c [Å]	γ [degrees]	$\frac{b}{a}$	$\frac{c}{a+b}$	V [Å ³]
YTa ₃ O ₉	M	3.831	3.831	7.765	91.09	1.000	1.013	114.0
YTa ₃ O ₉ [†]	O	5.366	5.470	7.765	—	1.019	—	227.9
LaTa ₃ O ₉	T	3.916	—	7.906	—	1.000	1.010	121.2
CeTa ₃ O ₉	O	3.907	3.910	7.876	—	1.001	1.008	120.3
PrTa ₃ O ₉	O	3.911	3.927	7.801	—	1.004	0.995	119.8
NdTa ₃ O ₉	O	3.908	3.913	7.784	—	1.001	0.995	119.0
SmTa ₃ O ₉	O	3.898	3.902	7.758	—	1.001	0.995	118.0
EuTa ₃ O ₉	O	3.886	3.892	7.744	—	1.001	0.996	117.1
GdTa ₃ O ₉	T	3.868	—	7.787	—	1.000	1.007	116.5
TbTa ₃ O ₉	M	3.849	3.849	7.790	90.71	1.000	1.012	115.4
TbTa ₃ O ₉ [†]	O	5.409	5.476	7.790	—	1.012	—	230.7
DyTa ₃ O ₉	M	3.839	3.839	7.779	90.90	1.000	1.013	114.6
DyTa ₃ O ₉ [†]	O	5.387	5.472	7.779	—	1.016	—	229.3
HoTa ₃ O ₉	M	3.832	3.832	7.767	91.07	1.000	1.014	114.0
HoTa ₃ O ₉ [†]	O	5.368	5.469	7.767	—	1.019	—	228.0
ErTa ₃ O ₉	T	3.836	—	7.745	—	1.000	1.009	114.0
TmTa ₃ O ₉	T	3.829	—	7.739	—	1.000	1.011	113.4
YbTa ₃ O ₉	T	3.820	—	7.733	—	1.000	1.012	112.8

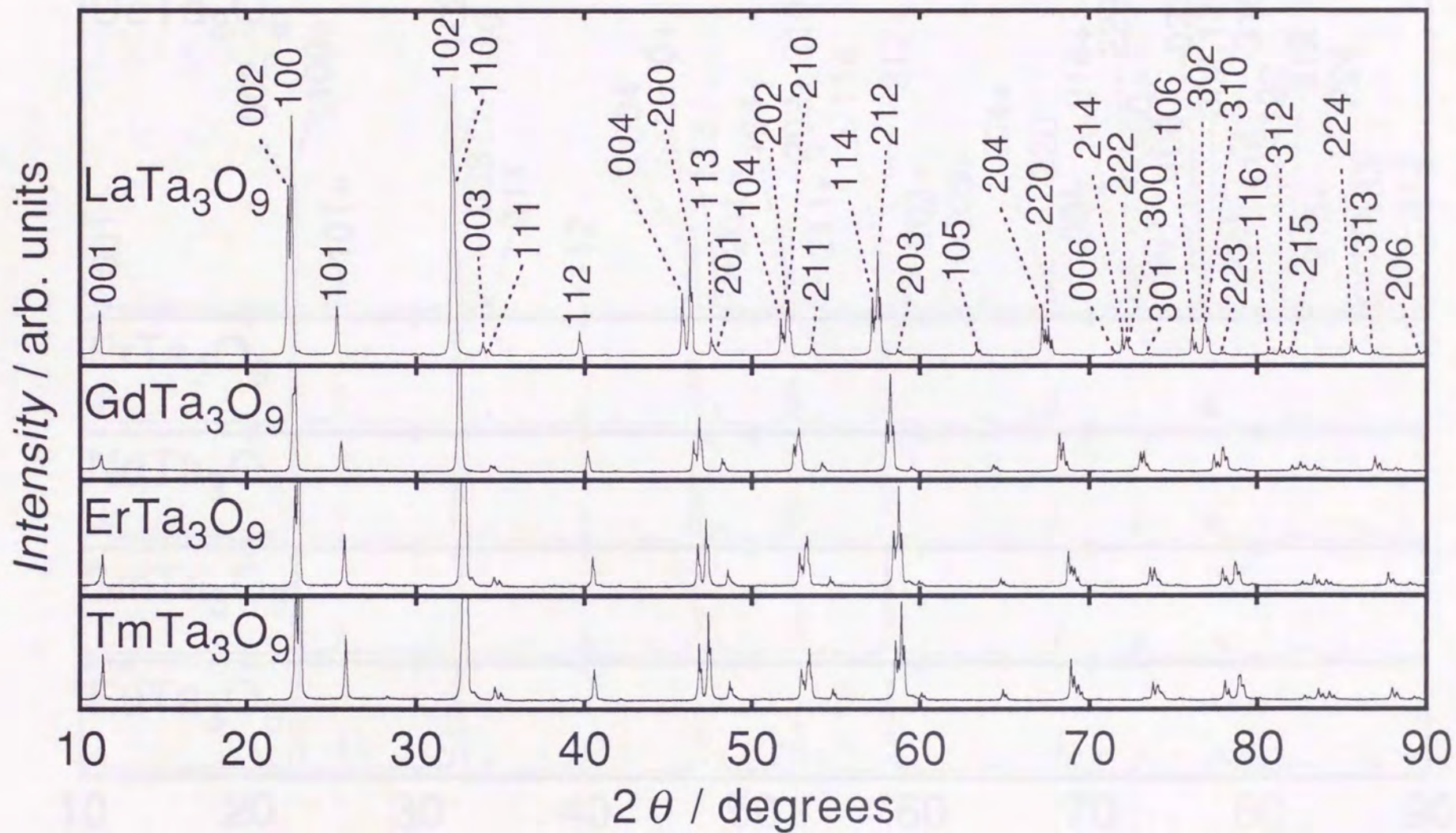


図3-1 RTa_3O_9 ($R = \text{La}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}$) の粉末X線回折パターン。全てのピークは正方晶として指数付けされている。

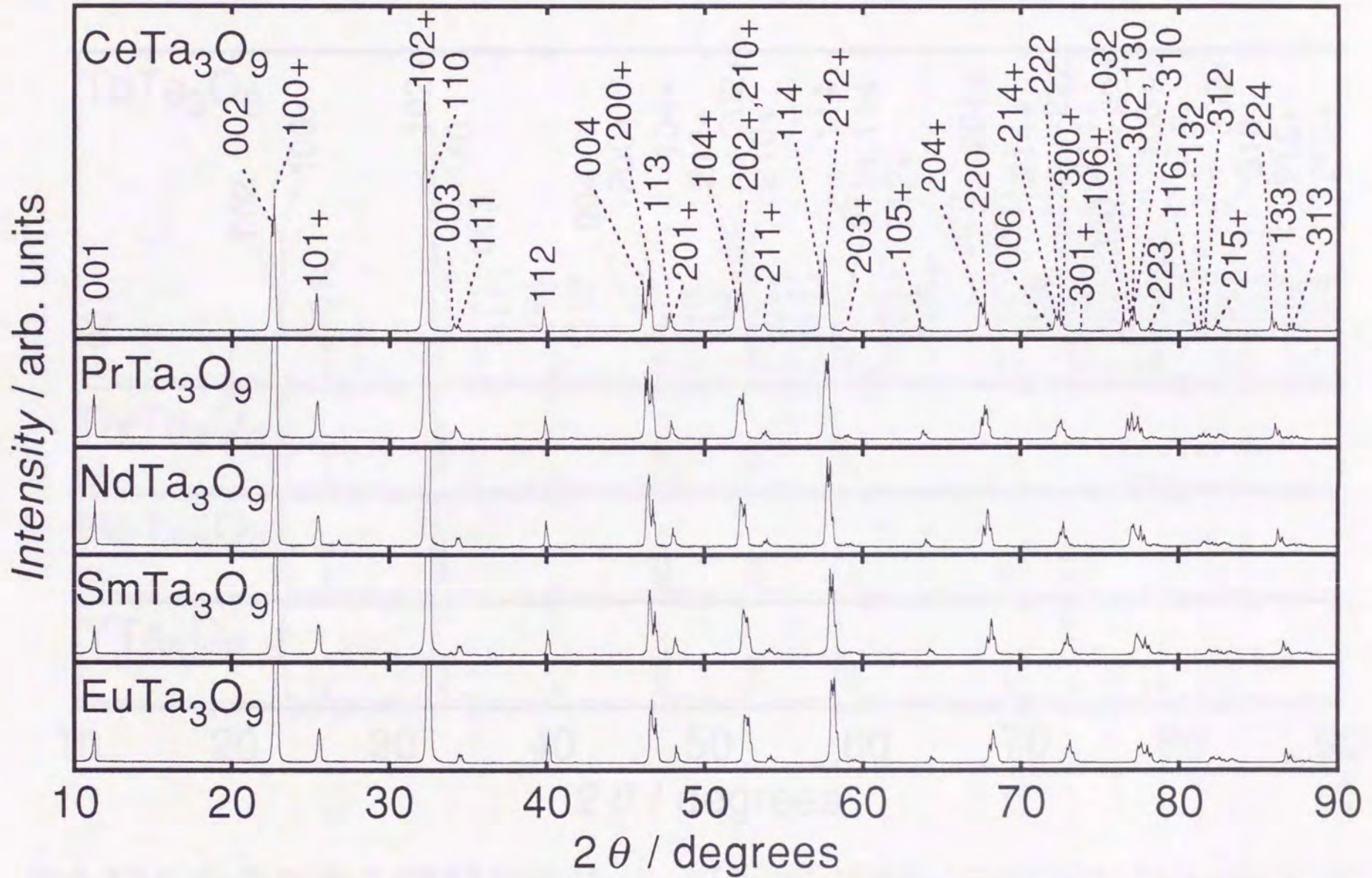


図3-2 RTa_3O_9 ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$) の粉末X線回折パターン。全てのピークは斜方晶として指数付けされている。 $hkl+$ は (hkl) および (khl) 面による回折ピークが重なって現れていることを示す。このようなピークの見分けは高角側で見られる。

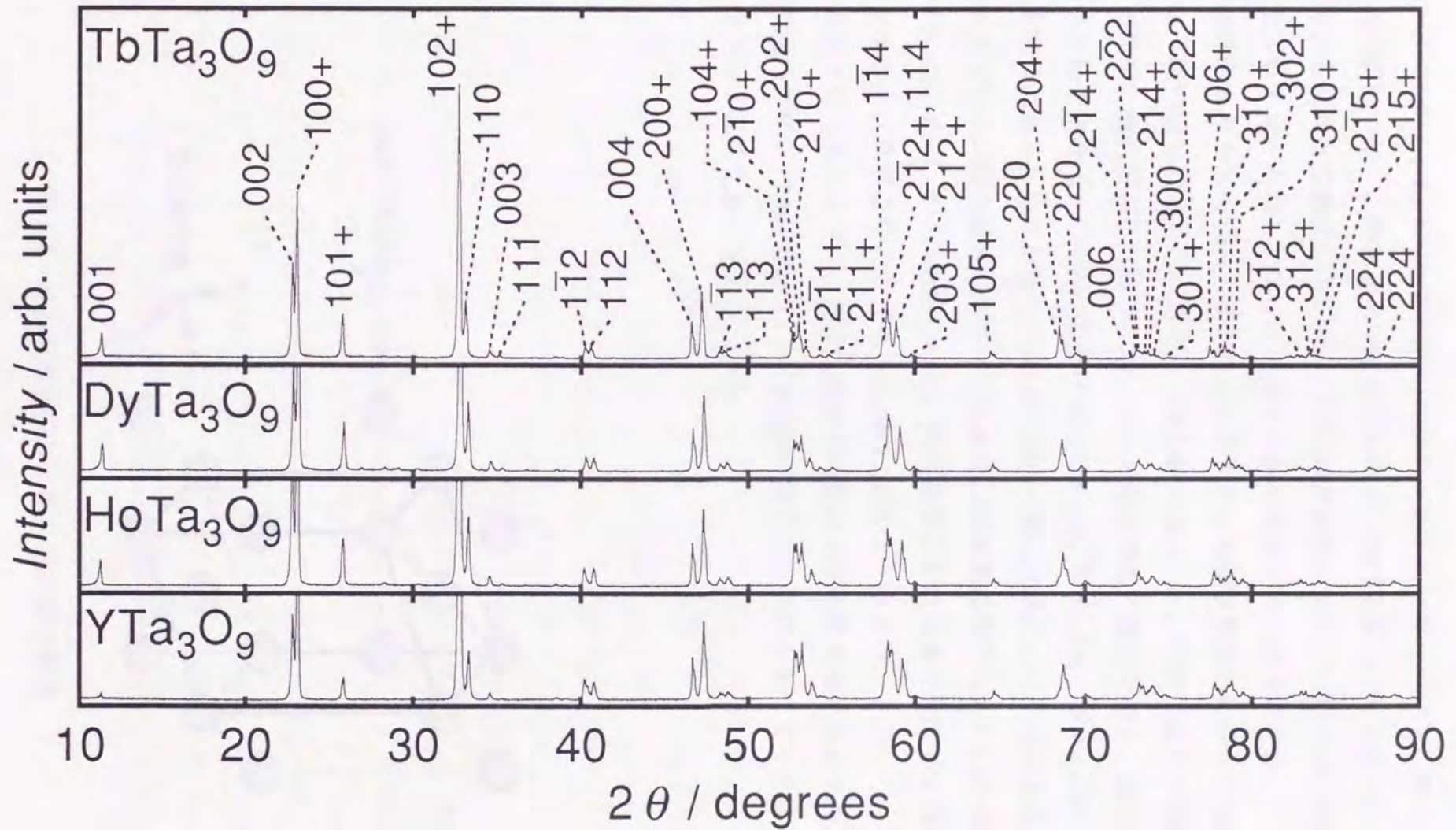


図3-3 RTa_3O_9 (R = Tb, Dy, Ho, Y) の粉末X線回折パターン。全てのピークは単斜晶として指数付けされている。 $hkl+$ は (hkl) および (khl) 面による回折ピークが重なって現れていることを示し、このようなピークの変離は測定範囲内で観測されなかった。したがって厳密に言えば、結晶系は一面心斜方晶系に属する。

ピークの (hkl) , (khl) への分離が見られなかったことを示している。測定した回折角の範囲では、このような分離が見られず、格子定数 a , b は等しいことになる。したがって厳密に言えば、これらの化合物のブラヴェ格子は一面心斜方晶系に属する。しかし、図 1-1 に示した結晶構造との対応性のために、これを単斜晶系とみなして議論を進めることとする。他の研究者の結果との比較をおこなう際の便宜のために、以下に一面心斜方晶と $a=b$ の単斜晶との関連について簡単に触れておく。図 3-4 にこれらの結晶構造の関係を示す。斜方晶系における格子定数 a' , b' は単斜晶系の a , γ と $a' = a\sqrt{2(1+\cos\gamma)}$ 、 $b' = a\sqrt{2(1-\cos\gamma)}$ なる関係にある。格子定数 c は両系において同じである。これらの値も表 3-1 に挙げている。斜方晶系のミラー指数 h' , k' , l' は単斜晶系の h , k , l と $h' = |h+k|$ 、 $k' = |h-k|$ 、 $l' = l$ という関係にある。斜方晶系における歪の尺度 b/a は 1.019 より小さく、単斜晶系における $c/(a+b)$ は 1.014 より小さい。

以上で見てきたように、擬立方副格子の歪は全ての化合物において小さい。単位胞の体積が La 化合物から Yb 化合物に向かって小さくなっていく様子は、ランタニド収縮を良く反映している。

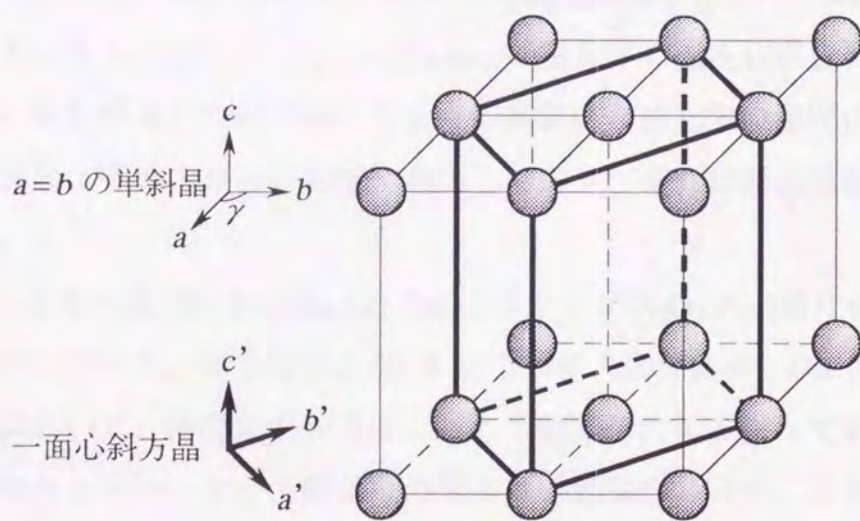


図 3-4 $a=b$ の単斜晶と一面心斜方晶の関係

3-2 常磁性磁化率

RTa_3O_9 ($R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$)の直流磁化率 χ および逆磁化率 χ^{-1} の温度依存性を図 3-5(a), (b)に示す。印加磁場は 100 Oe である。ただし、局在磁気モーメントを持たないために磁化が小さくなる $LaTa_3O_9$ に対しては、10 kOe の磁場を印加している。 $LaTa_3O_9$ の逆磁化率は他に比べて極めて大きくなるので、図 3-5(b)に示してはいない。 $LaTa_3O_9$ の磁化率はほとんど温度に依存しない正の値： $2-3 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ をとる。Ce および Nd 化合物においては、結晶場に起因する、キュリー・ワイス則からの明確なずれが確認される。これらの逆磁化率は低温に向かうにしたがって、急速に 0 に近づいている。この結果は、0 K においても磁気モーメントが存在することを示している。すなわち基底状態が縮退していることを示し、4f 電子数が奇数の系では、結晶場で分裂することのない Kramers 二重項¹²⁾が残ることに矛盾しない。4f 電子数が 2 である Pr^{3+} を含む $PrTa_3O_9$ の磁化率もまた、結晶場の効果により大きく抑えられている。10 K 以下の温度で見られる磁化率の急激な増大は、わずかに含まれる不純物相によるキュリー項であると考えられる。ここで言う不純物相とは、試料の不均質部に存在する孤立イオン等を含めた意味である。この項を差し引いた正味の $PrTa_3O_9$ の磁化率は低温で一定の値に近づくと考えられる。これは $PrTa_3O_9$ の基底状態が一重項等の非磁性項であることを示唆している。

$SmTa_3O_9$ の磁化率の温度依存性は 50 K より高温側では小さく、50 K より低温側では非常に大きくなっている。 $EuTa_3O_9$ の磁化率の温度依存性は、極めて小さい。Sm および Eu の系でのこのように特徴的な磁化率の温度に対する振る舞いは、励起 J 多重項からの摂動に起因しており、それに結晶場の効果が重なっている。

図 3-6(a)には $R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ に対する RTa_3O_9 の逆磁化率 χ^{-1} の温度依存性を示している。図 3-6(b)は 50 K 以下の拡大図である。Gd 化合物を除く全ての系において、逆磁化率が温度に対して線形的に振る舞っているとは言えない。このキュリー・ワイス則からのずれは、低温において、より顕著に確認される。

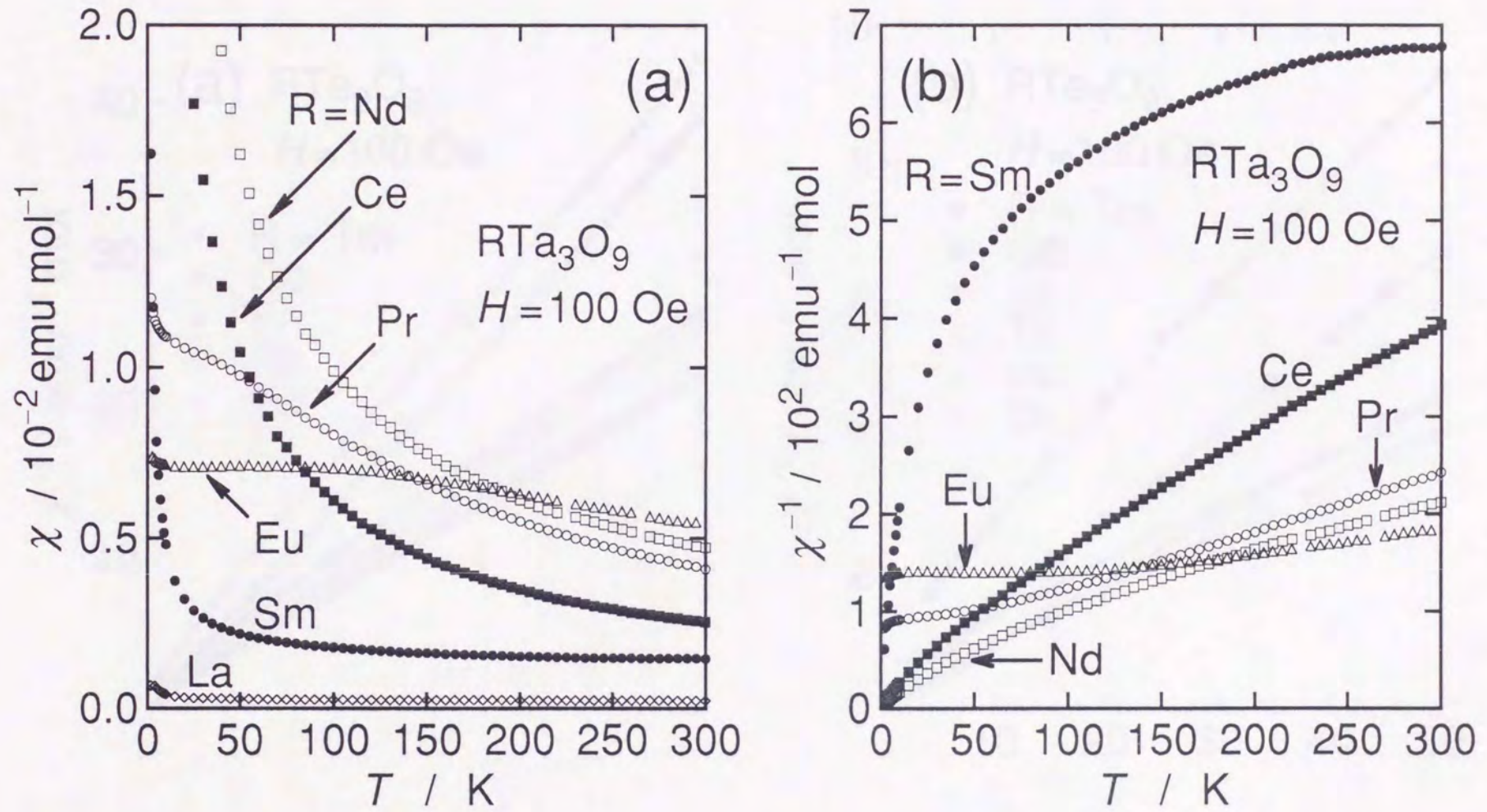


図3-5 RTa_3O_9 (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) の磁化率の温度依存性；(a)： χ vs. T , (b)： χ^{-1} vs. T 。印加磁場は $LaTa_3O_9$ ($H = 10$ kOe)を除いて100 Oeである。

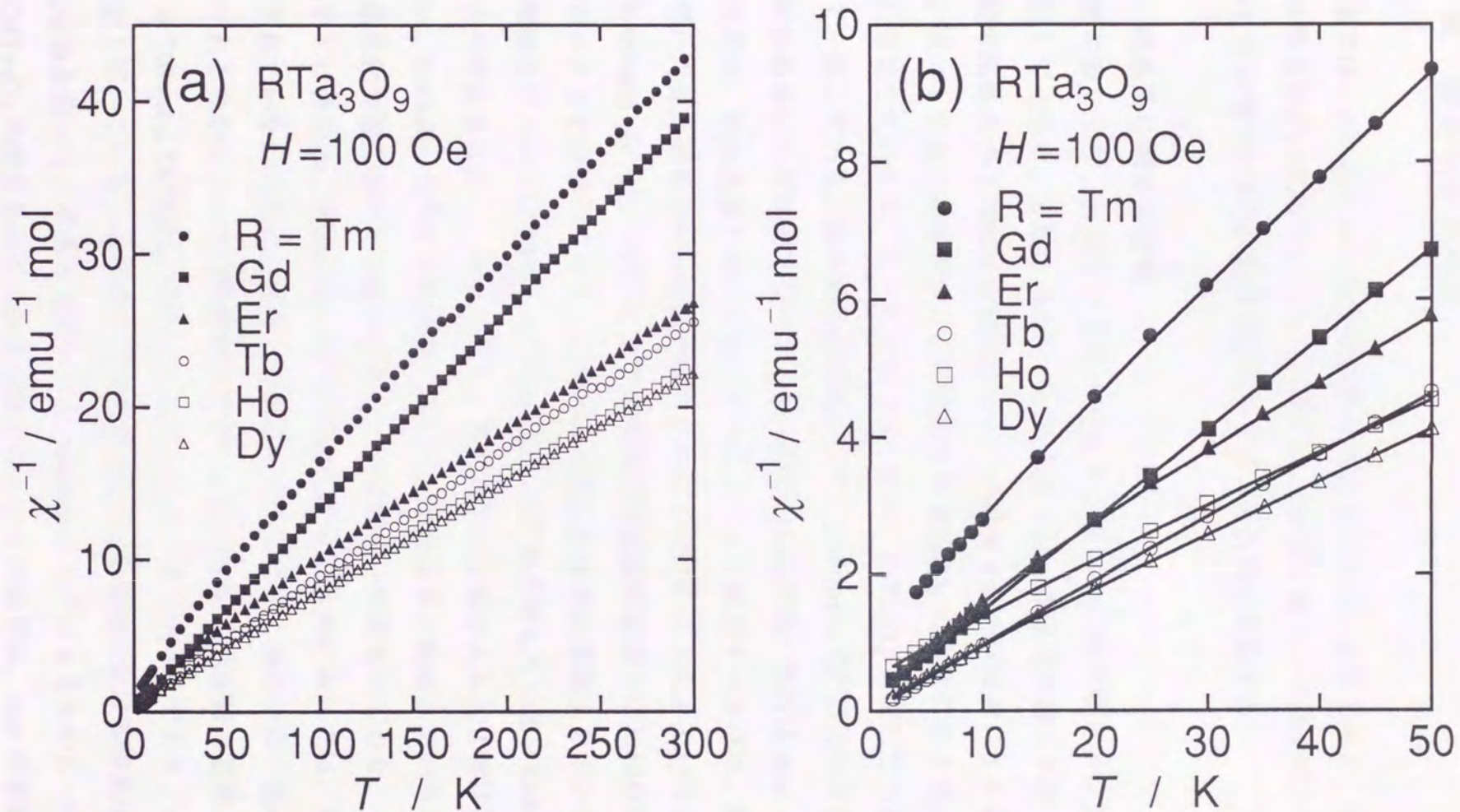


図3-6 RTa_3O_9 ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$) の逆磁化率 χ^{-1} の温度依存性。図(b)は 50 K 以下の拡大図であり、図中の実線は参考としての補間曲線である。

第4章 結晶場の対称性

本章では、4-1 節において作成試料の結晶系に関する考察を与え、4-2 節で詳細な構造決定の困難さについて説明する。これらを踏まえて、4-3 節において、 RTa_3O_9 化合物中の R^{3+} が受ける結晶場を立方対称場に近似する。

4-1 結晶系に関する考察

本節においては、作成した試料の結晶系に関して、他の研究者による結果と比較して述べる。実験結果の章で述べたように、本研究で得られた RTa_3O_9 化合物の結晶系は3種類に分類される。この結果を他の研究者による結果と併せて、表 4-1 にまとめて示す。他の研究者も RTa_3O_9 の結晶系を3あるいは2種類に分類しているが、互いの合致は良くない。 LaTa_3O_9 に関してのみ、正方晶系で一致している。試料の作成方法として、Sirotkin ら⁶⁾以外の研究者は固相反応法あるいは熔融法を用いている。また、結晶構造の解析は Iyer ら²⁾以外の研究者は、多結晶体を用いて行っている。ここで注意すべき点は、固相反応法を用いた他の研究者の合成温度はいずれも 1773 K より低いということである。Sirotkin ら⁶⁾は、1773 K 以下の温度での固相反応法では単相の試料が得られないことを指摘しており、そのために彼らは集光式帯融法を用いている。この困難さについては Keller ら³⁾や Rooksby ら⁴⁾も指摘している。Keller ら³⁾と Iyer ら²⁾の結果は良く一致しており、単斜晶系に分類される化合物は存在していない。Rooksby ら⁴⁾は三化合物について、単斜晶系と結論している。彼らの単斜晶系化合物においては格子定数 a と b はわずかに異なっており、一面心斜方晶系とは異なる。Romashov ら⁵⁾が決定した単斜晶系においては、格子定数が示されていないために、正確に単斜晶系であるのか、あるいは一面心の斜方晶系であるのかについての判断ができない。Sirotkin ら⁶⁾が斜方晶系と結論している TbTa_3O_9 , DyTa_3O_9 , HoTa_3O_9 , ErTa_3O_9 は一面心のそれであり、本論文で便宜上用いている $a=b$ の単斜晶系に相当する。本研究における結果は Gd, Er, Y 化合物を除いて、最新の報告である Sirotkin ら⁶⁾によるものに一致している。 GdTa_3O_9 の結晶系が正方晶系に属するという本結果は、Iyer の単結晶によ

表 4-1 RTa_3O_9 の結晶系に関する他の研究報告との比較。記号 T, O, M はそれぞれ正方晶系、斜方晶系、単斜晶系を意味する。M* は厳密な単斜晶系を意味し、格子定数 a は b と異なっている。M# に関しては、格子定数の報告がないために詳細が不明である。O† は一面心斜方晶系を意味しており、本研究で便宜的に分類している $a=b$ の単斜晶系に相当する。

Compound	Present Work	Ref. ⁴⁾	Ref. ³⁾	Ref. ²⁾	Ref. ⁵⁾	Ref. ⁶⁾
YTa_3O_9	M(O)	M*	T	T	M#	T
LaTa_3O_9	T	T	T	T	T	T
CeTa_3O_9	O	O	T	T		
PrTa_3O_9	O	O	O	O	T	O
NdTa_3O_9	O	T	O	O	T	O
SmTa_3O_9	O	T	O	O	T	O
EuTa_3O_9	O		O		O	O
GdTa_3O_9	T	O	T	T	O	O
TbTa_3O_9	M(O)		T		M#	O†
DyTa_3O_9	M(O)	M*	T	T	M#	O†
HoTa_3O_9	M(O)		T	T	M#	O†
ErTa_3O_9	T		T	T	M#	O†
TmTa_3O_9	T				M#	T
YbTa_3O_9	T	M*			M#	T
LuTa_3O_9						T

る結果に一致しており、Sirotkin からもその X 線回折パターンは正方晶のグループのものに似ていると指摘している。

研究者間でのこのような結果の不一致には、大きく分けて二つの理由があると推察する。一つは X 線解析の精度に関するものである。これらの化合物における正方晶からの歪みは小さく、回折角 2θ の分解能が小さいと、ピークの見逃し可能性がある。本実験の回折角 2θ のステップ 0.02 deg. が特別に精度の高い実験というわけではないが、 $2\theta=90 \text{ deg.}$ まで測定を行っているので確認できたピークの見逃しも多数ある。例えば、 CeTa_3O_9 の場合、 $2\theta>77 \text{ deg.}$ でようやく斜方晶系の証拠となるピークの見逃しが明確に見られ、その結果、格子定数 a, b 間に 0.003 \AA の違いがあることが分かった。したがって測定範囲が不十分であれば、このこともピークの見逃しにつながり得る。また Cu の K_α 線を線源として用いる場合、 K_{α_1} 線と K_{α_2} 線による回折ピークを見きわめることも、しばしば難しいことがある。

第二の理由は試料の質の違いである。本実験において、 ErTa_3O_9 は初期の段階で、Sirotkin ら⁶⁾が報告するように単斜晶系の X 線回折パターンを示していた。図 4-1 に示すように、試料の粉碎・混合・焼成を繰り返す過程で単斜晶系を示すピークは徐々に減じて、正方晶のピークが成長してきた。4 回の焼成後には全てが正方晶のピークとなった。Sirotkin らは、 1433 K で 2-4 日のアニールをおこなう前の ErTa_3O_9 試料の X 線回折パターンにおいて超格子構造のピークが存在すると報告している⁶⁾。 1433 K でのアニールによってこのようなピークが消失するという事実は、結晶系が焼成温度に強く依存することを示唆している。本研究において作成した他の単斜晶系試料においては、3-4 回の焼成プロセスを繰り返しても結晶系の変化は見られなかった。結晶系が焼成条件に大きく依存する理由として、本系化合物が(001)面にランダムな空格子点を持つことが考えられる。

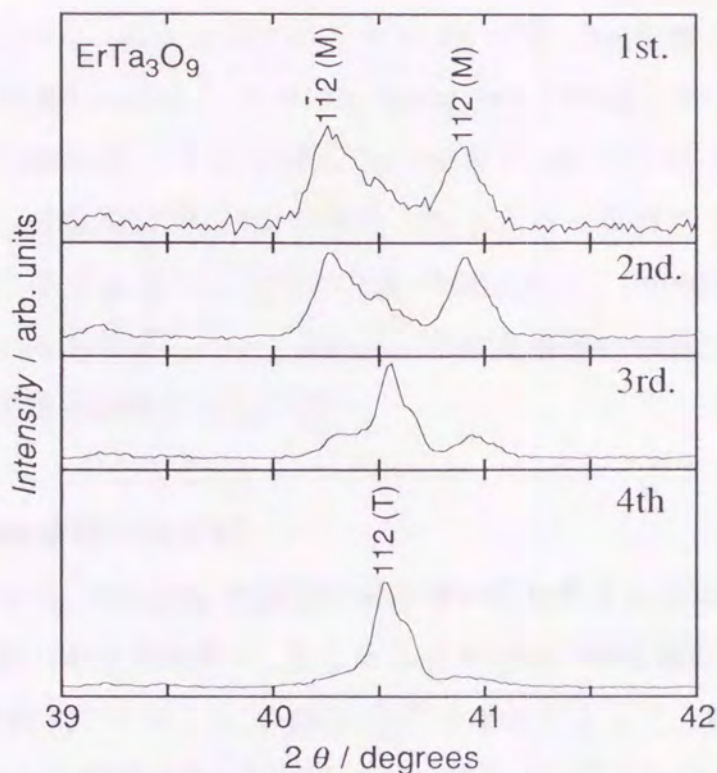


図 4-1 ErTa_3O_9 の焼成回数による粉末 X 線回折パターンの変化。単斜晶相(M)が徐々に消失し、正方晶相(T)が成長している様子が分かる。

4-2 詳細な構造決定の困難さ

基底面(001)における R 原子のランダムな分布が RTa_3O_9 における正確な結晶構造の精密化を困難にしている。Iyer ら²⁾ は単結晶試料を用いて LaTa_3O_9 における原子位置パラメータを決定している。これは、 RTa_3O_9 化合物群における唯一の精密な結晶構造の情報である。彼らは LaTa_3O_9 の空間群を $P4/mmm$ と仮定して、原子位置パラメータを決定している。La は $P4/mmm$ における $1a$ 位置に存在しており、2 個の Ta は $2h$ 位置に存在し、その位置パラメータ z は 0.26040 である。ここで記号 a, h は空間群 $P4/mmm$ における Wyckoff 記号を意味し、その前に付した整数は等価位置の数を表している¹³⁾。以下で現れる記号 i, c, d, p, q に関しても同様である。O 原子が占めるサイトは 3 種類存在する。4 個の O は z が 0.22617 の $4i$ 位置に置かれる。したがって、2 個の TaO_6 8 面体は歪み、8 面体中心位置に存在する各 Ta 原子は単位胞の中心方向に変位し

ている。空間群 $P4/mmm$ は他の 2 個の O サイトが $1c$ 位置と $1d$ 位置であることを要請する。しかし、Iyer らはそれぞれを $8p$ 位置、 $8q$ 位置とし、位置パラメータ x, y, z を $0.505, 0.510, 0$ と $0.505, 0.510, 0.5$ と結論している。彼らはこの矛盾について、 (001) および (002) 面における各 O 原子が $1c, 1d$ 位置から不規則的に変位し、近似的に $8p, 8q$ 位置とみなされると説明している。このことから、 (001) 面における R の不規則な分布が (001) 面および (002) 面の O の位置を不規則にしていると考えられる。 RTa_3O_9 の結晶構造の精密化にはこのような困難が伴い、正確な情報は得られ難い。

4-3 立方対称結晶場への近似

本研究においては、 RTa_3O_9 の磁氣的振る舞いを解析するために、図 1-2 に示すような理想化した立方副格子、すなわち立方対称の結晶場を仮定した。 R^{3+} イオンは、12 個の O^{2-} イオンと 8 個の Ta^{5+} イオンによって、取り囲まれている。 R^{3+} イオンから最隣接位置に配位する 12 個の O^{2-} イオンは 14 面体を形成し、第二隣接位置に配位する 8 個の Ta^{5+} イオンは立方体を形成するが、その対称性はともに O_h で記述される立方対称である。

上で見てきたように、実際には RTa_3O_9 の各化合物において R^{3+} を取り囲む 12 個の O^{2-} と 8 個の Ta^{5+} は立方対称位置からわずかに変位した位置に存在すると考えられるが、その正確な情報は得られない。一般に対称性が低くなるほど、考慮すべき結晶場パラメータは増え、エネルギー準位分裂も複雑となるために、解析も煩雑をきわめる。 RTa_3O_9 に関する正確な構造データが無ければ、考えうる全ての結晶場パラメータを考慮しなければならず、磁化率のデータのみから一義的に正しい結晶場パラメータを得ることは、ほとんど不可能と言っても過言ではない。仮にこれを実行して正しい結果が得られたとすると、本研究で与えるものより多くの情報が得られる。その情報はエネルギー準位分裂図で言うと、1 本の準位線が実際にはごく近接した 2 本の準位線に分裂するという種類のものである。つまり本研究の結果を精密化するものではあるが、決してそれを覆すものではない。本研究では一連の RTa_3O_9 化合物の磁化率を、立方対称結晶場の近似のもとに統一的に解釈することに重点を置いた。

第5章 理論と解析手法

本章では、結晶場理論に基づいて、希土類イオン R^{3+} の立方対称結晶場環境での常磁性磁化率の温度依存性を解析した手法について詳述する。

5-1 結晶場ハミルトニアン

本研究では、 RTa_3O_9 の磁化率におよぼす結晶場の効果を調べる。その際に、 R^{3+} イオンの基底の J 多重項の結晶場によるエネルギー準位分裂のみを考慮する。ここで J はスピン角運動量 S と軌道角運動量 L の合成角運動量を意味する。ただし、それぞれの角運動量はプランク定数 h を 2π で割った \hbar を単位として表すことにする。結晶場が無い状態、すなわち自由イオンの状態での R^{3+} の最低項のエネルギー準位分裂の様子を図 5-1 に示す。この図から明らかなように、 Sm^{3+} や Eu^{3+} の第一励起 J 多重項と基底多重項との準位差は、他の R^{3+} イオンのそれに比べて格段に小さく、室温の熱エネルギーに匹敵する程度である。このために、 Sm^{3+} や Eu^{3+} を取り扱う場合には、第一励起 J 多重項の効果は決して無視できず、基底 J 多重項のみの考慮では不十分である。最低項内の全ての J 多重項を考慮した、非常に複雑となる磁化率の解析に関して現在進めているところであるが、本論文中では取り扱わない。希土類イオンの結晶場効果は通常、結晶電場がスピン-軌道結合よりは小さく双極子-双極子相互作用よりは大きいものとして取り扱われる。本論文においても、全軌道角運動量 L と全スピン角運動量 S との間の LS 結合は結晶場によって壊されないものとして議論を進める。また簡単のために、点電荷モデルを基本として結晶場の効果を議論する。

結晶場に関する記号の用いられ方は、文献によってまちまちなのが実状である。以下では記号の定義を明確にしながら、使用した結晶場ハミルトニアンまでを導く。

極座標の原点に磁性イオン、すなわち本研究の場合で限定すると R^{3+} イオンを置いた状況を考える。この R^{3+} イオンのあるひとつの $4f$ 電子の位置ベクトルを $r(r, \theta, \varphi)$ とし、 i 番目の隣接イオンの位置ベクトルを $R_i(R_i, \Theta_i, \Phi_i)$ とする。

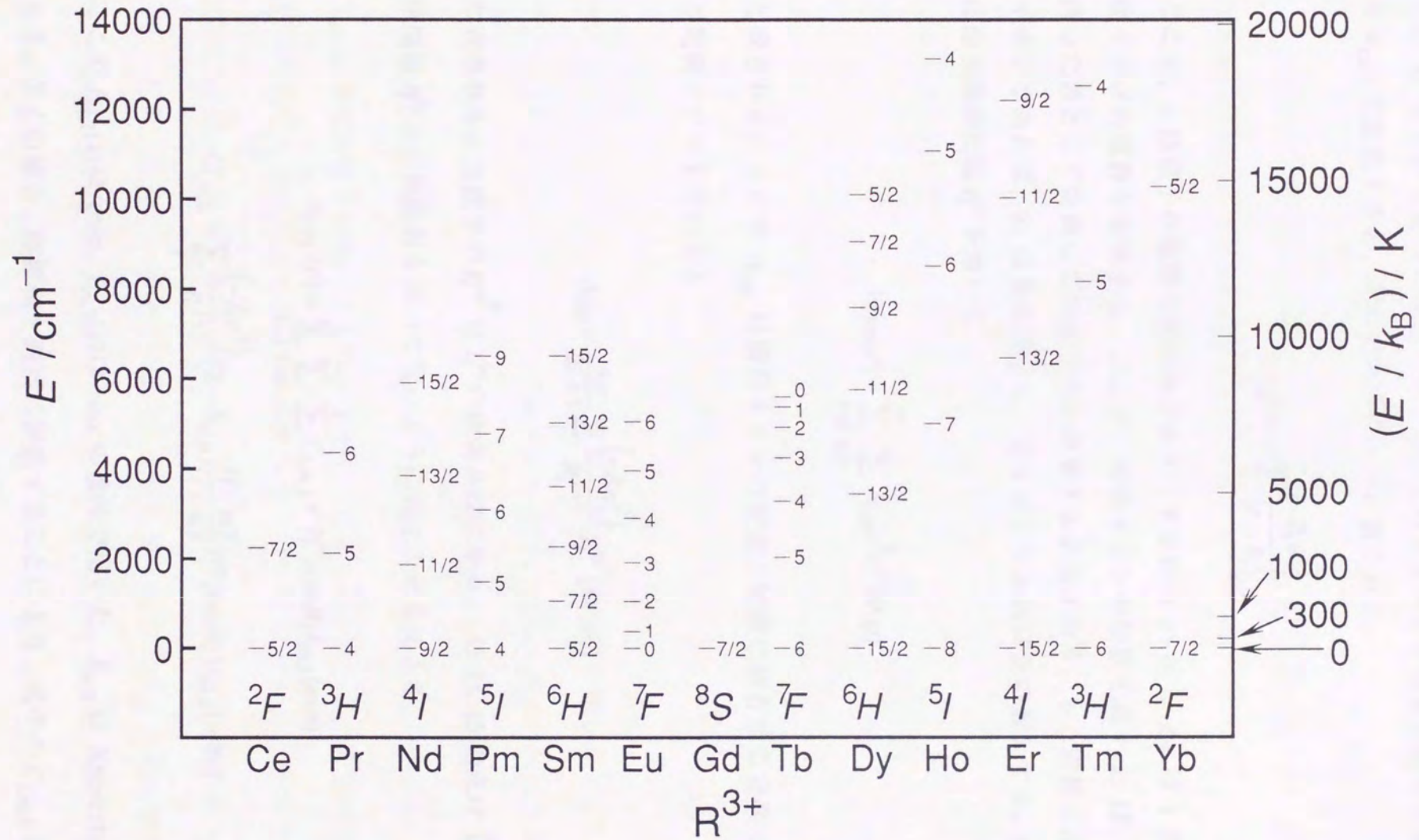


図5-1 R³⁺の最低項の準位分裂図。各準位線の横にJの値を示している。

この 4f 電子が i 番目の隣接イオンから受けるクーロン相互作用のエネルギーを V_{CEF} と定義すると、これは次式のように表される。

$$V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{(-Z_i e^2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (5-1)$$

ここで、 e は電子の電荷の絶対値であり (すなわち $e > 0$)、 $Z_i e$ は i 番目の隣接イオンの電荷を意味する。ここで、隣接イオンの価数を表す Z_i は、符号を持った数として定義していることに注意する必要がある。もし隣接イオンが負イオンであれば、 Z_i は負の数とし、正イオンであれば正の数とする。(5-1) 式は球面調和関数 Y_l^m を用いて

$$V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{l,m} r^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5-2)$$

と表される。ここで $A_{l,m}$ は隣接イオンの配置と価数に依存する定数であり、点電荷モデルを用いると

$$A_{l,m} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_i \frac{(-Z_i e^2)}{R_i^{l+1}} Y_l^{m*}(\Theta_i, \Phi_i) \quad (5-3)$$

と表される。上式中の Y_l^{m*} は Y_l^m の複素共役である。(5-2)、(5-3)式は Legendre 陪関数 P_l^m と三角関数を用いて次のように表すこともできる。

$$V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l C_{l,m,k} r^l P_l^m(\cos\theta) f_{\text{tri},k}(m\varphi) \quad (5-4)$$

$$C_{l,m,k} = \sum_i \frac{(-Z_i e^2)}{R_i^{l+1}} (2 - \delta_{m,0}) \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos\Theta_i) f_{\text{tri},k}(m\Phi_i) \quad (5-5)$$

ここで $f_{\text{tri},1}(x)$ は $\cos x$ 、 $f_{\text{tri},2}(x)$ は $\sin x$ の意味で用いた。 $\delta_{m,0}$ は Kronecker の δ である。多くの場合、座標軸を適当に選択することにより、式中の $C_{l,m,1}$ と $C_{l,m,2}$

のどちらか一方を消去することができる。本研究で扱う系においても、 x, y, z 軸を図 1-2 に示した立方体の稜に沿って選択することにより、 $C_{l,m,2}$ は 0 になる。これ以降、式中の k は省略して $C_{l,m,k}$ は $C_{l,m}$ と表し、 $f_{\text{tri}}(x)$ は $\cos x$ と表す。

結晶場ハミルトニアン H_{CEF} は

$$H_{\text{CEF}} = \sum_j V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}_j) \quad (5-6)$$

のように V_{CEF} を全価電子数にわたって足し合わせるにより求められる。

この式は(5-4)式を用いて、

$$\begin{aligned} H_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l \left[\sum_j C_{l,m} r^l P_l^m(\cos\theta) \cos m\varphi \right] \\ &\equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l V_l^m \end{aligned} \quad (5-7)$$

と表される。必要となる V_l^m の項数は配位環境の対称性と中心イオンの有限な軌道角運動量の値によって大きく制限される¹⁴⁾。 V_0^0 は基底 J 多重項自体のエネルギー準位を決めるものであり、イオン結晶における Madelung ポテンシャルの一要素に相当する。しかし、この V_0^0 は J 多重項の準位分裂には寄与しない。基底状態の準位そのものの高低は磁化率に影響を与えないので、以降において V_0^0 は省略して議論を進める。 l が奇数の場合には、 V_l^m の期待値が 0 となる。また、 $4f$ 電子系を考える場合、 l が 6 より大きいときの V_l^m の期待値も 0 となる。一般的に言うと、考えている軌道の磁気量子数の 2 倍より大きな l に対して V_l^m の期待値は 0 となる。したがって、 d 電子系を考える際には $l \leq 4$ 、 f 電子系を考える際には $l \leq 6$ の場合のみを考えればよい。さらに、隣接イオンの配置

の仕方によって V_l^m の項数は制限される。結局、4f 電子系の立方対称場の下での結晶場ポテンシャルは

$$H_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) = V_4^0 + V_4^4 + V_6^0 + V_6^4 \quad (5-8)$$

の4項のみが残ることになる(例えば文献¹⁵⁾を参照)。

結晶電場と磁場が存在しない状態においては、 J 多重項内の波動関数 $|J, M\rangle$ ($M=J, J-1, \dots, -J$) で表される状態は $2J+1$ 重に縮退している。ここで M は J の z 成分である。波動関数 $|J, M\rangle$ は Clebsh-Gordan 係数^{16,17)}を用いて、一電子波動関数の線形結合として表される。結晶場によるエネルギー準位分裂はハミルトニアン行列

$$H_{\text{CEF}} = \begin{bmatrix} \langle J, J | H_{\text{CEF}} | J, J \rangle & \langle J, J | H_{\text{CEF}} | J, J-1 \rangle & \cdots & \langle J, J | H_{\text{CEF}} | J, -J \rangle \\ \langle J, J-1 | H_{\text{CEF}} | J, J \rangle & \langle J, J-1 | H_{\text{CEF}} | J, J-1 \rangle & \cdots & \langle J, J-1 | H_{\text{CEF}} | J, -J \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle J, -J | H_{\text{CEF}} | J, J \rangle & \langle J, -J | H_{\text{CEF}} | J, J-1 \rangle & \cdots & \langle J, -J | H_{\text{CEF}} | J, -J \rangle \end{bmatrix} \quad (5-9)$$

を対角化することにより導かれる。各行列要素の積分を実行することは非常に大変な作業となるが、Stevens の等価演算子法¹⁸⁾を用いることにより、これは軽減化される。ただし、この等価演算子法は基底の J 多重項のみに適用が可能である。考えている軌道内電子の位置座標 x, y, z および r から構成される関数の多項式の全電子数にわたっての和として表される V_l^m を、角運動量演算子 J_x, J_y, J_z からなる等価演算子に置き換えるというのがこの方法の骨子である。なお扱い易さの点から、 J_x, J_y は $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ に変換して使用する。6次項 ($l=6$) までで必要となる全ての等価演算子は Hutchings¹⁹⁾によってまとめられた。立方対称場中の4f電子系を考える際に必要となる等価演算子は次の通りである。

$$\begin{aligned}
V_4^0 &\propto \sum_j (35z_j^4 - 30r_j^2 z_j^2 + 3r_j^4) \\
&= \beta \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] \\
&\equiv \beta \langle r^4 \rangle O_4^0
\end{aligned} \tag{5-10a}$$

$$\begin{aligned}
V_4^4 &\propto \sum_j (x_j^4 - 6x_j^2 y_j^2 + y_j^4) \\
&= \frac{\beta}{2} \langle r^4 \rangle [J_+^4 + J_-^4] \\
&\equiv \beta \langle r^4 \rangle O_4^4
\end{aligned} \tag{5-10b}$$

$$\begin{aligned}
V_6^0 &\propto \sum_j (231z_j^6 - 315r_j^2 z_j^4 + 105r_j^4 z_j^2 - 5r_j^6) \\
&= \gamma \langle r^6 \rangle \left\{ 231J_z^6 - [315J(J+1) - 735]J_z^4 + [105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294]J_z^2 \right. \\
&\quad \left. - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \right\} \\
&\equiv \gamma \langle r^6 \rangle O_6^0
\end{aligned} \tag{5-10c}$$

$$\begin{aligned}
V_6^4 &\propto \sum_j (11z_j^2 - r_j^2)(x_j^4 - 6x_j^2 y_j^2 + y_j^4) \\
&= \frac{\gamma}{4} \langle r^6 \rangle [(J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38) + (11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4)] \\
&\equiv \gamma \langle r^6 \rangle O_6^4
\end{aligned} \tag{5-10d}$$

ここで、 β と γ は Stevens 係数と呼ばれる数係数であり、文献¹⁸⁾にまとめられている (ただし、 Pm^{3+} に関する γ は文献²⁰⁾で修正されている)。行列要素は J と M を用いて、

$$\langle J, M | J_z | J, M' \rangle = M' \delta_{M, M'} \tag{5-11a}$$

$$\langle J, M | J_{\pm} | J, M' \rangle = [(J \mp M')(J \pm M' + 1)]^{1/2} \delta_{M, M' \pm 1} \tag{5-11b}$$

のように計算される。つまり等価演算子法を用いると、一電子波動関数に立ち戻っての積分が不要となる。また等価演算子は J 多様体全体に作用するものとして Stevens 係数が決定されているので、全電子数にわたる足し合わせも必要

無くなる。使用した結晶場パラメータ A_l^m と B_l は次式のように定義される。

$$\begin{aligned} H_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) &= \sum_l \sum_m A_l^m \langle r^l \rangle \theta_l O_l^m \\ &= \beta \langle r^4 \rangle (A_4^0 O_4^0 + A_4^4 O_4^4) + \gamma \langle r^6 \rangle (A_6^0 O_6^0 + A_6^4 O_6^4) \\ &= B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21O_6^4) \end{aligned} \quad (5-12)$$

ここで θ_l は一般化した Stevens 係数であり、これを用いて B_l は

$$B_l = A_l^0 \langle r^l \rangle \theta_l \quad (5-13)$$

と定義される。また、立方対称場で満足される

$$A_4^4 = 5A_4^0 \quad (5-14a)$$

$$A_6^4 = -21A_6^0 \quad (5-14b)$$

という関係式を使用した。点電荷モデルで求められる A_l^m を明に書き表すと、

$$A_l^m = N_l^m \sum_i \frac{(-Z_i e^2)}{R_i^{l+1}} (2 - \delta_{m,0}) \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \Theta_i) \cos m\Phi_i \quad (5-15)$$

となる。ここで N_l^m は Legendre 陪関数 P_l^m に現れる数係数を意味し、 $N_4^0 = 1/8$, $N_4^4 = 105$, $N_6^0 = 1/16$, $N_6^4 = 945/2$ である。ここで、本論文での以降で使用する結晶場パラメータ A_l^m と(5-3)式で定義した $A_{l,m}$ との違いに注意されたい。

Lea, Leask, Wolf¹⁵⁾ (以降 LLW と省略することにする) は、立方対称の結晶場を議論する際に便利な新パラメータ x , W および $F(l)$ を導入した。これらは立方対称場中での B_4 , B_6 と

$$B_4 F(4) = Wx \quad (5-16a)$$

$$B_6 F(6) = W(1-|x|) \quad (5-16b)$$

という関係で結ばれる。ここで $F(4)$ および $F(6)$ は正の数係数であり、 W はエネルギー準位分裂の幅を規定する因子である。変数 x は B_4 と B_6 の比を特徴付けるものであり、 x の範囲を $-1 \leq x \leq 1$ にとることにより、 B_4 と B_6 間の可能な比

全てを網羅することができる。LLW の変数を使うことにより、結晶場ハミルトニアンは

$$H_{\text{CEF}}(r) = W \left[x \frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F(4)} + (1-x) \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F(6)} \right] \quad (5-17)$$

と書き表される。

結晶場により分裂した後のエネルギー準位と固有の波動関数は、(5-9)式のハミルトニアン行列を対角化することにより求められる。もし $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ と $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ に関して正確な値が知られるのであれば、結晶場ハミルトニアンとして(5-15)式を使えば十分であり、LLW の表式(5-17)は不要である。一般に r^4 や r^6 の期待値を見積もることは決して簡単ではないが、文献^{21,22)}に与えられている。また、結晶場パラメータ A_4^0 と A_6^0 は点電荷モデルを用いると(5-15)式で与えられるが、この値はそれほど正確ではない。何故ならば、隣接イオンの波動関数は実際には有限な拡がりを持っており、その価電子が結晶電場を遮蔽する働きを担うためである。したがって $A_l^0 \langle r^l \rangle$ の正確な値を知ることはできず、これをフィッティングパラメータとし、実験結果からこれを求めることとする。実際の手法としては、磁化率の温度依存性の結果を最適フィットするような LLW のパラメータ x, W を決定する。

5-2 第二隣接配位子の本質的重要性

上で述べたように、点電荷モデルに基づいて計算される結晶場パラメータ A_4^0, A_6^0 の値は、正確さの点では満足のいくものではない。しかし以下に述べるように、これらの値の点電荷モデルでの見積もりは、磁化率の解析をおこなう際の有効な指針となるものである。最初に中心のイオンから最隣接の位置にある配位子のみを考える。RTa₃O₉ の場合、図 1-2 から分かるように、中心の R³⁺ から最隣接位置にあるイオンは、12 個の O²⁻ であり、これらは R³⁺ の周りに 14 面体を形成する。この場合の立方対称性は点群 O_h で記述される。(5-15)式を用いて計算される結晶場パラメータ A_4^0, A_6^0 を、他の型の立方対称配位の場合とともに表 5-1 にまとめて示す。表中の R は中心イオンと最隣接イオン間

の距離である。14面体配位の場合の6次項 A_6^0 の4次項 A_4^0 に対する比は $39/56R^2$ であり、この絶対値が他の型の場合に比べてきわめて大きいことは注目に値する。

表 5-1 点電荷モデルに基づく立方対称結晶場のパラメータ A_4^0 および A_6^0 。4種の配位環境について示す。ここで e は正としており、 Z に符号が含まれる。正イオンが配位している場合には $Z>0$ であり、負イオンの配位では $Z<0$ である。

Type of coordination				
Polyhedron	Number	A_4^0	A_6^0	A_6^0/A_4^0
Tetrahedron	4	$+\frac{7}{36} \frac{Ze^2}{R^5}$	$-\frac{1}{18} \frac{Ze^2}{R^7}$	$-\frac{2}{7} \frac{1}{R^2}$
Octahedron	6	$-\frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5}$	$-\frac{3}{64} \frac{Ze^2}{R^7}$	$+\frac{3}{28} \frac{1}{R^2}$
Cube	8	$+\frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5}$	$-\frac{1}{9} \frac{Ze^2}{R^7}$	$-\frac{2}{7} \frac{1}{R^2}$
Fourteen-faced	12	$+\frac{7}{32} \frac{Ze^2}{R^5}$	$+\frac{39}{256} \frac{Ze^2}{R^7}$	$+\frac{39}{56} \frac{1}{R^2}$

次に、第二隣接配位子の効果を含めて考える。8個の第二隣接イオン Ta^{5+} もやはり O_h の立方対称型に R^{3+} をとりまく。ただし、これらは立方体を形成している。第二隣接配位子の効果をとり入れるためには、最隣接に対する A_4^m と第二隣接に対する A_4^m を足し合わせればよい。ここで、図 1-2 に示した立方体の稜の長さを a と定義する。 R^{3+} と O^{2-} のイオン間距離 R_1 は $R_1 = \sqrt{2}a/2$ 、 R^{3+} と Ta^{5+} のイオン間距離 R_2 は $R_2 = \sqrt{3}a/2$ で表される。符号を含めた価数 Z は、 O^{2-} に対しては -2 、 Ta^{5+} に対しては $+5$ とする。以上を考慮して得られる結晶場パラメータは、

$$A_4^0 = +\frac{7}{32} \frac{(-2e^2)}{(\sqrt{2}a/2)^5} + \frac{7}{18} \frac{5e^2}{(\sqrt{3}a/2)^5} = +1.52 \frac{e^2}{a^5} \quad (5-18)$$

$$A_6^0 = +\frac{39}{256} \frac{(-2e^2)}{(\sqrt{2}a/2)^7} - \frac{1}{9} \frac{5e^2}{(\sqrt{3}a/2)^7} = -4.97 \frac{e^2}{a^7} \quad (5-19)$$

となる。ここで注目すべき点は A_4^0 中の各項の符号が異なっていることであり、そのために結晶場の4次項の効果は第二隣接配位子を考慮することにより弱められることになる。さらに第二隣接イオン Ta^{5+} の高価数状態のために、 A_4^0 の符号は反転する。 Z の値が+5というのは非常に希なケースであり、欠陥ペロブスカイト型という特殊な結晶構造に起因するものである。一方 A_6^0 に着目すると、式中の二項はともに負の符号を持っており、結晶場の6次項の効果は強め合うことになる。したがって6次項と4次項の比 A_6^0/A_4^0 は $-3.28/a^2$ という非常に大きな値を持つことになる。点電荷モデルによる見積もりが半定量的であるという事実を考慮しても、第二隣接配位子の効果を取り入れることによって、結晶場の4次項が弱められ、6次項が強められるという定性的な事実は揺るがない。このように RTa_3O_9 においては、第二隣接配位子により結晶場の効果は大きく影響を受けることが示された。

実際には前述した遮蔽効果が働くために、 A_4^0 の符号が反転するに至るか否かは予測できない。しかしその一方で、 A_6^0 が負の符号を持つことは確かである。 A_6^0 が負という事実から、LLWのパラメータ W は Nd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} に対しては正であり、 Pr^{3+} , Pm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} に対しては負であることが導かれる。

5-3 結晶場によるエネルギー準位分裂

Lea ら (LLW)¹⁵⁾ は、立方対称結晶場による R^{3+} イオンの基底 J 多重項のエネルギー準位分裂の様子を、LLW パラメータ x に対して図示した (LLW ダイアグラム)。磁化率の解析をおこなう際に、基底 J 多重項の全体の分裂幅および各準位の相対的な高さが本質的に重要となる。各準位の相対的な高さを知るために、LLW ダイアグラムを全体の分裂幅 Δ で規格化したダイアグラムを作成した。このダイアグラムを図 5-2 に示す。ここでは R^{3+} の基底状態となり得る $J=7/2, 4, 9/2, 6, 15/2, 8$ の場合についてのみ示した。 Ce^{3+} と Sm^{3+} の基底状態である $J=5/2$ の場合については示していない。 $J=5/2$ の場合には、結晶場の6次項が必ず消失するからである。このとき、 x のとり得る値は $+1$ あるいは -1 となる。前節で示した負の W を有する系、すなわち Pr^{3+} , Pm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} およ

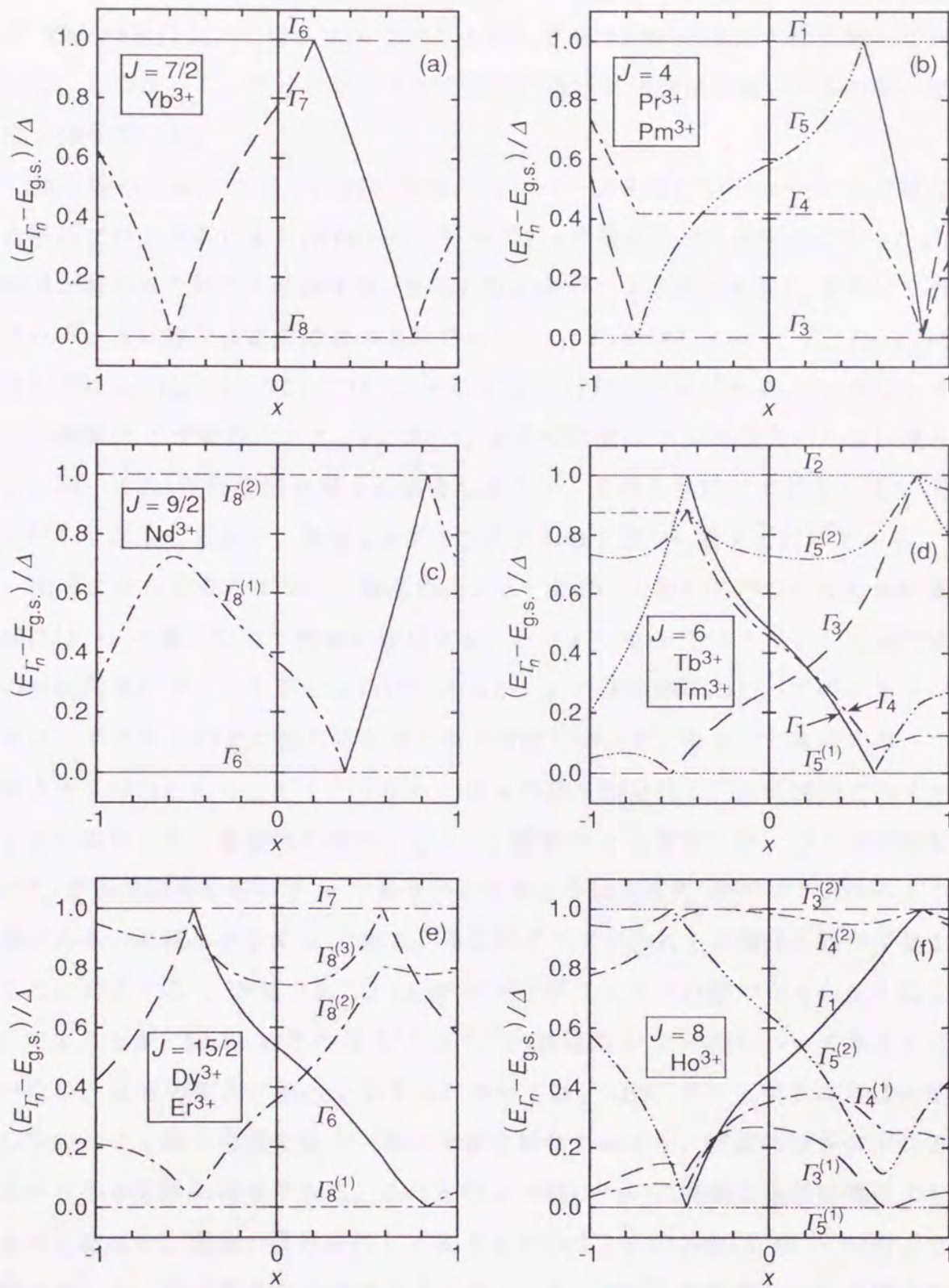


図5-2 立方対称結晶場による R^{3+} における基底 J 多重項の準位分裂図。LLW¹⁵⁾のダイアグラムを全準位分裂幅 Δ で規格化したものであり、各準位の相対的高さが分かるように改良を加えた。図(a), (b), (e)に対応する RTa_3O_9 ではLLWの W パラメータが負となるので、これらの図はLLWのダイアグラムと上下を反転させている。

び Yb^{3+} の系においては、ダイアグラムの上下を LLW のものとは反転して示した。したがって、ダイアグラムで上方に位置する状態ほど高いエネルギー準位を持っている。

結晶場ハミルトニアン行列の対角化は、パーソナルコンピュータ上で組んだ解析プログラムにより、0.005 のステップで x を変化させて逐次おこなった。縮退が解かれた後の J 多様体は、Bethe の記法²³⁾ による既約表現 Γ_n を用いて表される。各状態の多重度は次の通りである； Γ_1, Γ_2 に対しては 1、 $\Gamma_3, \Gamma_6, \Gamma_7$ に対しては 2、 Γ_4, Γ_5 に対しては 3、そして Γ_8 に対しては 4 である。 Γ_1 から Γ_5 までの状態は J が整数のとき、 Γ_6 から Γ_8 までの状態は J が半奇数のときに現れる。同一の Γ_n が複数回出現する場合もあるが、そのときには上付きの添字 (i) を付して区別しており、番号 i はダイアグラムの下方から数えて付けている。

図 5-2 から分かるように、結晶場によって分裂した後の各準位の相対的位置関係は、 x の値に応じて複雑に変化する。パラメータ x をスキャンして磁化率の解析結果にフィットさせるわけであるが、 x の全範囲にわたってのスキャンでは、不正な x の値に落ち込んでしまう可能性がある。そこで、本研究の一つの大きな特色として、ダイアグラム上の x の値を細分化し、各範囲内でのスキャンを実行した。各領域の境界として、2 種類の x を採用した。ひとつは複数の Γ_n が偶然縮退を起こす x であり、もうひとつはある Γ_n がダイアグラム上で極大あるいは極小を示す x である。前者はダイアグラム上で複数の線が交差する点に対応する x の値である。LLW ダイアグラム上での線の交差も全く同じ x で生じるが、LLW はその報告¹⁵⁾ 中でこの特異的な x の値について与えてはいない。後者の極大・極小を示す点については、LLW ダイアグラムとは対応しない。よく似た位置で極大・極小を示す場合もあるが、実際には多少ずれるというのが必然の結果である。これらの x の値について詳細な数値計算により求めた結果を、領域の番号を付して表 5-2 に示す。 x の各値は 10^{-15} の桁まで精密化した。行列対角化の精度等を考慮しても、 10^{-12} の程度までは正確であると考えられる。偶然縮退を起こす x の値については、循環性が見出され、有理数で表されることが確認された。極値を示す x の値については、特殊な場合を除いては無理数であると考えられる。前者については小数点以下第 3 位までの値

表 5-2 LLW の x パラメータに設けた領域とその境界値。複数の Γ_n のエネルギー準位が偶然縮退を起こすか、もしくは図 5-2 に示したダイアグラム中において、ある Γ_n の準位が極値をとる点を領域の境界値として設定した。

(a) $J=7/2$ (for Yb^{3+}) Number of the region is 4.					
Region	$\leftarrow I \rightarrow$	$\leftarrow II \rightarrow$	$\leftarrow III \rightarrow$	$\leftarrow IV \rightarrow$	
Boundary	-1.000	-0.583 (-7/12)	0.200 (1/5)	0.750 (3/4)	+1.000
Situation		$\Gamma_7 \equiv \Gamma_8$	$\Gamma_6 \equiv \Gamma_7$	$\Gamma_6 \equiv \Gamma_8$	

(b) $J=4$ (for Pr^{3+} , Pm^{3+}) Number of the region is 5.						
Region	$\leftarrow I \rightarrow$	$\leftarrow II \rightarrow$	$\leftarrow III \rightarrow$	$\leftarrow IV \rightarrow$	$\leftarrow V \rightarrow$	
Boundary	-1.000	-0.737 (-14/19)	-0.375 (-3/8)	0.526 (10/19)	0.857 (6/7)	+1.000
Situation		$\Gamma_3 \equiv \Gamma_5$	$\Gamma_4 \equiv \Gamma_5$	$\Gamma_1 \equiv \Gamma_5$	$\Gamma_1 \equiv \Gamma_3 \equiv \Gamma_4$	

(c) $J=9/2$ (for Nd^{3+}) Number of the region is 4.					
Region	$\leftarrow I \rightarrow$	$\leftarrow II \rightarrow$	$\leftarrow III \rightarrow$	$\leftarrow IV \rightarrow$	
Boundary	-1.000	-0.57377	0.375 (3/8)	0.833 (5/6)	+1.000
Situation		$\Gamma_8^{(1)} \text{ max}$	$\Gamma_6 \equiv \Gamma_8^{(1)}$	$\Gamma_6 \equiv \Gamma_8^{(2)}$	

(d) $J=6$ (for Tb^{3+} , Tm^{3+}) Number of the region is 12.							
Region	$\leftarrow I \rightarrow$	$\leftarrow II \rightarrow$	$\leftarrow III \rightarrow$	$\leftarrow IV \rightarrow$	$\leftarrow V \rightarrow$	$\leftarrow VI \rightarrow$	$\leftarrow VII \rightarrow$
Boundary	-1.000	-0.83338	-0.80777	-0.545 (-6/11)	-0.509 (-28/55)	-0.455 (-5/11)	-0.354 (-74/209)
Situation		$\Gamma_5^{(2)} \text{ min}$	$\Gamma_5^{(1)} \text{ max}$	$\Gamma_2 \equiv \Gamma_5^{(2)}$ $\Gamma_3 \equiv \Gamma_5^{(1)}$	$\Gamma_2 \equiv \Gamma_4$	$\Gamma_1 \equiv \Gamma_2$ $\Gamma_4 \equiv \Gamma_5^{(2)}$	$\Gamma_1 \equiv \Gamma_5^{(2)}$

(d) $J=6$ (continued)						
Region	VII \rightarrow \leftarrow VIII \rightarrow	$\leftarrow IX \rightarrow$	$\leftarrow X \rightarrow$	$\leftarrow XI \rightarrow$	$\leftarrow XII \rightarrow$	
Boundary	0.211 (4/19)	0.22951	0.585 (38/65)	0.677 (21/31)	0.824 (14/17)	1.000
Situation	$\Gamma_1 \equiv \Gamma_3 \equiv \Gamma_4$	$\Gamma_5^{(2)} \text{ min}$	$\Gamma_4 \text{ min}$ $\Gamma_1 \equiv \Gamma_5^{(1)}$	$\Gamma_4 \equiv \Gamma_5^{(1)}$	$\Gamma_2 \equiv \Gamma_3 \equiv \Gamma_5^{(2)}$	

続く

表 5-2 続き

(e) $J=15/2$ (for Dy^{3+} , Er^{3+}) Number of the region is 11.						
Region	$\leftarrow I \rightarrow$	$\leftarrow II \rightarrow$	$\leftarrow III \rightarrow$	$\leftarrow IV \rightarrow$	$\leftarrow V \rightarrow$	$\leftarrow VI$
Boundary	-1.000	-0.65668	-0.500 (-1/2)	-0.46774	-0.459 (-17/37)	-0.375 (-3/8)
Situation		$\Gamma_8^{(3)} \min$	$\Gamma_7 \equiv \Gamma_8^{(3)}$	$\Gamma_8^{(2)} \min$	$\Gamma_6 \equiv \Gamma_7$ $\Gamma_8^{(3)} \max$	$\Gamma_6 \equiv \Gamma_8^{(3)}$

(e) $J=15/2$ (continued)						
Region	$VI \rightarrow$	$\leftarrow VII \rightarrow$	$\leftarrow VIII \rightarrow$	$\leftarrow IX \rightarrow$	$\leftarrow X \rightarrow$	$\leftarrow XI \rightarrow$
Boundary	0.07177	0.167 (1/6)	0.583 (7/12)	0.750 (3/4)	0.833 (5/6)	1.000
Situation	$\Gamma_8^{(3)} \min$	$\Gamma_6 \equiv \Gamma_8^{(2)}$	$\Gamma_7 \equiv \Gamma_8^{(3)}$ $\Gamma_8^{(2)} \max$	$\Gamma_7 \equiv \Gamma_8^{(2)}$	$\Gamma_8^{(2)} \min$ $\Gamma_6 \equiv \Gamma_8^{(1)}$	

(f) $J=8$ (for Ho^{3+}) Number of the region is 19.							
Region	$\leftarrow I \rightarrow$	$\leftarrow II \rightarrow$	$\leftarrow III \rightarrow$	$\leftarrow IV \rightarrow$	$\leftarrow V \rightarrow$	$\leftarrow VI \rightarrow$	$\leftarrow VII$
Boundary	-1.000	-0.83395	-0.59788	-0.57262	-0.545 (-6/11)	-0.5 (-1/2)	-0.458 (-38/83)
Situation		$\Gamma_3^{(2)} \min$	$\Gamma_3^{(1)} \max$	$\Gamma_4^{(1)} \max$	$\Gamma_3^{(2)} \equiv \Gamma_5^{(2)}$ $\Gamma_3^{(1)} \equiv \Gamma_5^{(1)}$	$\Gamma_4^{(2)} \equiv \Gamma_5^{(2)}$ $\Gamma_4^{(1)} \equiv \Gamma_5^{(1)}$	$\Gamma_3^{(1)} \min$ $\Gamma_4^{(1)} \min$ $\Gamma_1 \equiv \Gamma_5^{(1)}$

(f) $J=8$ (continued)								
Region	$VII \rightarrow$	$\leftarrow VIII \rightarrow$	$\leftarrow IX \rightarrow$	$\leftarrow X \rightarrow$	$\leftarrow XI \rightarrow$	$\leftarrow XII \rightarrow$	$\leftarrow XIII \rightarrow$	$\leftarrow XIV$
Boundary	-0.286 (-2/7)	-0.08064	0.182 (2/11)	0.26480	0.375 (3/8)	0.48285	0.63343	
Situation	$\Gamma_3^{(2)} \equiv \Gamma_4^{(2)}$ $\Gamma_1 \equiv \Gamma_3^{(1)} \equiv \Gamma_4^{(1)}$	$\Gamma_3^{(1)} \max$	$\Gamma_1 \equiv \Gamma_5^{(2)}$	$\Gamma_4^{(1)} \max$	$\Gamma_4^{(1)} \equiv \Gamma_5^{(2)}$	$\Gamma_4^{(2)} \min$	$\Gamma_5^{(2)} \min$	

(f) $J=8$ (continued)						
Region	$XIV \rightarrow$	$\leftarrow XV \rightarrow$	$\leftarrow XVI \rightarrow$	$\leftarrow XVII \rightarrow$	$\leftarrow XVIII \rightarrow$	$\leftarrow XIX \rightarrow$
Boundary	0.667 (2/3)	0.72177	0.76238	0.792 (19/24)	0.857 (6/7)	1.000
Situation	$\Gamma_3^{(1)} \equiv \Gamma_5^{(1)}$	$\Gamma_4^{(1)} \min$	$\Gamma_4^{(1)} \max$	$\Gamma_4^{(1)} \equiv \Gamma_5^{(2)}$	$\Gamma_1 \equiv \Gamma_3^{(2)} \equiv \Gamma_4^{(2)}$	

と分数を併記し、後者については小数点以下第 5 位までの値を示した。このようにして決めた各領域内で x の値をスキャンして計算した磁化率の値を、実験結果にフィットさせた。なお、図 5-2 のダイアグラムに領域を明示した図を付録 A に示した。付録の図 A-2~A-6 では解析により得られた各 RTa_3O_9 での x の値も併せて示しているため、次章で示す解析結果に対比して参照されたい。

5-4 磁化率の定量的解析

熱エネルギーに比べて十分に弱い磁場 ($\mu H \ll k_B T$) が z 軸方向に印加されている場合の常磁性磁化率は、1 次と 2 次の Zeeman 項を摂動法によって取り入れることにより、Van Vleck の表式^{24,25)}

$$\chi_z = \frac{Ng_J^2\mu_B^2}{Z} \left[\frac{1}{k_B T} \sum_n \sum_{k,k'=1}^{\omega_n} \left| \langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n,k'} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) + 2 \sum_n \sum_{k \neq n} \sum_{k'=1}^{\omega_{n'}} \frac{\left| \langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n',k'} \rangle \right|^2}{E_{n'} - E_n} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right] \quad (5-20)$$

で与えられる。ここで N は Avogadro 数、 g_J は Landé の g 因子、 μ_B は Bohr 磁子、 k_B は Boltzmann 定数であり、 Z は

$$Z = \sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (5-21)$$

で与えられる分配関数である。エネルギー準位 E_n を持つ n 番目の状態の波動関数を $|\Psi_{n,k}\rangle$ と表すことにする。ここで、下付きの添字 k は多重度 ω_n を持つ n 番目の状態中の波動関数を区別するために用いた。(5-20)式第 1 項中の $\langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n,k'} \rangle$ の計算は同じエネルギー準位を持つ状態間でおこない、第 2 項中の $\langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n',k'} \rangle$ は異なる準位を持つ状態間で計算される。第 1 項は Curie 常磁性的成分であり、第 2 項は Van Vleck 常磁性的な寄与である。

偶然縮退を起こす点の近傍では、注意深い計算が要求される。 n 番目の状態と n' 番目の状態 ($n \neq n'$) が接近してついには等しくなったとき ($E_n = E_{n'}$)、関連

する行列要素 $\langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n',k'} \rangle$ は第 1 項中で計算すべきである。条件 $n \neq n'$ を重視すると第 2 項での計算が求められ、条件 $E_n = E_{n'}$ を重視すると第 1 項での計算が求められることになるが、実は、どちらで実行しても同じ結果になるということが解析的に確かめられる。しかし数値計算でこれを実行する場合には、二つの準位が互いに十分接近した段階で、この計算を第 2 項から第 1 項に移すべきである。さもなければ、第 2 項中の分母 $E_{n'} - E_n$ が 0 に接近するためにオーバーフローが生じてしまう。

R^{3+} イオン間の交換相互作用は、分子場近似で取り扱った。主に交換相互作用が寄与する分子場定数を λ とすると、観測した磁化率 χ は

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{\text{CEF}}} - \lambda \quad (5-22)$$

と表される。ここで χ_{CEF} は結晶場によって摂動を受けた磁化率であり、(5-20) 式に示したものである。 λ は χ^{-1} vs. T のグラフ上で、縦方向のシフト量という形で現れる。 λ が正の場合には強磁性的交換相互作用が働いていることを示し、 λ が負であれば反強磁性的交換相互作用を意味する。

以下では、 RTa_3O_9 の常磁性磁化率を解析した具体的な手法について述べていく。実験結果へのフィットは、3 個のパラメータ x, Δ, λ を用いておこなった。ここで、 Δ は基底 J 多重項の全体の分裂幅であり、LLW パラメータ W と

$$\Delta = |W(E_{\text{max}} - E_{\text{min}})| \quad (5-23)$$

という関係で結ばれる。ここで E_{max} と E_{min} は、結晶場ハミルトニアン of 行列式から得られる固有値の最大値と最小値を意味する。

3 パラメータを同時に振って最適フィットを得ることは非常に困難である。 λ は χ^{-1} vs. T のグラフ上で χ^{-1} の縦方向のシフトという形で現れるので、 χ^{-1} 自体は λ に依存するが、 χ^{-1} の傾きは λ に依存しない。そこで、まず最初に実験値 χ^{-1} の傾きを理論値 $d\chi_{\text{CEF}}^{-1}$ の傾きでフィットした。つまり、この段階では λ を考慮しなくてよいことになる。 χ^{-1} の T での微分係数 $d\chi^{-1}/dT$ は非常に広い範囲で変わるために、傾きとして T 軸からの鋭角

$$\phi = \tan^{-1} \frac{d\chi^{-1}}{dT} \quad (5-24)$$

を採用した。実験値そのものを上式に適用すると、実験誤差が誇張されて現れてしまう。そこで、まず実験値を多項式近似することとした。その関数および T での微分係数は次のように表される。

$$\chi^{-1} = \sum_{i=0}^n a_i T^i \quad (5-25)$$

$$\frac{d\chi^{-1}}{dT} = \sum_{i=1}^n i a_i T^{i-1} \quad (5-26)$$

ここで多項式近似の次数 n は 7 あるいは 8 程度に採るのが、本研究で得られた実験値に対しては適当である。それ以上次数を高めることは、実験誤差を重視して曲線が不適当な微細構造をとってしまう。一方、結晶場による摂動を受けた磁化率の理論上の微分係数は、(5-20), (5-21)式より、

$$\begin{aligned} \frac{d\chi_{\text{CEF}}^{-1}}{dT} = & \frac{1}{Ng_J^2 \mu_B^2 k_B T^2} \frac{1}{X} \left\{ \sum_n \omega_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) + \frac{1}{X} \left[\sum_n \omega_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right] \right. \\ & \left. \times \left[\sum_{n,k} \sum_{k'=1}^{\omega_n} \left(1 - \frac{E_n}{k_B T}\right) f_{nk, nk'} - 2 \sum_{n,k} \sum_{n' \neq n} \sum_{k'=1}^{\omega_{n'}} E_{n'} f_{nk, n'k'} \right] \right\} \quad (5-27) \end{aligned}$$

と計算される。ここで $X, f_{nk, nk'}, f_{nk, n'k'}$ は

$$X = \frac{1}{k_B T} \sum_{n,k} \sum_{k'=1}^{\omega_n} f_{nk, nk'} + 2 \sum_{n,k} \sum_{n' \neq n} \sum_{k'=1}^{\omega_{n'}} f_{nk, n'k'} \quad (5-28)$$

$$f_{nk, nk'} = \left| \langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n,k'} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (5-29a)$$

$$f_{nk, n'k'} = \frac{\left| \langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n',k'} \rangle \right|^2}{E_{n'} - E_n} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (5-29b)$$

である。

3 個のフィッティングパラメータ x, Δ, λ は、具体的には次の手順により最適

化した。

- (1) 表 5-2 に示したある領域内で 1 つの x の値を仮定する。
- (2) 結晶場ハミルトニアン行列を対角化し、各状態のエネルギー固有値および固有の波動関数を求める。
- (3) 初期値として 1 つの Δ の値を仮定する。
- (4) $\phi = \tan^{-1}(d\chi_{\text{CEF}}^{-1}/dT)$ を計算し、実験値の ϕ と比較する。
- (5) 最小二乗法により Δ の仮の最適値を求め、そのときの残差二乗和の値を保持しておく。この値は異なる x で計算した際の残差二乗和と比較される。
- (6) 同じ領域内の異なる x で上と同様の計算を行い、(5) で得られる残差二乗和の値を比較する。この手順を最小の残差二乗和が得られるまで繰り返し行い、 x を最適化する。
- (7) x と Δ が最適化された後、実験値と理論値の χ^{-1} の値そのものを比較することにより、最小二乗法で λ の値を最適化する。

以上のようにして、各領域において一組の最適パラメータ x , Δ および λ が得られる。この中から最も適した最適パラメータの組を、次の厳しい判定基準により選択した。

- (1) 最適パラメータが得られた際の残差二乗和が、他の組における残差二乗和と比較して十分に小さいこと。
- (2) 得られた最適パラメータにより計算される磁化率が、実験値を良く再現すること。とくに、結晶場の影響が磁化率に強く反映される低温での振る舞いが良く再現されること。

さらに付言すると、決定された x の値が領域間の境界上に見出されたときは、領域内で最適のフィットが得られなかった可能性が高いと考えるべきである。実際に、そのような場合には上の二つの判断基準が満たされない。

第6章 解析結果と考察

本章では、 RTa_3O_9 の常磁性磁化率の結晶場理論に基づいた解析結果を述べ、併せて考察をおこなう。

6-1 基底状態に関する一般的考察

一般的に立方対称の結晶場中において、一重項状態 Γ_1, Γ_2 に限らず二重項状態 Γ_3 においても $\langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n,k'} \rangle$ の値は必ず 0 になる。 Γ_1, Γ_2 の波動関数は一般的に、波動関数 $|J, M\rangle$ ($M=J, J-1, \dots, -J$) の一次結合として

$$\Gamma_1: a_1|+8\rangle + a_2|+4\rangle + a_3|0\rangle + a_2|-4\rangle + a_1|-8\rangle \quad (6-1)$$

$$\Gamma_2: b_1|+6\rangle + b_2|+2\rangle + b_2|-2\rangle + b_1|-6\rangle \quad (6-2)$$

で表される。ただしここで、 J は省略しており、項数は J に依存して変わる。上の両式が示すように、波動関数 $|M\rangle$ の係数は $|-M\rangle$ の係수에等しく、 $M=0$ 以外の場合、 $|M\rangle$ と $|-M\rangle$ の両方をひとつの式内に含んでいる。このことから、対角要素 $\langle \Psi_{n,1} | J_z | \Psi_{n,1} \rangle$ ($n=1, 2$) が 0 になることは容易に分かる。二重項状態 Γ_3 の波動関数のうち、ひとつは Γ_1 と同型の波動関数であり、もうひとつは Γ_2 と同型である。したがって、対角要素 $\langle \Psi_{3,k} | J_z | \Psi_{3,k} \rangle$ ($k=1, 2$) も、非対角要素 $\langle \Psi_{3,k} | J_z | \Psi_{3,k'} \rangle$ ($k \neq k'$) も必ず 0 となる。一方で、他の状態 Γ_n ($n \geq 4$) においては $\langle \Psi_{n,k} | J_z | \Psi_{n,k'} \rangle$ が 0 である必然性はない。したがって、(5-20)式に示した χ_{CEF} の式中において第 1 項の Curie 常磁性的成分は、 Γ_1, Γ_2 および Γ_3 に限っては 0 となる。十分低温すなわち 0 K 付近における χ_{CEF} を考えるとき、Curie 常磁性的成分内で基底状態が支配的となるため、 Γ_1, Γ_2 あるいは Γ_3 が基底状態であるときには Van Vleck 常磁性的成分のみが残る。Van Vleck 成分は基底状態と励起状態の準位差に比べて十分に低温であれば、ほとんど温度に依存しない一定値とみなすことができる。したがって、磁化率は 0 K 付近で飽和する傾向を示す。

6-2 LaTa₃O₉ の磁化率

LaTa₃O₉ の磁化率は図 3-5(a)に示すように、ほとんど温度に依存しない正の値 $2\sim 3\times 10^{-4}$ emu mol⁻¹ を示す。これはイオン芯による反磁性磁化率と同程度の小さな値である。10 K 以下に見られる急激な立ち上がりは、Curie 常磁性成分の存在を示唆している。磁化率を Curie 成分と温度に不感な成分に分解すると、 χ [emu mol⁻¹] $=(1.53\times 10^{-3})/T+(1.98\times 10^{-4})$ と書き表される。第 1 項の Curie 成分から有効磁気モーメントを見積もると、LaTa₃O₉ 当たり 0.11 μ_B となる。この小さな Curie 項は、不純物あるいは不完全格子のサイトに局在した磁気モーメントに起因していると考えられる。つまり、磁化率の低温での立ち上がりは、LaTa₃O₉ に固有な物性ではないと考えている。温度に不感な成分に関しては、いくつかの要因が考えられる。例えば、反磁性磁化率やブランク磁化率の補正における不正確さなどである。この温度に不感な成分は他の RTa₃O₉ 試料の磁化率にも現れ得るものであるが、 2×10^{-4} emu mol⁻¹ という小さな値が、それを上回る大きな磁化率が固有の物性値として得られる他の系での解析に与える影響は無視できる。

6-3 CeTa₃O₉ の磁化率

Hund 則から導かれる Ce³⁺ の基底 J 多重項は ${}^2F_{5/2}$ である。第一励起 J 多重項 ${}^2F_{7/2}$ の準位は、基底項より約 3200 K 高い位置にあり²⁷⁾、励起状態から受ける摂動はほとんど影響を与えない。群論を用いると、6 重に縮退した $J=5/2$ の多重項が立方対称点群 O_h の対称操作により、二つの Bethe 記法²³⁾による既約表現 Γ_7 と Γ_8 に簡約されることが示される。以降では、この立方対称結晶場による簡約を次のように示すこととする。

$$J = \frac{5}{2} \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8 \quad (6-3)$$

$J=5/2$ の場合には、 O_6^0 および O_6^4 に対する全行列要素は 0 になり、結晶場の 6 次項は現れない。それ故に、結晶場パラメータ A_4^0 の符号のみが、どちらの状態が基底であるかを定める要素となる。 ${}^2F_{5/2}$ に対する β は正である¹⁸⁾ ので、もし A_4^0 が正であれば $B_4F(4) = A_4^0 \langle r^4 \rangle \beta F(4) = Wx$ の符号は正であり、負の A_4^0 は負

の Wx を導く。6 次の項が存在しないので、 W の符号は任意に決めることができる。 W の符号を正に固定すると、 $A_4^0 > 0$ の場合には $x = +1$ となり、 $A_4^0 < 0$ の場合には $x = -1$ となる。 CeTa_3O_9 の場合の逆磁化率に対するフィッティングは、この二つの場合についてのみおこなえばよい。得られた最適フィットを図 6-1 に示す。これは、 $x = -1$ すなわち $A_4^0 < 0$ の場合に対応する。 $x = +1$ の場合には、図には示さないが、実験結果を再現することができないのに対して、 $x = -1$ で計算した結果は良く実験値を再現している。この結果は、点電荷モデルにより最隣接配位子のみを考慮したときの定性的考察に合致する。つまりこの場合には、第二隣接配位子の影響が A_4^0 の符号を反転させるほどには強く効かなかつたと言える。 CeTa_3O_9 における基底状態は 4 重項の Γ_8 であり、 Γ_8 と Γ_7 の分裂幅 Δ/k_B は 446 K である。分子場定数 λ は $-5.4 \text{ mol emu}^{-1}$ である。得られた波動関数とエネルギー準位を次に示す。

$$\Gamma_7: 0.4082|\pm 5/2\rangle - 0.9129|\mp 3/2\rangle; \quad E_{\Gamma_7} = +297 \text{ K}$$

$$\Gamma_8: 0.9129|\pm 5/2\rangle + 0.4082|\mp 3/2\rangle; \quad E_{\Gamma_8} = -149 \text{ K}$$

$$1.0000|\pm 1/2\rangle$$

ここで、波動関数 $|J, M\rangle$ における一定値 $J = 5/2$ は省略している。エネルギー準位は、結晶場が無い状態の ${}^2F_{5/2}$ の準位から測った値を示している。

6-4 PrTa_3O_9 の磁化率

Pr^{3+} の基底 J 多重項は 3H_4 である。 3H_4 より約 3100 K 高い位置にある第一励起 J 多重項 3H_5 (^{27,28}) からの摂動は考慮しない。基底 J 多重項 3H_4 は立方対称結晶場により、次式に示すように 4 つの状態に分裂する。

$$J = 4 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad (6-4)$$

図 5-2(b) から分かるように、 Pr^{3+} の基底状態は Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 あるいは Γ_5 のいずれかである。ただし Γ_4 基底状態が実現するのは、 $x = +6/7$ という特異的な一点についてのみである。 PrTa_3O_9 の磁化率は図 3-5(a) に見られるように、10 K 以下で

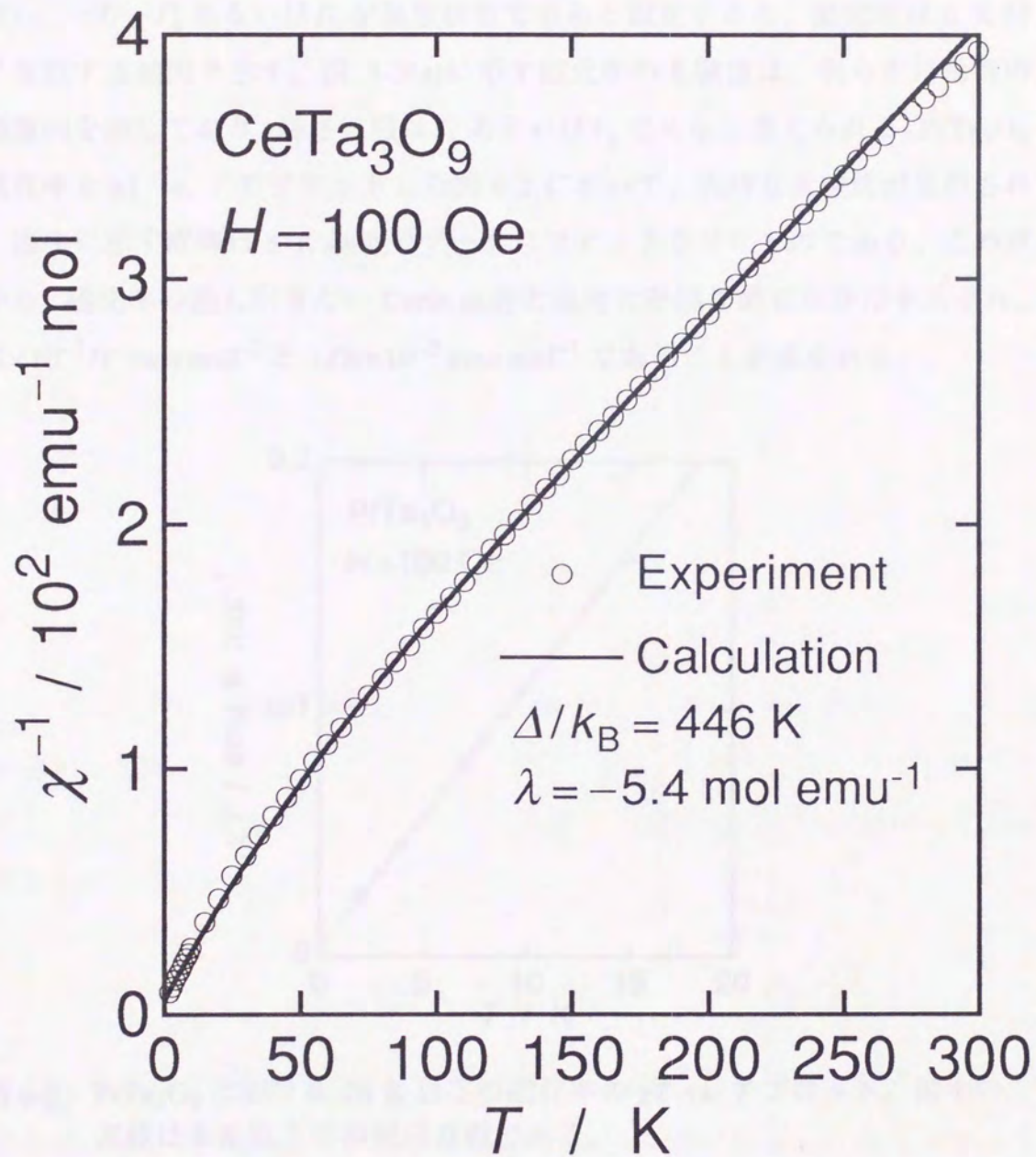


図6-1 CeTa_3O_9 の逆磁化率の温度依存性に対する最適フィット

急激な立ち上がりを示している。これは少量の不純物による Curie 常磁性成分であると考えられる。この Curie 成分を差し引くために、詳細な解析を行う前に基底状態についての定性的な考察を試みる。仮に Γ_1 あるいは Γ_3 が基底状態であるとすると、磁化率は 0 K 付近で飽和する傾向を示すはずである (6-1 節参照)。一方、 Γ_4 あるいは Γ_5 が基底状態であると仮定すると、磁化率は 0 K 付近で発散する傾向を示す。図 3-5(a) に示す磁化率の実験値は、明らかに前者の飽和傾向を示しており、基底状態は Γ_1 あるいは Γ_3 であると考えられる。PrTa₃O₉ の磁化率を χT vs. T でプロットした図 6-2 において、明確な直線性が見出された。図中に示す直線は 8 K 以下でデータにフィットさせたものである。この直線から、磁化率の差し引きたい Curie 成分と温度に不感な飽和成分はそれぞれ、 $2.85 \times 10^{-3}/T \text{ emu mol}^{-1}$ と $1.06 \times 10^{-2} \text{ emu mol}^{-1}$ であることが導かれる。

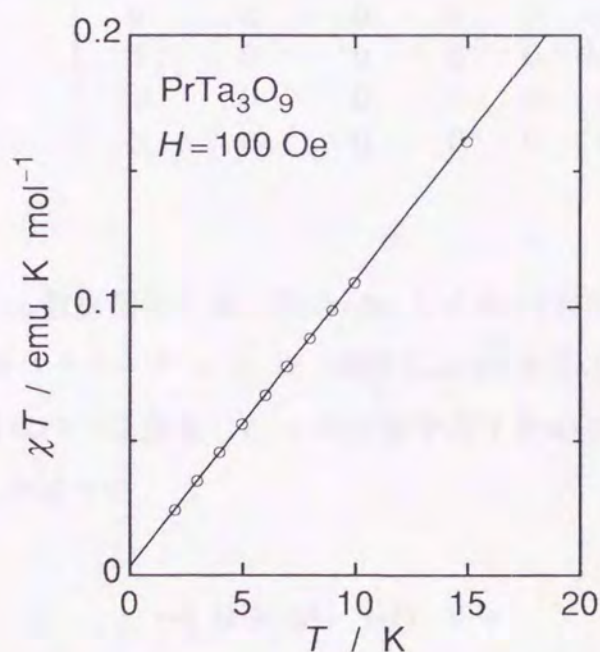


図 6-2 PrTa₃O₉ における 20 K 以下の磁化率の χT vs. T プロット。図中の実線は 8 K 以下での回帰直線である。

上で見積もった Curie 成分を差し引いたデータに対して、表 5-2 に示した全領域について最適化を実行した。ここで具体的な例として、計算に使用した結晶場ハミルトニアンを下に示す (立方対称場中の他の R^{3+} に関する結晶場ハミルトニアンについては付録 B を参照されたい)。

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccccccc}
|+4\rangle & |0\rangle & |-4\rangle & |+3\rangle & |-1\rangle & |-3\rangle & |+1\rangle & |+2\rangle & |-2\rangle \\
\left(\begin{array}{cccccccccc}
14 & \sqrt{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\sqrt{70} & 18 & \sqrt{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \sqrt{70} & 14 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -21 & 5\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 5\sqrt{7} & 9 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -21 & 5\sqrt{7} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{7} & 9 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -11 & 15 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 15 & -11
\end{array} \right) \\
+ (1-x) \left(\begin{array}{cccccccccc}
4 & -6\sqrt{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-6\sqrt{70} & -20 & -6\sqrt{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -6\sqrt{70} & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -17 & 3\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 3\sqrt{7} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -17 & 3\sqrt{7} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{7} & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 22 & 42 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 42 & 22
\end{array} \right)
\end{array}
\end{array}
\tag{6-5}$$

ここで Pr^{3+} に対する数係数として、 $F(4)=60$ と $F(6)=1260^{15)}$ を使用した ((5-17) 式参照)。LLW のパラメータ x と W (実際には Δ) を逐次変更しながら両者を最適化した。各領域内で最適化した x の位置を表すために、次の単純化した表現方法を用いることにする。

$$\leftarrow \text{I, II} \rightarrow, \text{III} \downarrow, \leftarrow \text{IV, V} \rightarrow$$

ここで、左向きの矢印： \leftarrow は最適化した x が領域の左の境界上にあることを示すものとし、右向きの矢印： \rightarrow は x が領域の右の境界上にあることを示すものと約束する。下向きの矢印： \downarrow は領域の境界を含まない内部に最適の x が見出されたことを示す。PrTa₃O₉ の場合、上に示すように、領域 III に対する x のみが領域の内部で見出され、その他の領域で最適化した x は境界に迫いやられている。前章で示した判断基準に照らしても、領域 III での結果が最適であることが確認される。つまり、残差二乗和は領域 III の場合が最も小さく、領

域 III 以外での実験値の再現性は良くない。それに対して、図 6-3 に示すように、領域 III で得られた最適パラメータを用いた計算結果は逆磁化率の実験値を良く再現している。ここでフィッティングパラメータは、 $x=+0.482$, $\Delta/k_B=275$ K, $\lambda=-52$ mol emu⁻¹ である。 x が正の値として得られたことは、最隣接配位子のみの考慮からは説明できない。この事実は第二隣接配位子の影響が強く働き、 A_4^0 の符号を反転させるまでに至ったということの証左となる。これから示していく他の RTa₃O₉ における結果と比較して、PrTa₃O₉ では特徴的に Δ/k_B が小さく、 λ が大きいように見える。この大きな λ の値は、ある種の金属間化合物で得られた値に近い。その例を挙げると、PrAl₂²⁸⁾ に対する $\lambda=+26.6$ mol emu⁻¹ ($+1.60 \times 10^{24}$ T² J⁻¹)、NdAl₂²⁸⁾ に対する $\lambda=+43.3$ mol emu⁻¹ ($+2.61 \times 10^{24}$ T² J⁻¹)、CeCu₂Si₂²⁹⁾ に対する $\lambda=-55.0$ mol emu⁻¹ などである。PrTa₃O₉ における Pr³⁺ の基底状態は二重項 Γ_3 であり、その上には $\Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_1$ が続く (付録の図 A-2 参照)。各状態の波動関数とエネルギー準位は、以下に示す通りである。

$$\Gamma_1: 0.4564|+4\rangle + 0.7638|0\rangle + 0.4564|-4\rangle; E_{\Gamma_1} = +122 \text{ K}$$

$$\Gamma_3: 0.5401|+4\rangle - 0.6455|0\rangle + 0.5401|-4\rangle; E_{\Gamma_3} = -153 \text{ K}$$

$$0.7071|+2\rangle + 0.7071|-2\rangle$$

$$\Gamma_4: 0.7071|+4\rangle + 0.0000|0\rangle - 0.7071|-4\rangle; E_{\Gamma_4} = -38 \text{ K}$$

$$0.3536|\pm 3\rangle + 0.9354|\mp 1\rangle$$

$$\Gamma_5: 0.7071|+2\rangle - 0.7071|-2\rangle; E_{\Gamma_5} = +100 \text{ K}$$

$$0.9354|\pm 3\rangle - 0.3536|\mp 1\rangle$$

ここで例として、PrTa₃O₉ における結晶場による摂動を受けた磁化率 χ_{CEF} (λ の寄与は含めない) の具体的な式を下に示す。なお、他の RTa₃O₉ に関する χ_{CEF} は付録 C を参照されたい。

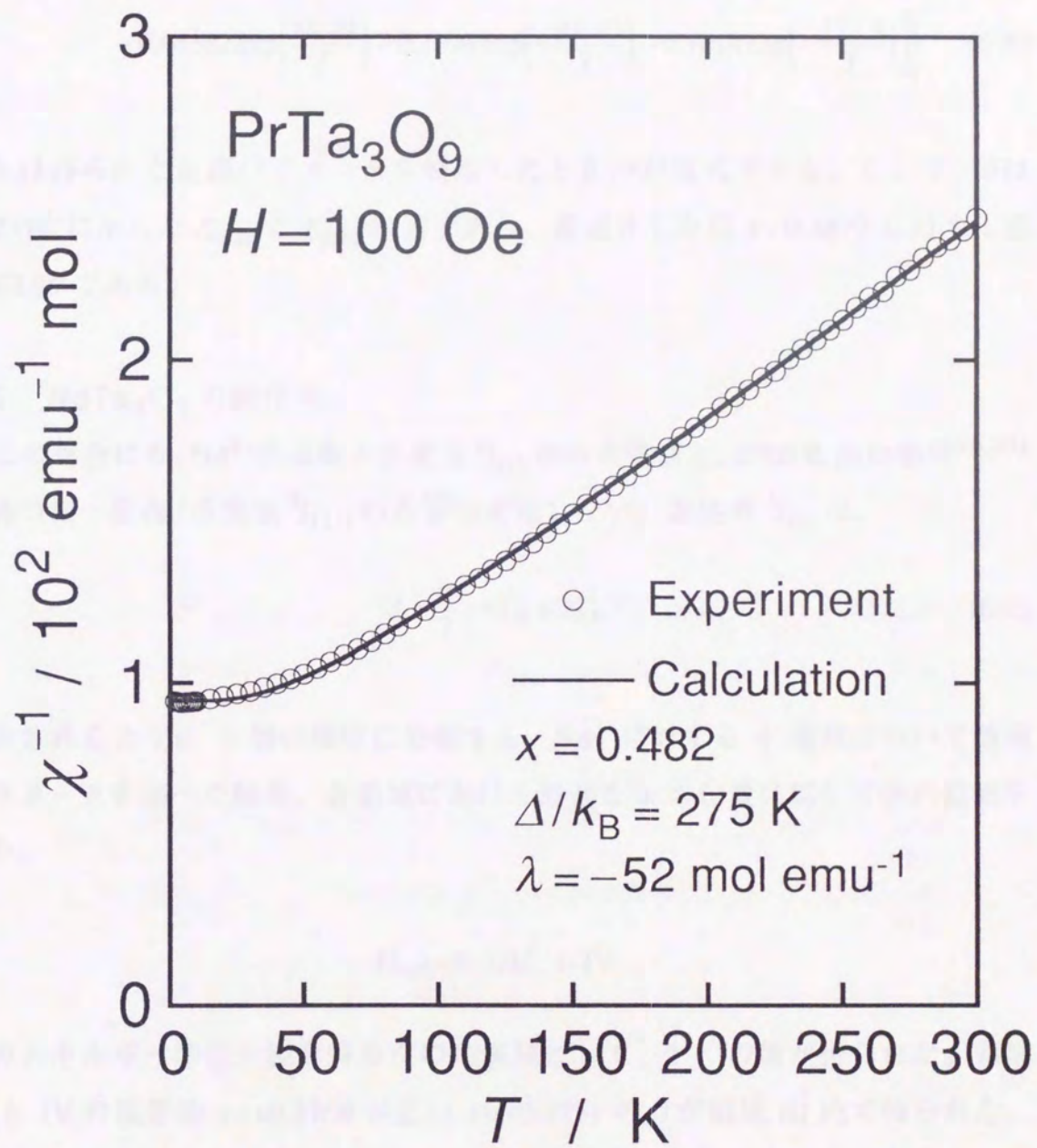


図6-3 PrTa₃O₉の逆磁化率の温度依存性に対する最適フィット

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{2 \exp\left(\frac{153.0}{T}\right) + 3 \exp\left(\frac{38.49}{T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{99.87}{T}\right) + \exp\left(-\frac{121.8}{T}\right)}$$

$$\times \left\{ \frac{1}{T} \left[0.5000 \exp\left(\frac{38.49}{T}\right) + 12.50 \exp\left(-\frac{99.87}{T}\right) \right] + 2 \frac{\delta}{274.8} \left[0.4246 \exp\left(\frac{153.0}{T}\right) - 0.06382 \exp\left(\frac{38.49}{T}\right) - 0.1794 \exp\left(-\frac{99.87}{T}\right) - 0.1814 \exp\left(-\frac{121.8}{T}\right) \right] \right\} \quad (6-6)$$

これは得られた最適パラメータを使用したときの計算式である。ここで、 δ は(5-23)式に示した E_{max} と E_{min} の差であり、最適化した値 $x=0.4822$ に対する値は 62.99 である。

6-5 NdTa₃O₉ の磁化率

この場合にも、Nd³⁺の基底 J 多重項 $^4I_{9/2}$ のみを考慮し、2700 K 高い準位^{26,27)}を持つ第一励起 J 多重項 $^4I_{11/2}$ の影響は考慮しない。基底項 $^4I_{9/2}$ は、

$$J = \frac{9}{2} \rightarrow \Gamma_6 + 2\Gamma_8 \quad (6-7)$$

で表されるように 3 個の準位に分裂する。Nd³⁺に対する 4 領域について最適パラメータを調べた結果、各領域における最適な x の位置に関して次の結果を得た。

$$\text{I} \downarrow, \leftarrow \text{II}, \text{III} \downarrow, \leftarrow \text{IV}$$

真のエネルギー準位分裂を得るための候補として、2 つの値が得られた。領域 III と IV の境界値 $x=+0.3750$ に近い $x=+0.3751$ の点が領域 III 内で得られた。しかしこれを用いた計算値は、図 6-4 に示すように実験値を全く再現しない。一方、領域 I で得られたパラメータを用いると、図 6-5 に示すように実験値を良く再現する。このときの最適パラメータは、 $x=-0.760$, $\Delta/k_B=1057$ K, $\lambda=-0.58$ mol emu⁻¹ である。 x の負の符号は、NdTa₃O₉ においても PrTa₃O₉ の場合と同様に、第二隣接配位子の影響が重要な役割を演じて A_4^0 の符号を反転させたこと

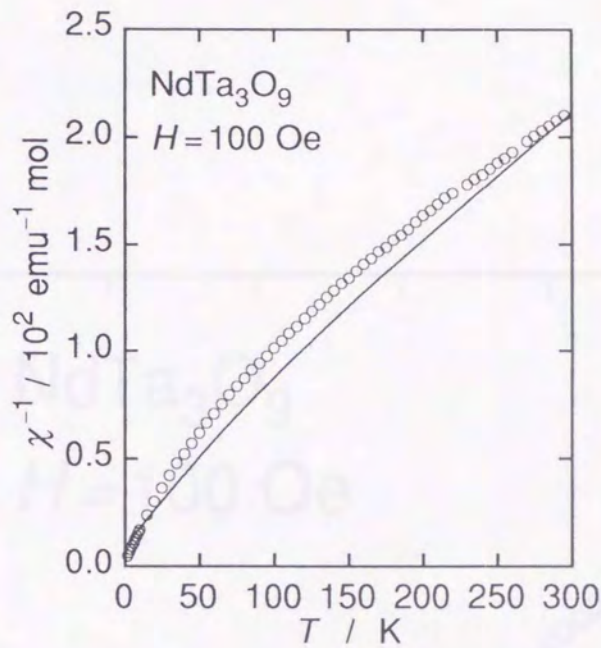


図 6-4 NdTa_3O_9 の逆磁化率と領域 III における計算結果との比較。領域 III では逆磁化率の温度依存性を再現できない。

を示している。 NdTa_3O_9 中の Nd^{3+} の基底状態は二重項であり、その上に $\Gamma_8^{(1)}$, $\Gamma_8^{(2)}$ が続く (付録の図 A-3 参照)。各状態の波動関数とエネルギー準位を、以下に示す。

$$\Gamma_6: 0.6124|\pm 9/2\rangle + 0.7638|\pm 1/2\rangle + 0.2041|\mp 7/2\rangle; E_{\Gamma_6} = -673 \text{ K}$$

$$\Gamma_8^{(1)}: 0.7640|\pm 9/2\rangle - 0.5053|\pm 1/2\rangle - 0.4012|\mp 7/2\rangle; E_{\Gamma_8^{(1)}} = -47 \text{ K}$$

$$0.3142|\pm 5/2\rangle + 0.9494|\mp 3/2\rangle$$

$$\Gamma_8^{(2)}: 0.2033|\pm 9/2\rangle - 0.4016|\pm 1/2\rangle + 0.8930|\mp 7/2\rangle; E_{\Gamma_8^{(2)}} = +384 \text{ K}$$

$$0.9494|\pm 5/2\rangle - 0.3142|\mp 3/2\rangle$$

6-6 SmTa_3O_9 の磁化率

SmTa_3O_9 の磁化率は図 3-5 に示すように、低温領域においては大きな温度依存性を示し、高温領域では逆に小さな温度依存性を持つ。温度領域 250-340 K

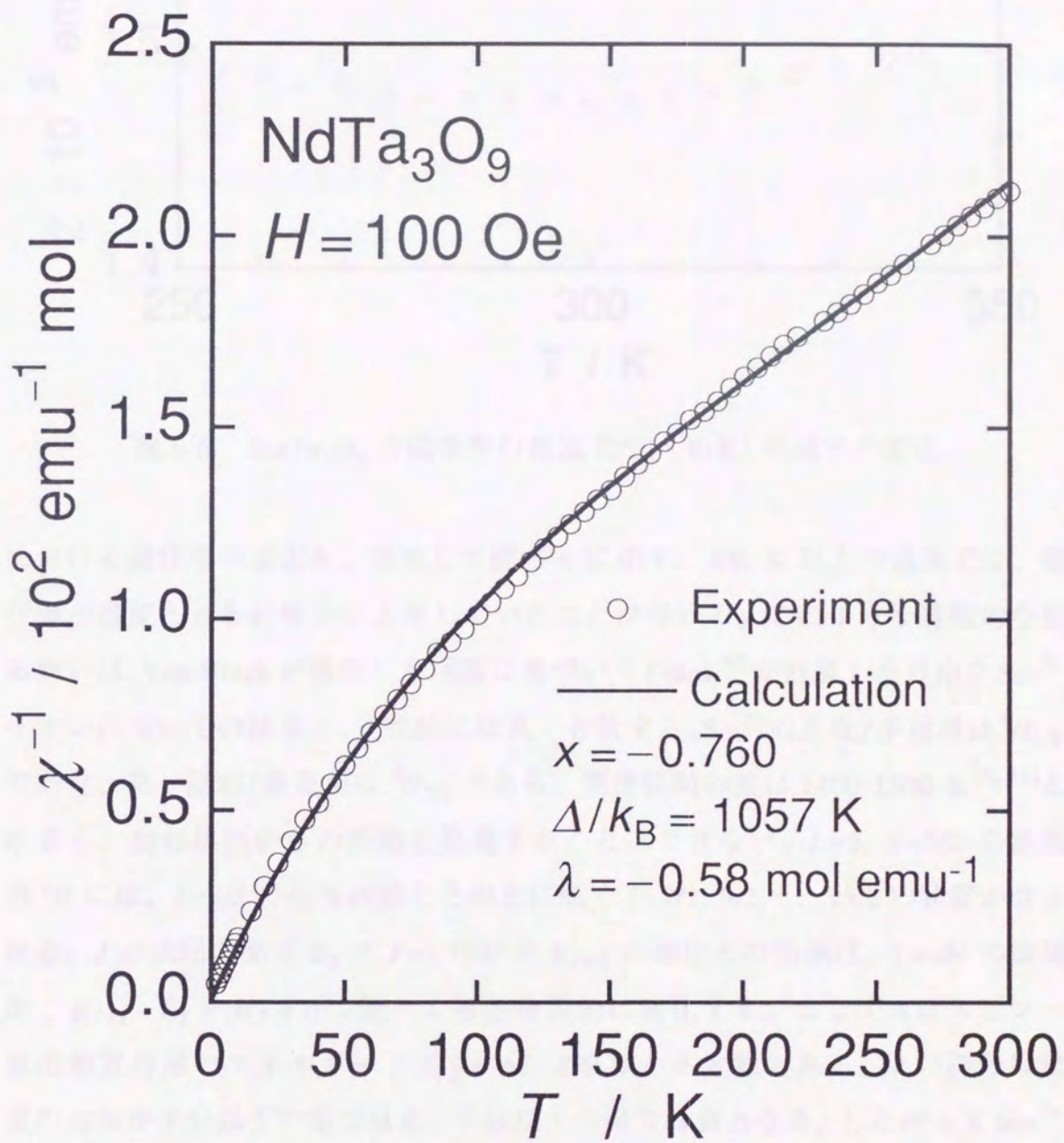


図6-5 NdTa₃O₉の逆磁化率の温度依存性に対する最適フィット

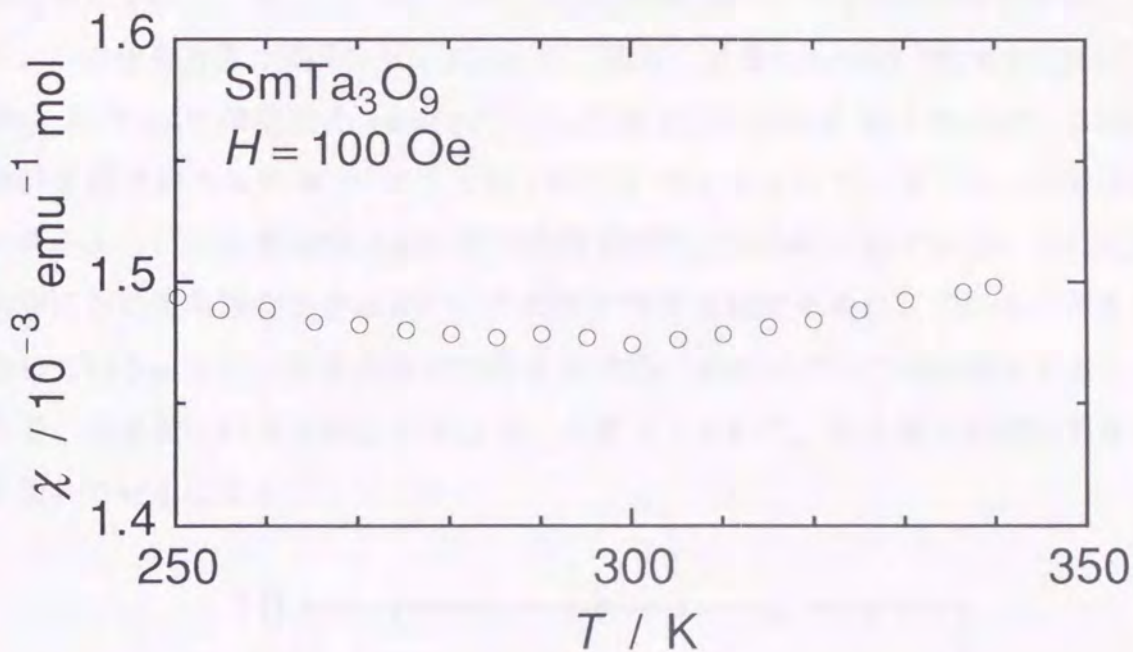


図 6-6 SmTa_3O_9 の磁化率の高温 (250-340 K) 領域での変化

における磁化率の変化を、拡大して図 6-6 に示す。300 K 以上の温度では、磁化率が温度とともに僅かに上昇していることが分かる。このような特徴的な振る舞いは、Van Vleck が構築した理論に基づいて Frank³⁰⁾ が計算した自由な Sm^{3+} イオンについての結果と、定性的には良く合致する。 Sm^{3+} の基底 J 多重項は ${}^6H_{5/2}$ であり、第一励起 J 多重項は ${}^6H_{7/2}$ である。両準位間の差は 1400-1500 K^{26,31)} と小さく、励起状態からの摂動を無視することはできない。 $L=5$, $S=5/2$ の最低項 6H には、 $J=5/2$ の基底状態とその上に続く $J=7/2, 9/2, \dots, 15/2$ の状態が含まれる。 J の状態の準位 E_J と $J+1$ の状態 E_{J+1} の準位との間隔は、Landé の間隔則： $E_{J+1} - E_J = \Lambda(J+1)$ に従って等差級数的に変化する。ここで Λ はスピン-軌道相互作用のエネルギー： $E_{LS} = \Lambda L \cdot S$ を与える定数である。 Λ の符号は軌道の占有が半分以下の系では正、半分以上の系では負となる。したがって Sm^{3+} の場合には、基底状態に近い 2 準位の間隔ほど狭いことになる。Frank は $J=5/2$ から $J=15/2$ までの 6 個の状態全てを考慮し、Van Vleck の式 ((5-20) 式と本質的に等価な式；ただし、 J 多重項が縮退した状態での式なので第 2 項は異質なものに見える) を適用して磁化率の計算をおこなった³⁰⁾。図 6-7 に結晶場による準位分裂が無い状態での Sm^{3+} の磁化率の計算結果と、 SmTa_3O_9 の実験結果

を比較して示す。 ${}^6H_{5/2}$ と ${}^6H_{7/2}$ の準位差を $1500\text{ K}^{31)}$ とすると Λ は約 430 K となり、この値を計算で使用した。Frankの二通りの計算は $\Lambda=440, 382\text{ K}$ に相当し、 ${}^6H_{5/2}$ と ${}^6H_{7/2}$ の準位差を $1400\text{ K}^{26)}$ とした場合には $\Lambda=410\text{ K}$ となるが、これらの計算結果は $\Lambda=430\text{ K}$ の場合と良く似たものとなるので図示しない。図に見られるように、計算曲線は実験値の温度依存性と形状的に似ており、この化合物中においても励起 J 多重項からの摂動が大きな役割を果たしていることを示唆している。なお、計算曲線は 350 K より高い温度において極小値をとる。一方で、定量的には両者間に大きな違いが存在しており、結晶場の影響が重なって現れていることを示している。

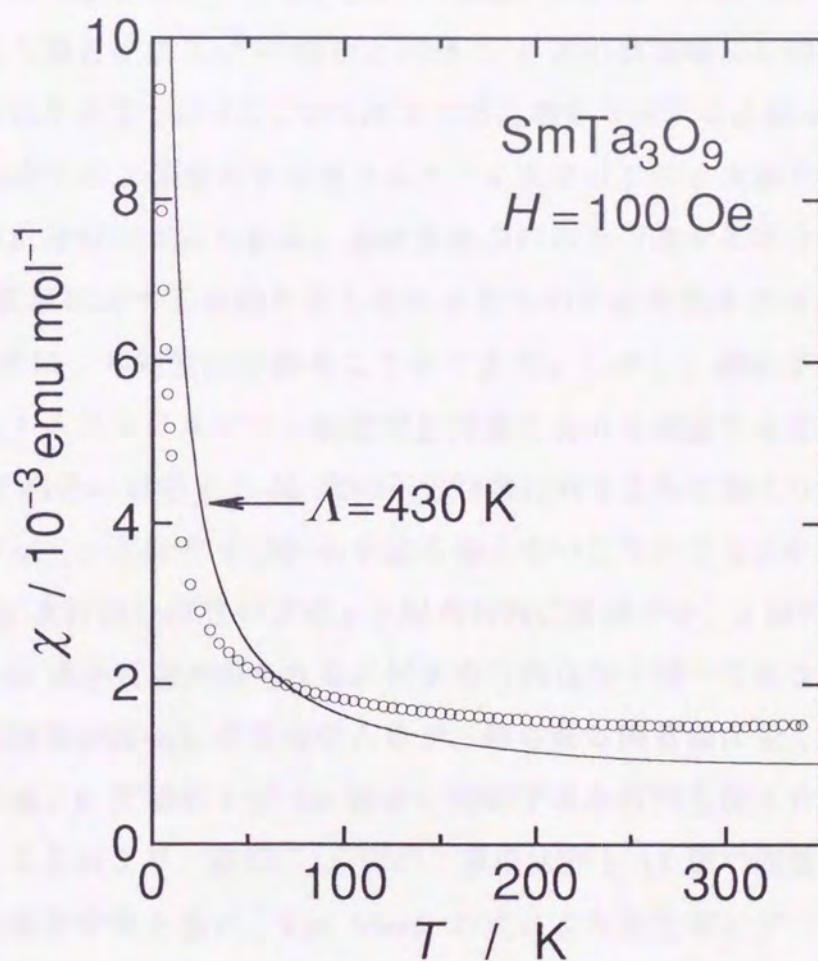


図 6-7 SmTa_3O_9 の磁化率の実験値と結晶場を考慮しない理論計算との比較。スピン-軌道相互作用定数 Λ を 430 K としている。Frank³⁰⁾による計算もほぼ同等の温度依存性を与える。

以下では、 SmTa_3O_9 の磁化率を結晶場理論に基づいて解析する場合の要旨を述べる。Stevens の等価演算子法は Wigner-Eckart の定理^{17,32)}にその基礎を置いており、基底 J 多重項の J は $J=|L-S|$ あるいは $J=L+S$ であるという事実が、その簡略化につながっている。したがって、励起 J 多重項を考慮した取り扱いには、Stevens の等価演算子法ではできない。結晶場ハミルトニアンを求めるためには、Wigner-Eckart の定理まで遡り、球面調和関数(を含む関数)の期待値から行列要素を計算する必要がある。その具体的手法については割愛するが、一電子波動関数に立ち戻っての積分を実行するわけではなく、既約テンソルを用いた計算となる。しかしながら、その計算は等価演算子法との比較においては、はるかに煩雑なものとなる。 Sm^{3+} の基底 J 多重項の J は $5/2$ であり、基底項のみを扱う場合には Ce^{3+} の場合と同様に4次の結晶場しか現れない。しかし全ての励起多重項では4次と6次両方の結晶場を考慮する必要がある。 $J=15/2$ までの6個全ての J 多重項を考慮すると、4次項および6次項それぞれに対して66次の正方行列が得られる。基底多重項のみを考慮する場合には、4次項および6次項に対する行列を足し合わせたものを対角化すればよいために、LLW の手法により簡便化を図ることができた。しかし、励起多重項を考慮するとハミルトニアンにスピン-軌道相互作用を含めて議論する必要が生じる。つまり、 LS 結合に対応する66次の正方対角行列をさらに加えなければならない。したがって、もはやLLW の手法も使えないことになる。4次項、6次項に対する66次行列は同型のブロック対角行列に変換でき、2個の17次小行列と2個の16次小行列が得られる。同次の行列は全く同一ではなく、局所的に行列要素の符号が反転したものであるが、得られる固有値は全く同一のものとなる。4次項、6次項および LS 結合に対応する小行列を加え合わせた行列を対角化することにより、結局、11個の二重項状態と11個の四重項状態が得られる。この準位分裂を基に、Van Vleck の式により磁化率のデータにフィットさせればよい。しかしながら、LLW の手法が使えないので、この作業は大変なものとなる。スピン-軌道相互作用定数 Λ で規格化した4次の結晶場の強さ $A_4^0\langle r^4 \rangle/\Lambda$ と6次の結晶場の強さ $A_6^0\langle r^6 \rangle/\Lambda$ について、ひとつひとつ仮定していきながら、最適フィットを見つけることになる。本論文中においては、現在進

行中の SmTa_3O_9 の磁化率の詳細な解析は示さない。

6-7 EuTa_3O_9 の磁化率

図 3-5 に示すように、 EuTa_3O_9 の磁化率の温度に対する依存性は弱く、100 K 以下ではほとんど一定の値 $7 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ をとる。このような振る舞いは、自由な Eu^{3+} イオンについての Frank による計算結果³⁰⁾と良く似ており、典型的な Van Vleck 常磁性のように見える。 Eu^{3+} の場合には、基底 J 多重項 7F_0 と、第一励起 J 多重項 7F_1 間の準位差は 550 K³³⁾, 330 K³⁴⁾と文献によって違いが見られるが、いずれにしても Sm^{3+} の場合よりさらに小さい。基底 J 多重項においては $J=0$ であるので、励起状態からの摂動は本質的に重要であり、摂動無くしては 0 でない磁化率を説明することはできない。550 K より十分に低温とみなされる 100 K 以下では、Van Vleck の式(5-20)内の第 1 項 (Curie 的な項) において基底状態が支配的となり、基底状態の $J=0$ に対する期待値は 0 であるので、この項は 0 となる。このときにも第 2 項 (Van Vleck 的な項) は残っており、この温度領域でこの項はほとんど一定な値をとる。Frank³⁰⁾は $J=0$ から $J=6$ までの最低項 7F ($L=3, S=3$) に含まれる 7 個の状態全てを考慮し、自由な Eu^{3+} イオンが示す磁化率を説明した。図 6-8 に結晶場による準位分裂が無い状態での Eu^{3+} の磁化率の計算結果と、 EuTa_3O_9 の実験結果を比較して示す。 Eu^{3+} の場合には、 7F_0 と 7F_1 の準位差がそのまま Λ に等しくなる。 $\Lambda=550 \text{ K}^{33)}$, $330 \text{ K}^{34)}$ と Frank の二通りの計算に相当する $\Lambda=418, 365 \text{ K}$ の場合についての計算結果を示した。計算曲線は実験値の温度依存性と形状的な類似性から、この化合物中においても Van Vleck 常磁性が大きな役割を果たしていることが分かる。しかし、仮に Λ をパラメータにとっても、実験事実を定量的に再現することは不可能であることが容易に推察される。ここでも、結晶場の影響が重大に寄与していることが分かる。

EuTa_3O_9 の磁化率の詳細な解析についても本論文では扱わないが、その解析手法は SmTa_3O_9 の場合と同様である。 Sm^{3+} の場合との違いについて下に記述する。 Eu^{3+} の場合には、基底状態が J 一重項であるために基底状態のみを考慮した場合には、結晶場の影響は現れない。さらに、第 1 励起状態である J 三重

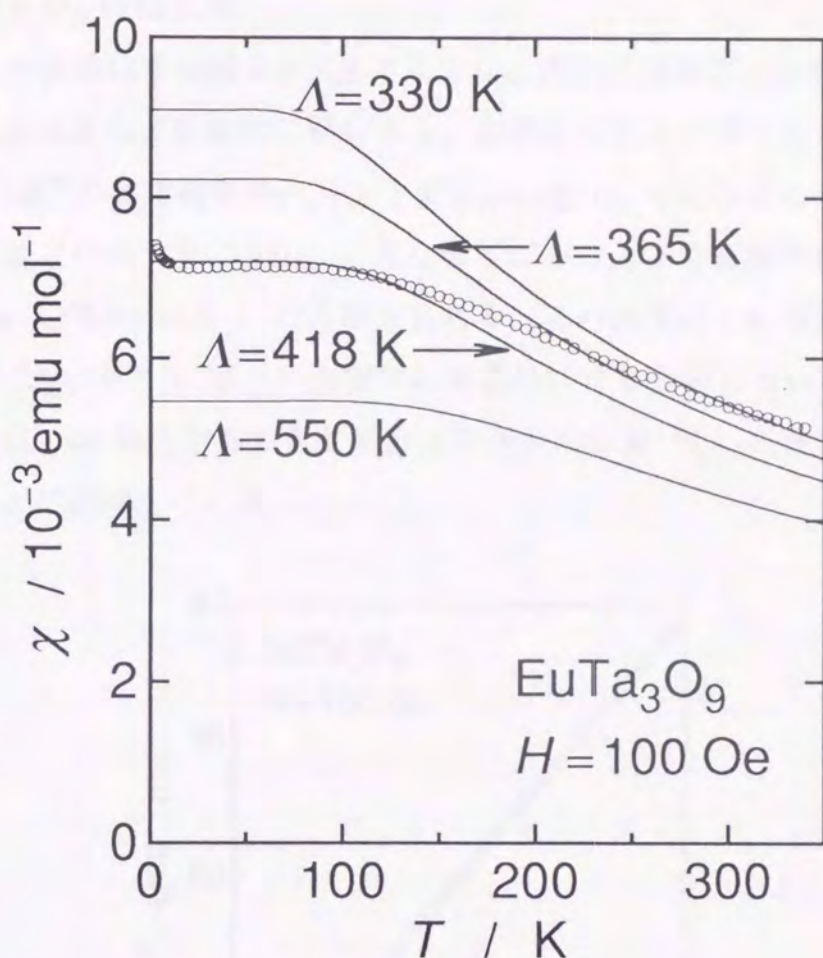


図 6-8 EuTa_3O_9 の磁化率の実験値と結晶場を考慮しない理論計算との比較。スピン-軌道相互作用定数が $\Lambda=418, 365$ K の曲線は Frank³⁰⁾ の計算に相当する。

項までを考慮しても、立方対称場では本質的に結晶場の影響はない(全ての行列要素が 0)。第 2 励起状態である J 五重項までを考慮してはじめて、4 次の結晶場の影響が現れ、6 次の結晶場の影響は第 3 励起状態の J 七重項までを考慮しなければ現れない。 $J=0$ から $J=6$ までの 7 個全ての J 多重項を考慮すると、結晶場ハミルトニアンとして、49 次の正方行列が得られる。この行列をブロック対角化すると、1 個の 13 次小行列と 3 個の 12 次小行列が得られる。12 次小行列のうちの 2 個は、局所的に行列要素の符号が反転したものであり、これらから得られる固有値は全く同一のものとなる。この結晶場ハミルトニアン行列を対角化することにより、結局、5 個の一重項状態と 4 個の二重項状態、ならびに 12 個の三重項状態が得られる。

6-8 GdTa₃O₉ の磁化率

GdTa₃O₉ の逆磁化率は図 6-9 に示すように、測定温度範囲 2-300 K において温度に対してほとんど直線的に変化する。回帰計算により得られた図中の直線の傾きは、Gd³⁺ の有効磁気モーメントが $\mu_{\text{eff}} = 7.82\mu_{\text{B}}$ であることを示し、この値は自由イオンに対する $7.94\mu_{\text{B}}$ に良く合っている。また直線が縦軸を切る値から、Weiss 定数 $\Theta = -1.6 \text{ K}$ が見積もられる。この結果は、8 重に縮退した基底 J 多重項 $^8S_{7/2}$ が 2 K 以上の温度では結晶場により分裂しないことを示している。これは、 $4f$ 軌道がちょうど半分占有された状態 $^8S_{7/2}$ の波動関数が等方的であることに起因している。

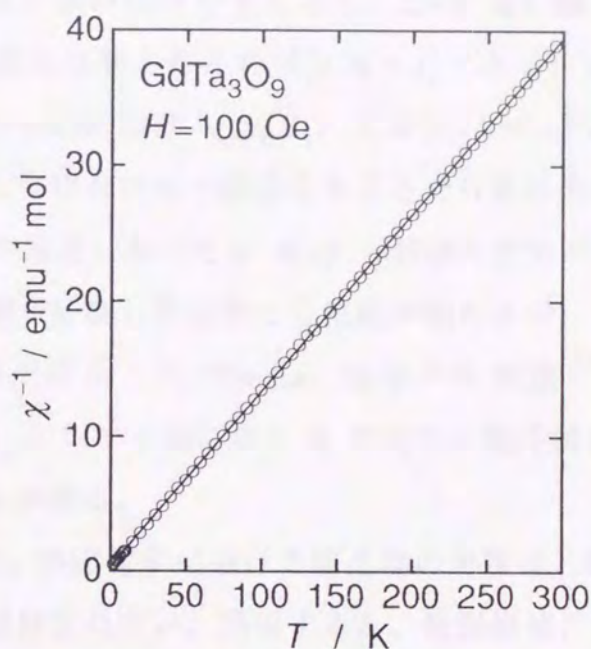


図 6-9 GdTa₃O₉ の逆磁化率の温度依存性。2 K 以上で Curie-Weiss 則を表す直線によく乗っている。

6-9 TbTa₃O₉ - TmTa₃O₉ の磁化率の解析に共通する注意事項

$4f$ 軌道が半分以上占有された Tb³⁺ から Yb³⁺ まで (重希土類イオン) の系においては、スピン-軌道相互作用定数が負となるために、最低項の分裂の仕方が Ce³⁺ から Eu³⁺ まで (軽希土類イオン) の系と逆転する。すなわち、基底状態に近い二つの状態間の準位差ほど広くなる。したがって、重希土類イオンの基底および第一励起 J 多重項間の準位差^{26,27,31)} は、軽希土類イオンのそれに比べ

て大きい傾向にあり、摂動の影響は無視できる。ただし Tb^{3+} に関しては、基底の 7F_6 とその上の 7F_5 間の準位差は $2900 \text{ K}^{26,31)}$ であり、これは Pr^{3+} と Nd^{3+} の場合の中間程度の値である。 $TbTa_3O_9$ においても励起状態からの摂動の影響は小さいと考え、考慮しないこととする。ここで付言すると、準位差が広いという理由からだけではなく、重希土類イオンにおいては第一励起 J 多重項が基底 J 多重項におよぼす摂動は本質的に小さくなる。これは、重希土類イオンの場合の基底多重項の内部量子数を J としたときに、第一励起多重項のそれは $J-1$ であることに起因する。 J が 1 だけ異なる状態間の J_z に対する非対角要素のうち 0 でない成分を持つのは、両者の磁気量子数 M が等しい場合に限られる。簡単のために結晶場が無い場合を考えると、 $2J+1$ 重に縮退した基底状態のうち、磁場印加時に基底状態となるのは $|J, M=J\rangle$ である。磁場の印加により非対角要素に生ずる Zeeman 項は $-g_J\mu_B H \langle J-1, M' | J_z | J, M=J \rangle$ となるが、励起状態の M' は $M=J$ とはなり得ないので摂動を生じさせる非対角要素が 0 となる。実際には、0 K 以外の温度においては $M \neq J$ の状態に摂動が入り得るし、結晶場によって基底多重項が分裂した状態にも摂動が加わるが、その影響は小さいと考えられる。なお上に示した Zeeman 項中の期待値において、実際には $J_z = L_z + 2S_z$ のうち L_z に対する期待値と S_z に対する期待値が相殺するために S_z に対する期待値のみが残る。

$TbTa_3O_9$ - $TmTa_3O_9$ の磁化率における結晶場の影響は、低温領域で強く反映され、高温領域では目立たない。換言すると、低温領域における逆磁化率の傾きに結晶場の影響が強く現れている。磁化率の解析をおこなう際に、フィッティングパラメータの違いによって生ずる残差二乗和の違いが際立っていることが望ましい。そのために、フィッティングに用いる逆磁化率のデータは 150 K 以下のもののみとした。解析結果の妥当性については、全温度領域でのデータと比較することにより確認した。

6-10 $TbTa_3O_9$ の磁化率

Tb^{3+} の基底 J 多重項 7F_6 は立方対称場の下で、次に示す 6 個の状態に分裂する。

$$J = 6 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5 \quad (6-8)$$

各領域における最適な x の値は、次のように見出された。

$$\leftarrow \text{I}, \leftarrow \text{II}, \text{III} \downarrow, \text{IV} \rightarrow, \text{V} \downarrow, \leftarrow \text{VI}, \leftarrow \text{VII}, \leftarrow \text{VIII}, \text{IX} \downarrow, \text{X} \downarrow, \text{XI} \downarrow, \text{XII} \rightarrow$$

最良の x の候補として、5 個の値が考えられる。領域 IX, X, XI で得られたパラメータによる計算結果の低温部を図 6-10(a)に示す。3 本の曲線が近接しているために区別していないが、どの曲線も 20 K 以下で実験値から外れてくる。領域 III で得られた結果は $x = -0.566$, $\Delta/k_B = 232$ K, $\lambda = +0.031$ mol emu⁻¹ であり、領域 V で得られた結果は $x = -0.497$, $\Delta/k_B = 265$ K, $\lambda = +0.16$ mol emu⁻¹ である。領域 III では二重項 Γ_3 が基底状態であり、領域 V では三重項 Γ_5 が基底状態である。どちらの領域の結果も 50 K 以上では良く実験値を再現しており、差異はほとんどない。50 K 以下の比較図を図 6-10(b)に示す。どちらもほぼ実験値を再現しているが、領域 III の結果の方がより実験値に近い値をとっており、これを採択する。全温度範囲の計算結果を、図 6-11 に実験値とともに示す。本

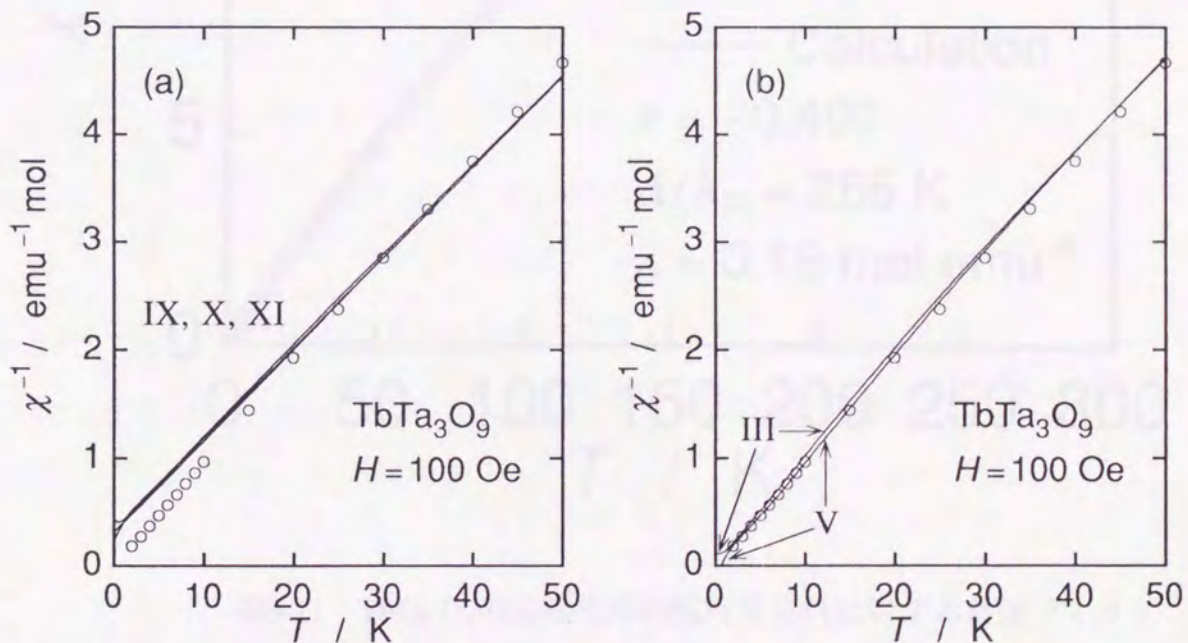


図 6-10 TbTa₃O₉ の逆磁化率の実験結果と候補領域 ((a): IX, X, XI; (b): III, V) での計算結果との比較

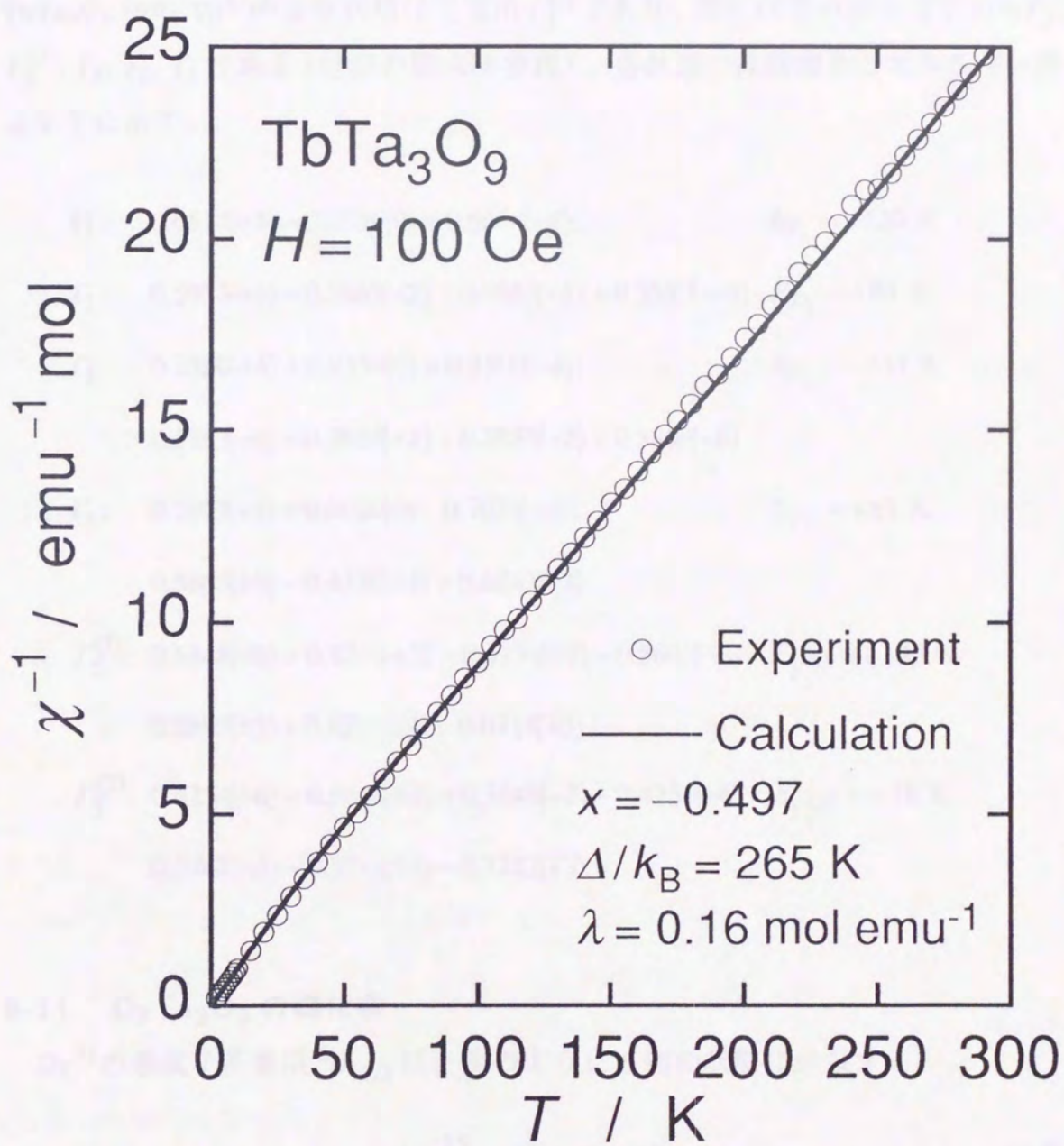


図6-11 TbTa_3O_9 の逆磁化率の温度依存性に対する最適フィット

研究で調べた RTa_3O_9 の中で、分子場定数 λ が正になるのは、この TbTa_3O_9 の場合のみである。しかし、その小さな値 $0.16 \text{ mol emu}^{-1}$ は誤差の範囲内であるかもしれない。得られた x の値が負であることは、第二隣接配位子の影響が、この場合には A_4^0 の符号を反転させるには至らなかったことを示している。 TbTa_3O_9 中の Tb^{3+} の基底状態は三重項 $\Gamma_5^{(1)}$ であり、励起状態の順序は下から Γ_3 , $\Gamma_5^{(2)}$, Γ_4 , Γ_2 , Γ_1 である (付録の図 A-4 参照)。各状態の波動関数とエネルギー準位を下に示す。

$$\Gamma_1: 0.6614|+4\rangle - 0.3536|0\rangle + 0.6614|-4\rangle; \quad E_{\Gamma_1} = +120 \text{ K}$$

$$\Gamma_2: 0.3953|+6\rangle - 0.5863|+2\rangle - 0.5863|-2\rangle + 0.3953|-6\rangle; \quad E_{\Gamma_2} = +94 \text{ K}$$

$$\Gamma_3: 0.2500|+4\rangle + 0.9354|0\rangle + 0.2500|-4\rangle; \quad E_{\Gamma_3} = -137 \text{ K}$$

$$0.5863|+6\rangle + 0.3953|+2\rangle + 0.3953|-2\rangle + 0.5863|-6\rangle$$

$$\Gamma_4: 0.7071|+4\rangle + 0.0000|0\rangle - 0.7071|-4\rangle; \quad E_{\Gamma_4} = +88 \text{ K}$$

$$0.5863|\pm 5\rangle - 0.4330|\pm 1\rangle + 0.6847|\mp 3\rangle$$

$$\Gamma_5^{(1)}: 0.5648|+6\rangle + 0.4254|+2\rangle - 0.4254|-2\rangle - 0.5648|-6\rangle; \quad E_{\Gamma_5^{(1)}} = -145 \text{ K}$$

$$0.5695|\pm 5\rangle + 0.8214|\pm 1\rangle + 0.0318|\mp 3\rangle$$

$$\Gamma_5^{(2)}: 0.4254|+6\rangle - 0.5648|+2\rangle + 0.5648|-2\rangle - 0.4254|-6\rangle; \quad E_{\Gamma_5^{(2)}} = +78 \text{ K}$$

$$0.5762|\pm 5\rangle - 0.3712|\pm 1\rangle - 0.7282|\mp 3\rangle$$

6-11 DyTa_3O_9 の磁化率

Dy^{3+} の基底 J 多重項 ${}^6H_{15/2}$ は、次のように 5 個の状態に分裂する。

$$J = \frac{15}{2} \rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8 \quad (6-9)$$

最適 x の値は各領域内で、次のように変化する。

$$\text{I}\downarrow, \leftarrow\text{II}, \leftarrow\text{III}, \text{IV}\rightarrow, \text{V}\downarrow, \text{VI}\rightarrow, \text{VII}\rightarrow, \text{VIII}\rightarrow, \text{IX}\downarrow, \leftarrow\text{X}, \leftarrow\text{XI}$$

選択すべき最良の x として、3 個の候補が得られた。 x の値が負となる領域 I と V での計算結果は、実験値を全く再現しない。領域 IX で得られたパラメータ $x=+0.700$, $\Delta/k_B=721$ K および $\lambda=-0.082$ mol emu⁻¹ は、図 6-12 に示すように実験結果を良く再現している。正の x は、第二隣接配位子が A_4^0 の符号の反転を引き起こしたことを示している。DyTa₃O₉ 中の Dy³⁺ の基底状態は四重項 $\Gamma_8^{(1)}$ であり、その上には Γ_6 , $\Gamma_8^{(2)}$, Γ_7 , $\Gamma_8^{(3)}$ がこの順で続く (付録の図 A-5 参照)。得られた波動関数とエネルギー準位は下の通りである。

$$\Gamma_6: 0.5818|\pm 15/2\rangle + 0.3307|\pm 7/2\rangle + 0.7181|\mp 1/2\rangle + 0.1909|\mp 9/2\rangle; \quad E_{\Gamma_6} = -353 \text{ K}$$

$$\Gamma_7: 0.6333|\pm 13/2\rangle + 0.5818|\pm 5/2\rangle - 0.4507|\mp 3/2\rangle - 0.2394|\mp 11/2\rangle; \quad E_{\Gamma_7} = +204 \text{ K}$$

$$\Gamma_8^{(1)}: 0.8092|\pm 15/2\rangle - 0.3270|\pm 7/2\rangle - 0.4743|\mp 1/2\rangle - 0.1156|\mp 9/2\rangle; \quad E_{\Gamma_8^{(1)}} = -405 \text{ K}$$

$$0.0284|\pm 13/2\rangle - 0.6445|\pm 5/2\rangle - 0.7620|\mp 3/2\rangle - 0.0568|\mp 11/2\rangle$$

$$\Gamma_8^{(2)}: 0.0733|\pm 15/2\rangle + 0.7463|\pm 7/2\rangle - 0.2391|\mp 1/2\rangle - 0.6169|\mp 9/2\rangle; \quad E_{\Gamma_8^{(2)}} = +164 \text{ K}$$

$$0.7726|\pm 13/2\rangle - 0.4614|\pm 5/2\rangle + 0.4075|\mp 3/2\rangle + 0.1553|\mp 11/2\rangle$$

$$\Gamma_8^{(3)}: 0.0367|\pm 15/2\rangle + 0.4762|\pm 7/2\rangle - 0.4497|\mp 1/2\rangle + 0.7547|\mp 9/2\rangle; \quad E_{\Gamma_8^{(3)}} = +315 \text{ K}$$

$$0.0347|\pm 13/2\rangle + 0.1822|\pm 5/2\rangle - 0.2241|\mp 3/2\rangle + 0.9567|\mp 11/2\rangle$$

6-12 HoTa₃O₉ の磁化率

Ho³⁺ の基底 J 多重項 5I_8 は、次のように 7 個の状態に分裂する。

$$J=8 \rightarrow \Gamma_1 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5 \quad (6-10)$$

最適 x の変化は次の通りである。

$$\leftarrow \text{I}, \leftarrow \text{II}, \leftarrow \text{III}, \text{IV} \rightarrow, \leftarrow \text{V}, \text{VI} \downarrow, \text{VII} \downarrow, \leftarrow \text{VIII}, \leftarrow \text{IX}, \leftarrow \text{X},$$

$$\leftarrow \text{XI}, \leftarrow \text{XII}, \text{XIII} \downarrow, \leftarrow \text{XIV}, \text{XV} \downarrow, \leftarrow \text{XVI}, \leftarrow \text{XVII}, \leftarrow \text{XVIII}, \leftarrow \text{XIX}$$

領域 VI, VII, XIII および XV で得られた結果を用いた計算結果は、50 K 以上で

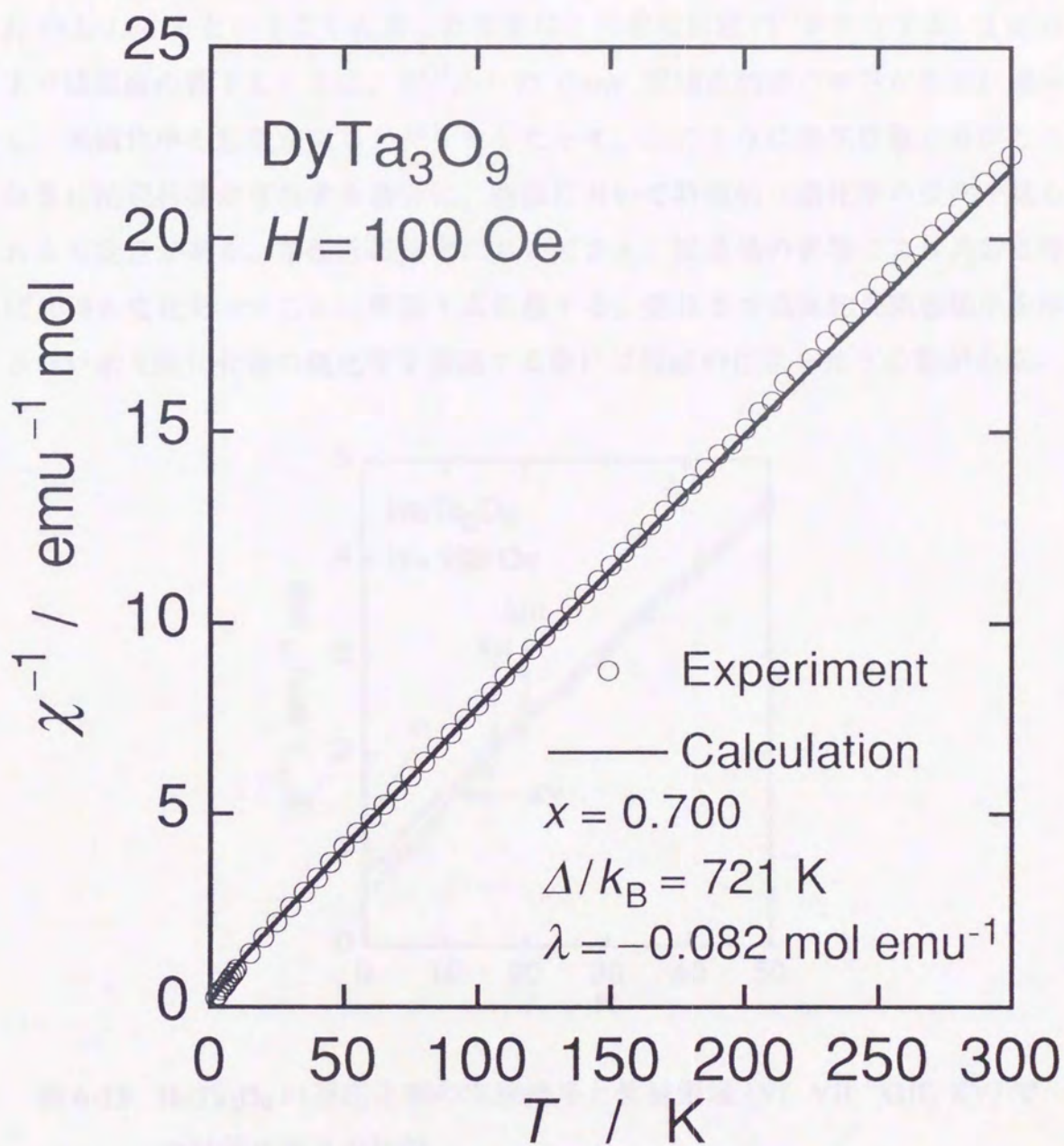


図6-12 DyTa₃O₉の逆磁化率の温度依存性に対する最適フィット

は大きな差異を示さない。しかし、50 K 以下では図 6-13 に示すように振るまいが大きく異なってくる。とくに 20 K 以下に着目すると、実験値の変化を説明できるのは領域 XV の結果のみである。ここで、領域 VI での 2 K より低温側での急激な逆磁化率の立ち上がりに注目してみたい。領域 VI では基底状態 Γ_1 の上 1.66 K というごく近接した位置に、三重項状態 $\Gamma_5^{(1)}$ が存在する。2 K 以下では温度の低下とともに、 $\Gamma_5^{(1)}$ からの Curie 常磁性的項の寄与が急激に減少し、逆磁化率の急激な立ち上がりをもたらす。このように基底状態に近接した位置に励起状態が存在する場合に、低温において特徴的な磁化率の変化が見られる可能性がある。常磁性磁化率においてさえ、結晶場の影響により異常と呼ばれ得る変化を示すことは特筆するに値する。低温まで磁氣的長距離秩序を示さない希土類化合物の磁化率を議論する際には特段の注意を払う必要がある。

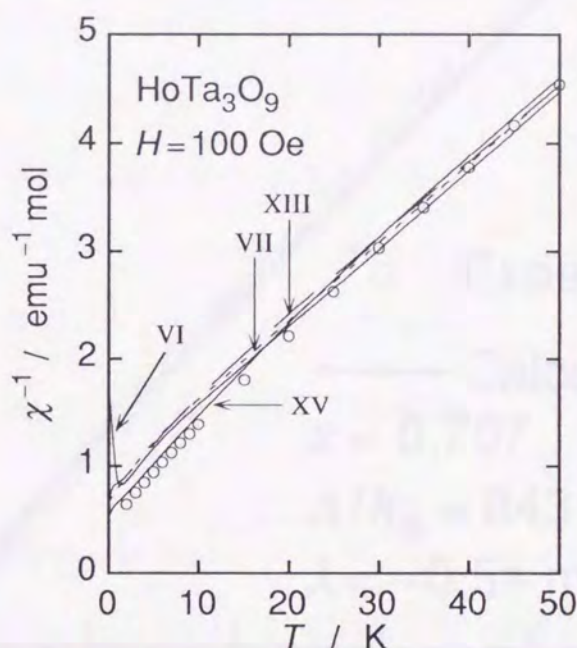


図 6-13 HoTa₃O₉ の逆磁化率の実験結果と候補領域 (VI, VII, XIII, XV) での計算結果との比較

図 6-14 に領域 XV で得られた最適フィットを示す。得られた値は、 $x=+0.707$, $\Delta/k_B=843$ K, $\lambda=-0.51$ mol emu⁻¹ である。 x の値が正であることは、 A_4^0 の符号の反転が起きていないことを示す。HoTa₃O₉ 中の Ho³⁺ の基底状態は三重項

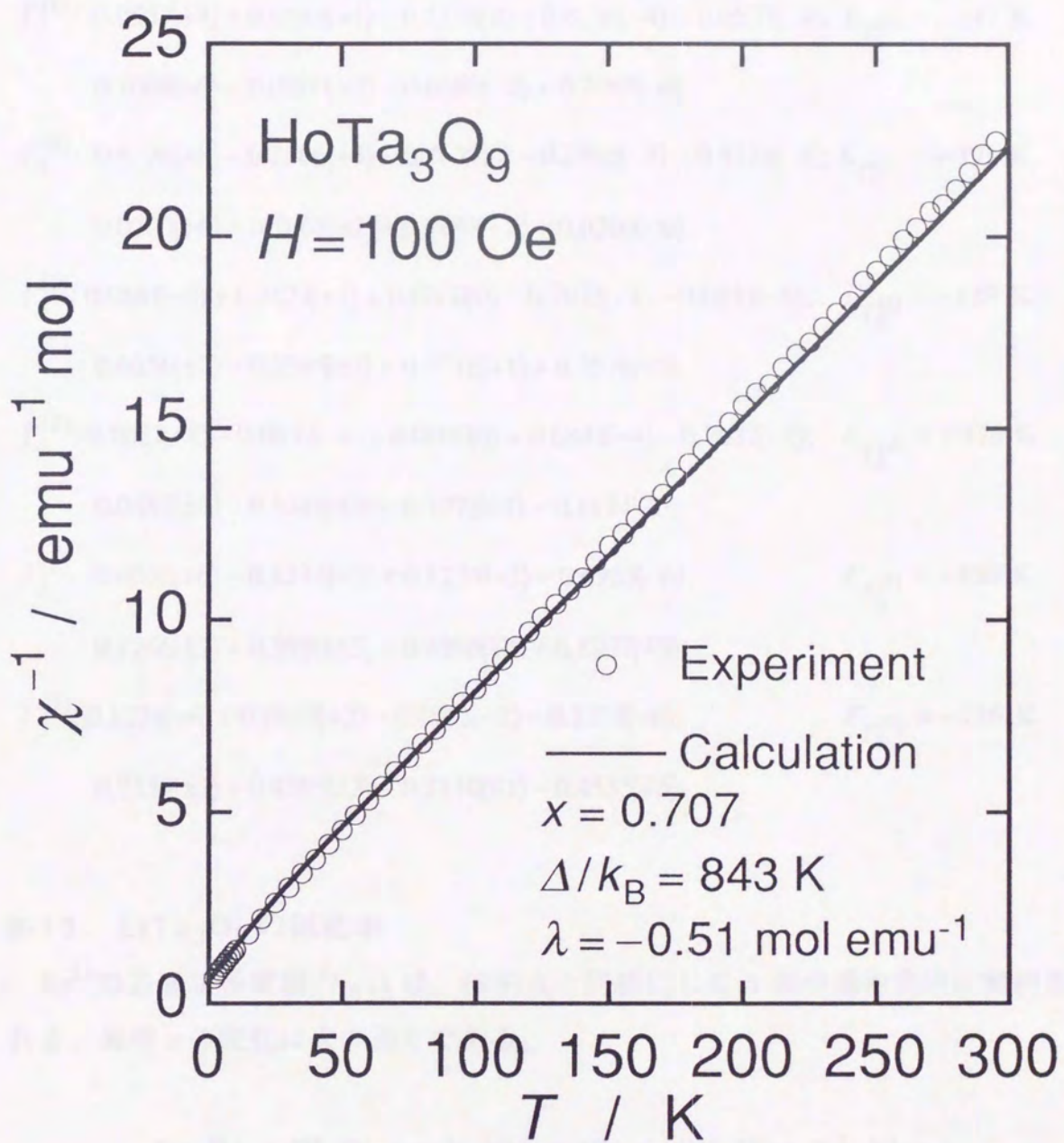


図6-14 HoTa_3O_9 の逆磁化率の温度依存性に対する最適フィット

$\Gamma_5^{(1)}$ であり、それより僅かに高い準位を $\Gamma_3^{(1)}$ が占め、以下 $\Gamma_5^{(2)}$, $\Gamma_4^{(1)}$, Γ_1 , $\Gamma_4^{(2)}$, $\Gamma_3^{(2)}$ と続く(付録の図A-6参照)。波動関数とエネルギー準位は下の通りである。

$$\Gamma_1: 0.4114|+8\rangle + 0.2700|+4\rangle + 0.7181|0\rangle + 0.2700|-4\rangle + 0.4114|-8\rangle; E_{\Gamma_1} = +414 \text{ K}$$

$$\Gamma_3^{(1)}: 0.0537|+8\rangle + 0.6036|+4\rangle - 0.5154|0\rangle + 0.6036|-4\rangle + 0.0537|-8\rangle; E_{\Gamma_3^{(1)}} = -347 \text{ K}$$

$$0.7068|+6\rangle - 0.0200|+2\rangle - 0.0200|-2\rangle + 0.7068|-6\rangle$$

$$\Gamma_3^{(2)}: 0.5726|+8\rangle - 0.2506|+4\rangle - 0.4677|0\rangle - 0.2506|-4\rangle + 0.5726|-8\rangle; E_{\Gamma_3^{(2)}} = +493 \text{ K}$$

$$0.0200|+6\rangle + 0.7068|+2\rangle + 0.7068|-2\rangle + 0.0200|-6\rangle$$

$$\Gamma_4^{(1)}: 0.0841|+8\rangle + 0.7021|+4\rangle + 0.0000|0\rangle - 0.7021|-4\rangle - 0.0841|-8\rangle; E_{\Gamma_4^{(1)}} = -139 \text{ K}$$

$$0.6656|\pm 7\rangle - 0.5395|\pm 3\rangle + 0.3716|\mp 1\rangle + 0.3576|\mp 5\rangle$$

$$\Gamma_4^{(2)}: 0.7021|+8\rangle - 0.0841|+4\rangle + 0.0000|0\rangle + 0.0841|-4\rangle - 0.7021|-8\rangle; E_{\Gamma_4^{(2)}} = +470 \text{ K}$$

$$0.0482|\pm 7\rangle - 0.5846|\pm 3\rangle - 0.7971|\mp 1\rangle - 0.1434|\mp 5\rangle$$

$$\Gamma_5^{(1)}: 0.6955|+6\rangle - 0.1274|+2\rangle + 0.1274|-2\rangle - 0.6955|-6\rangle; E_{\Gamma_5^{(1)}} = -350 \text{ K}$$

$$0.1266|\pm 7\rangle + 0.3950|\pm 3\rangle - 0.4266|\mp 1\rangle + 0.8037|\mp 5\rangle$$

$$\Gamma_5^{(2)}: 0.1274|+6\rangle + 0.6955|+2\rangle - 0.6955|-2\rangle - 0.1274|-6\rangle; E_{\Gamma_5^{(2)}} = -216 \text{ K}$$

$$0.7339|\pm 7\rangle + 0.4595|\pm 3\rangle - 0.2110|\mp 1\rangle - 0.4535|\mp 5\rangle$$

6-13 ErTa₃O₉ の磁化率

Er³⁺の基底 J 多重項 $4I_{15/2}$ は、(6-9)式と同様にして 5 個の規約表現に簡約される。最適 x の変化は次の通りである。

$$I \rightarrow, II \downarrow, \leftarrow III, IV \rightarrow, \leftarrow V, VI \downarrow, \leftarrow VII, \leftarrow VIII, IX \rightarrow, X \downarrow, XI \rightarrow$$

領域 II と X で得られる計算結果は、特に高温側において実験値から大きく外れる。一方領域 VI での結果は、図 6-15 に示すように実験値に良く合っている。ここでの最適パラメータは、 $x = +0.056$, $\Delta/k_B = 646 \text{ K}$, $\lambda = -0.23 \text{ mol emu}^{-1}$ である。 x の値が正であるので、 A_4^0 の符号の反転は起こっていない。しかしながら

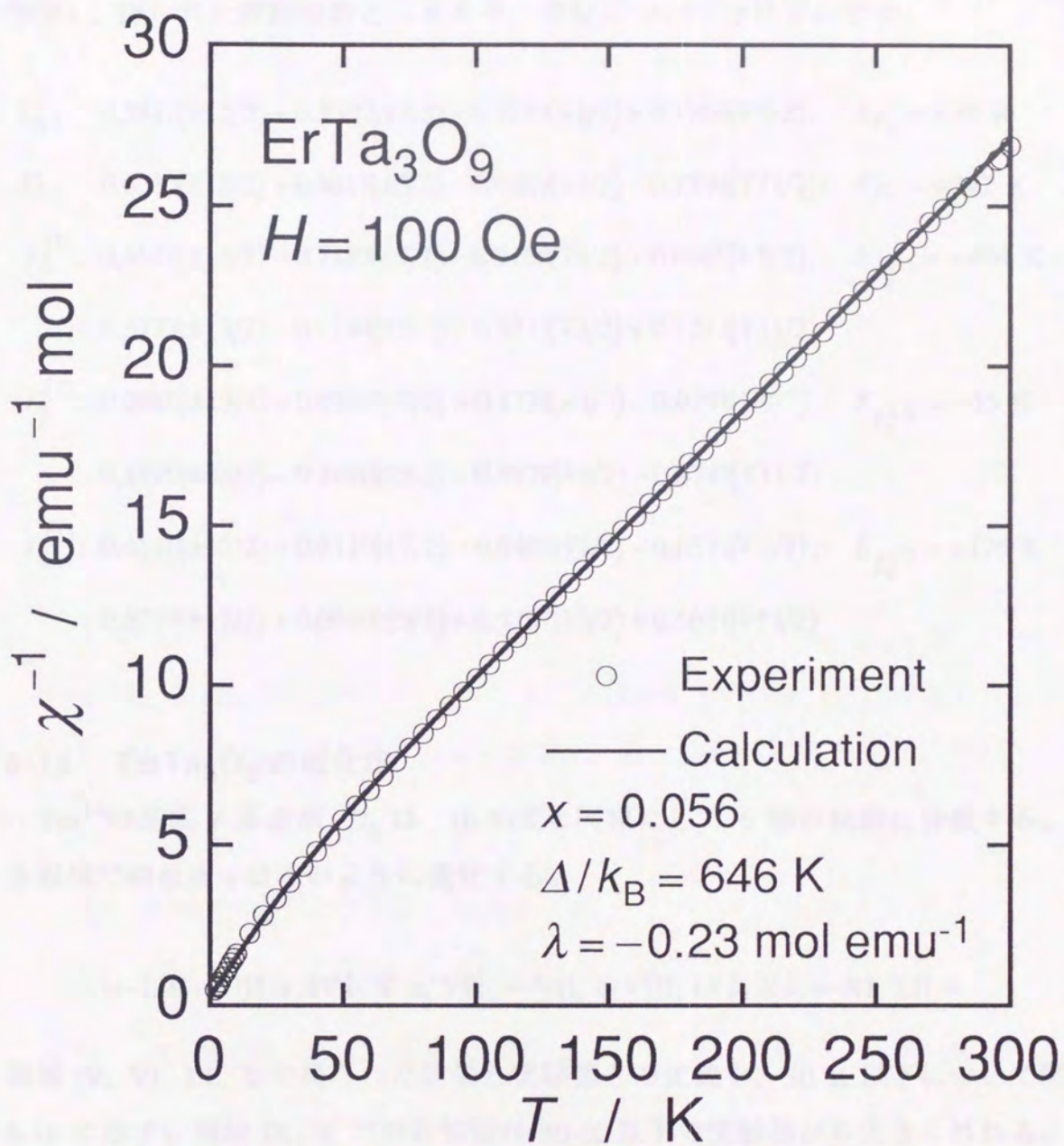


図6-15 ErTa₃O₉の逆磁化率の温度依存性に対する最適フィット

$x=+0.056$ という小さな値は、 A_4^0 の実効的な強さが、第二隣接配位子の影響により非常に弱められていることを明確に示している。結果として、 ErTa_3O_9 においては 6 次の結晶場が非常に強い役割を演じている。 ErTa_3O_9 中の Er^{3+} の基底状態は四重項 $\Gamma_8^{(1)}$ であり、 $\Gamma_8^{(2)}$, Γ_6 , $\Gamma_8^{(3)}$, Γ_7 がこの順序で続く (付録の図 A-5 参照)。得られた波動関数とエネルギー準位については以下に示す。

$$\begin{aligned} \Gamma_6: & 0.5818|\pm 15/2\rangle + 0.3307|\pm 7/2\rangle + 0.7181|\mp 1/2\rangle + 0.1909|\mp 9/2\rangle; & E_{\Gamma_6} = +25 \text{ K} \\ \Gamma_7: & 0.6333|\pm 13/2\rangle + 0.5818|\pm 5/2\rangle - 0.4507|\mp 3/2\rangle - 0.2394|\mp 11/2\rangle; & E_{\Gamma_7} = +342 \text{ K} \\ \Gamma_8^{(1)}: & 0.6628|\pm 15/2\rangle - 0.7183|\pm 7/2\rangle - 0.2108|\mp 1/2\rangle + 0.0169|\mp 9/2\rangle; & E_{\Gamma_8^{(1)}} = -304 \text{ K} \\ & 0.3777|\pm 13/2\rangle - 0.7284|\pm 5/2\rangle - 0.5271|\mp 3/2\rangle + 0.2212|\mp 11/2\rangle \\ \Gamma_8^{(2)}: & 0.0980|\pm 15/2\rangle + 0.0164|\pm 7/2\rangle + 0.1736|\mp 1/2\rangle - 0.9798|\mp 9/2\rangle; & E_{\Gamma_8^{(2)}} = -55 \text{ K} \\ & 0.4190|\pm 13/2\rangle - 0.3480|\pm 5/2\rangle + 0.4979|\mp 3/2\rangle - 0.6749|\mp 11/2\rangle \\ \Gamma_8^{(3)}: & 0.4610|\pm 15/2\rangle + 0.6119|\pm 7/2\rangle - 0.6402|\mp 1/2\rangle - 0.0571|\mp 9/2\rangle; & E_{\Gamma_8^{(3)}} = +176 \text{ K} \\ & 0.5298|\pm 13/2\rangle + 0.0990|\pm 5/2\rangle + 0.5207|\mp 3/2\rangle + 0.6621|\mp 11/2\rangle \end{aligned}$$

6-14 TmTa_3O_9 の磁化率

Tm^{3+} の基底 J 多重項 3H_6 は、(6-8)式と同様にして 6 個の状態に分裂する。各領域での最適 x は次のように変化する。

$$\leftarrow \text{I}, \text{II} \rightarrow, \text{III} \rightarrow, \text{IV} \downarrow, \text{V} \rightarrow, \text{VI} \downarrow, \leftarrow \text{VII}, \leftarrow \text{VIII}, \text{IX} \downarrow, \text{X} \downarrow, \leftarrow \text{XI}, \text{XII} \rightarrow$$

領域 IV, VI, IX, X で得られた結果と実験値との比較を、50 K 以下について図 6-16 に示す。領域 IX, X での計算値は 30 K 以下で実験値から大きく外れる。領域 VI での結果は 20 K 以下の振る舞いを再現できない。それらに対して、領域 IV の結果は低温まで良く実験値を再現している。全温度領域での最適フィットを、図 6-17 に示す。最適パラメータは $x=-0.545$, $\Delta/k_B=413 \text{ K}$ and $\lambda=-1.0 \text{ mol emu}^{-1}$ である。ここで、 x の値をより詳細に記述すると $x=-0.54499$ であり、領域 III と IV の境界の値 $x=-6/11=-0.54545$ とは異なることに注意されたい。

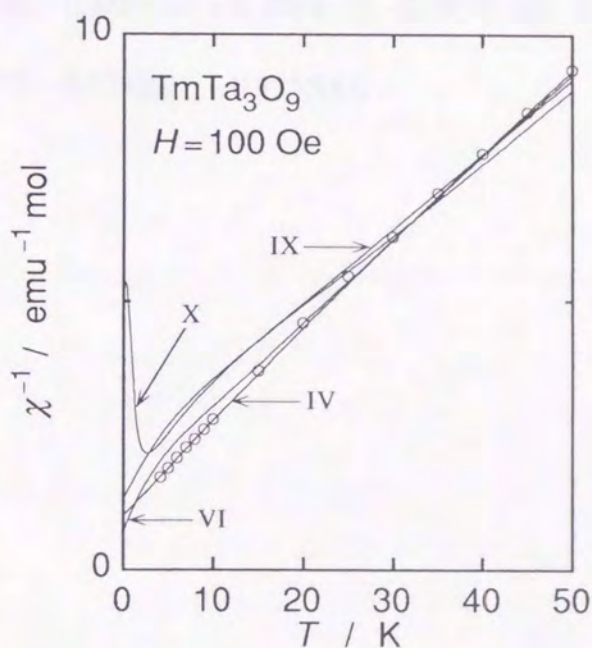


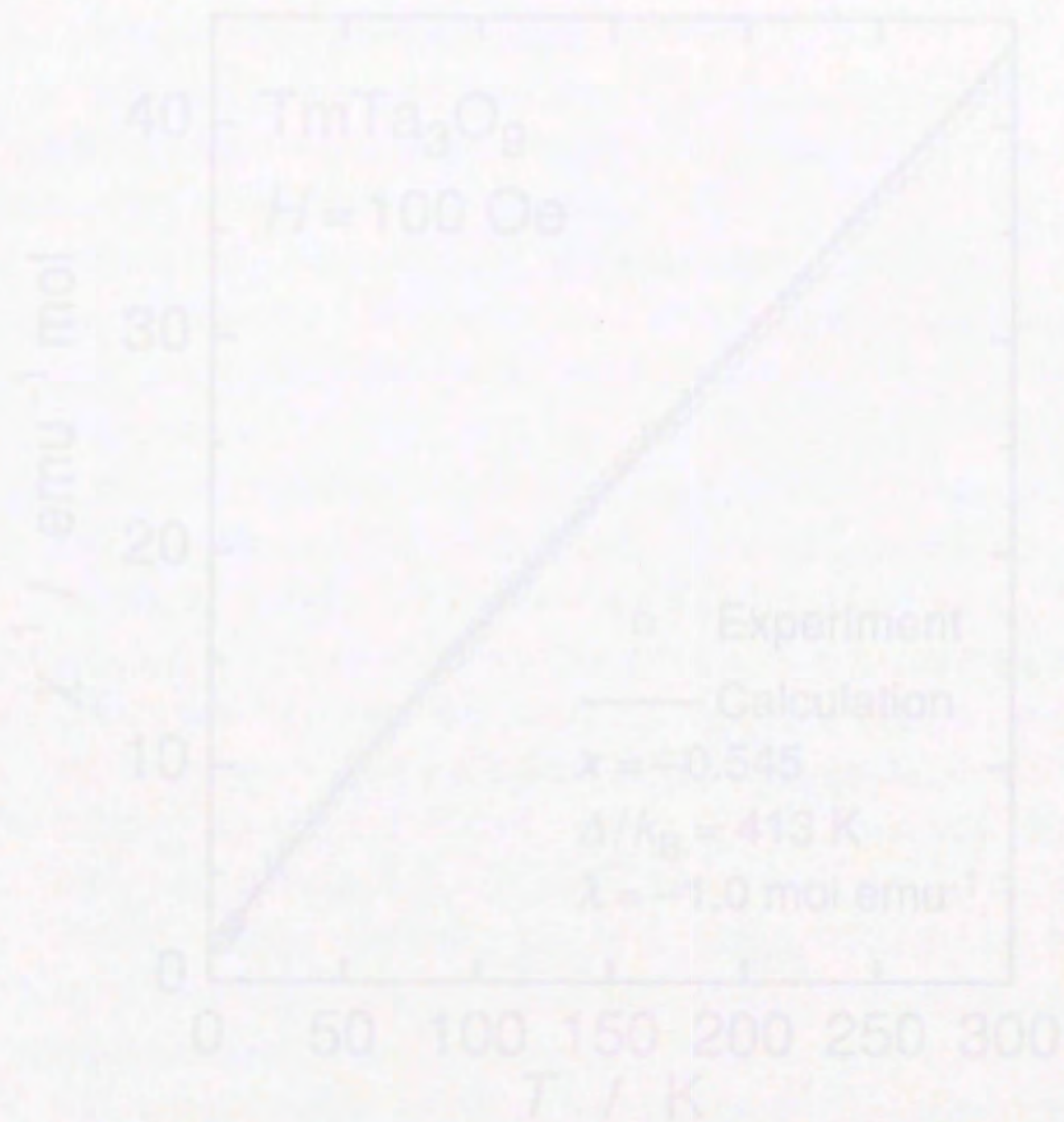
図 6-16 TmTa_3O_9 の逆磁化率の実験結果と候補領域 (IV, VI, IX, X) での計算結果との比較

x の符号は負であり、 A_4^0 の符号の反転は起こっていない。 TmTa_3O_9 中の Tm^{3+} の基底状態は三重項の $\Gamma_5^{(1)}$ であり、そのごく近接した準位に Γ_3 が存在し、以下 $\Gamma_5^{(2)}$, Γ_2 , Γ_4 , Γ_1 と続く (付録の図 A-4 参照)。波動関数とエネルギー準位は下の通りである。

$$\begin{aligned} \Gamma_1: & 0.6614|+4\rangle - 0.3536|0\rangle + 0.6614|-4\rangle; & E_{\Gamma_1} &= +196 \text{ K} \\ \Gamma_2: & 0.3953|+6\rangle - 0.5863|+2\rangle - 0.5863|-2\rangle + 0.3953|-6\rangle; & E_{\Gamma_2} &= +113.8 \text{ K} \\ \Gamma_3: & 0.2500|+4\rangle + 0.9354|0\rangle + 0.2500|-4\rangle; & E_{\Gamma_3} &= -216.7 \text{ K} \\ & 0.5863|+6\rangle + 0.3953|+2\rangle + 0.3953|-2\rangle + 0.5863|-6\rangle \\ \Gamma_4: & 0.7071|+4\rangle + 0.0000|0\rangle - 0.7071|-4\rangle; & E_{\Gamma_4} &= +144 \text{ K} \\ & 0.5863|\pm 5\rangle - 0.4330|\pm 1\rangle + 0.6847|\mp 3\rangle \\ \Gamma_5^{(1)}: & 0.5861|+6\rangle + 0.3956|+2\rangle - 0.3956|-2\rangle - 0.5861|-6\rangle; & E_{\Gamma_5^{(1)}} &= -216.8 \text{ K} \\ & 0.5389|\pm 5\rangle + 0.8395|\pm 1\rangle + 0.0695|\mp 3\rangle \end{aligned}$$

$$\Gamma_5^{(2)}: 0.3956|+6\rangle - 0.5861|+2\rangle + 0.5861|-2\rangle - 0.3956|-6\rangle; E_{\Gamma_5^{(2)}} = +113.6 \text{ K}$$

$$0.6049|\pm 5\rangle - 0.3282|\pm 1\rangle - 0.7255|\mp 3\rangle$$



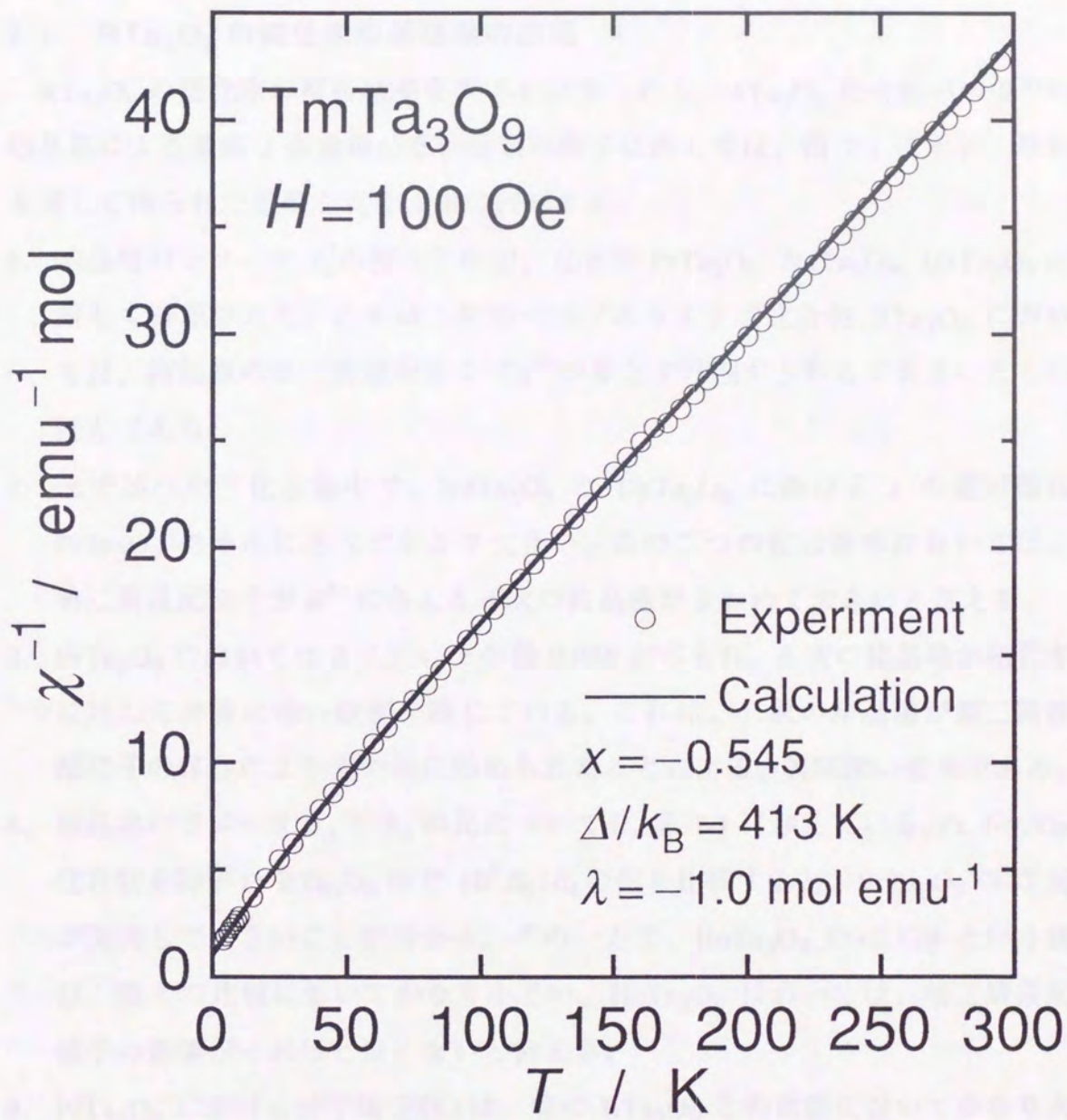


図6-17 TmTa_3O_9 の逆磁化率の温度依存性に対する最適フィット

第7章 結 論

本章では、7-1 節において RTa_3O_9 の磁化率の解析結果を総括し、7-2 節において本研究の結論を要約して述べる。

7-1 RTa_3O_9 の磁化率解析結果の総括

RTa_3O_9 の磁化率の解析結果を表 7-1 にまとめる。 RTa_3O_9 化合物中の R^{3+} の結晶場による基底 J 多重項の準位分裂の様子に関しては、図 7-1 に示す。解析を通して得られた重要な点を、次に列挙する。

1. 結晶場パラメータ A_4^0 の符号反転が、化合物 PrTa_3O_9 , NdTa_3O_9 , DyTa_3O_9 に対して確認された。これは、欠陥ペロブスカイト型化合物 RTa_3O_9 においては、高価数の第二隣接配位子 Ta^{5+} が果たす役割がきわめて大きいことの証左である。
2. 上で述べた三化合物中で、 NdTa_3O_9 と DyTa_3O_9 における x の絶対値は PrTa_3O_9 のそれに比べてかなり大きい。この二つの化合物中においては、第二隣接配位子が R^{3+} に与える 4 次の結晶場がきわめて大きいと言える。
3. ErTa_3O_9 においては 0 に近い x の値 0.056 が得られ、6 次の結晶場が磁化率に対して非常に強い役割を演じている。これは、4 次の結晶場が第二隣接配位子の存在により実効的に弱められたことによる、興味深い結果である。
4. 結晶場パラメータ B_6 と B_4 の比についても、表 7-1 に与えている。 Pr , Nd , Dy 化合物を除いた RTa_3O_9 中で $10^2 B_6/B_4$ の値を比較すると、 ErTa_3O_9 の +7.30 が突出して大きいことが分かる。その一方で、 HoTa_3O_9 の +0.179 という値は、他との比較においてかなり小さい。 HoTa_3O_9 においては、第二隣接配位子の影響がそれほど強くないと言える。
5. PrTa_3O_9 における分子場定数 λ は、他の RTa_3O_9 との比較においてかなり大きい。また、 TbTa_3O_9 における λ は唯一正の値をとっている。ただしその値は小さいために、誤差の範囲内である可能性もある。
6. 表 7-1 では、 B_4 と B_6 を結晶場パラメータの組に選択して示している。 RTa_3O_9 中におけるほとんどの R^{3+} に対して、 B_6 の値は、Purwins らの報告²⁸⁾によ

る金属間化合物 RAl_2 中における値の 2~6 倍となっている。例外として、 TbTa_3O_9 での B_6 値は、 TbAl_2 での値の 37 倍にも及んでいる。一方、 RTa_3O_9 における B_4 の値の RAl_2 における値に対する比は、 Pr^{3+} に対する 0.7 から、 Dy^{3+} に対する 33 まで大きく分散している。

7. 点電荷モデルは $A_4^0 a^5$ と $A_6^0 a^7$ の値それぞれが一定値であることを要請する (a は図 1-2 に与えた立方体の稜の長さ)。実際 Purwins ら²⁸⁾ は、 RAl_2 に対してほぼ一定の値を与えた。本研究の RTa_3O_9 においては、 $A_6^0 a^7$ が比較的近い値となるのに対して、 $A_4^0 a^5$ は化合物により、符号も含めて大きく変化する。ここで、 A_4^0 と A_6^0 は Freeman ら^{21,22)} による $\langle r^4 \rangle$ と $\langle r^6 \rangle$ の報告値を使用して計算した。また、実際には多少歪んでいる擬似的立方副格子と同じ体積を持つ立方体を仮定して、 a の値を算出した。
8. 単純な点電荷モデルから計算される $(A_6^0/A_4^0)a^2$ の値は -3.28 である。実験および解析から得られた全ての値は、この値と大きく異なっている。この事実は、欠陥ペロブスカイト型結晶構造においては、 R^{3+} に対する第二隣接配位子 Ta イオンが、+5 という大きな価数を持つという特徴を反映している。

7-2 結論

欠陥ペロブスカイト型結晶構造をとる化合物群 RTa_3O_9 のうち、 $\text{R}=\text{La-Nd, Sm-Tm}$ の化合物について単相の試料を合成することができた。これらの化合物に対して系統的な磁化率の測定をおこない、全ての化合物は 2 K 以上で磁氣的長距離秩序を持たない常磁性状態にあることを確認した。常磁性磁化率の温度依存性に対して、立方対称の結晶場理論に基づいた詳細な解析をおこなった。その際に、最適フィットを得るための有効なひとつの手法として、(1) LLW の x パラメータを領域に区分すること、(2) 最初に逆磁化率の傾きに対してのフィットをおこなうことを提案した。解析結果は測定温度範囲 2-300 K においてかなり良く実験値を再現し、上の手法が有効であることを示した。本研究の解析結果から結論される RTa_3O_9 各化合物中における R^{3+} の基底状態は、以下の通りである； Ce^{3+} : Γ_8 , Pr^{3+} : Γ_3 , Nd^{3+} : Γ_6 , Tb^{3+} : Γ_5 , Dy^{3+} : Γ_8 , Ho^{3+} : Γ_5 , Er^{3+} : Γ_8 ,

Tm³⁺: Γ_5 。RTa₃O₉ 化合物中の R³⁺が受ける、4次および6次の結晶場を規定するパラメータを求めた。結晶場により分裂した状態の波動関数を示し、エネルギー準位分裂については図式化してまとめた。RTa₃O₉ の常磁性磁化率において、高い価数を持つ第二隣接配位子 Ta⁵⁺が果たす役割が極めて重要であることを見出した。

表 7-1 RTa₃O₉ に関する結晶場解析により得られた結果。エネルギーに関連する諸量は全て熱エネルギーに換算し、温度単位 [K] で示している。

Compound	CeTa ₃ O ₉	PrTa ₃ O ₉	NdTa ₃ O ₉	TbTa ₃ O ₉	DyTa ₃ O ₉	HoTa ₃ O ₉	ErTa ₃ O ₉	TmTa ₃ O ₉
Ground state	Γ_8	Γ_3	Γ_6	Γ_5	Γ_8	Γ_5	Γ_8	Γ_5
x	-1.000	+0.482	-0.760	-0.497	+0.700	+0.707	+0.056	-0.545
W [K]	+74.3	-4.36	+14.9	+1.69	-1.82	+1.60	-1.16	+2.58
Δ [K]	446	275	1057	265	721	843	646	413
λ [mol emu ⁻¹]	-5.4	-52	-0.58	+0.16	-0.082	-0.51	-0.23	-1.0
B_4 [10 ⁻³ K]	-1240	-35.1	-189	-14.0	-21.3	+18.9	-1.08	-23.5
B_6 [10 ⁻⁵ K]		-179	+142	+11.3	-3.94	+3.39	-7.87	+15.5
$10^2 B_6/B_4$		+5.12	-0.752	-0.803	+0.186	+0.179	+7.30	-0.663
$A_4^0 a^5$ [10 ⁵ K Å]	-5.83	+1.68	+25.8	-7.65	+25.9	-44.4	-2.07	-13.1
$A_6^0 a^7$ [10 ⁵ K Å]		-10.3	-15.7	-85.6	-36.3	-27.8	-44.9	-36.1
$\frac{A_6^0}{A_4^0} a^2$		-6.11	-0.607	+11.2	-1.40	+0.626	+21.7	+2.76

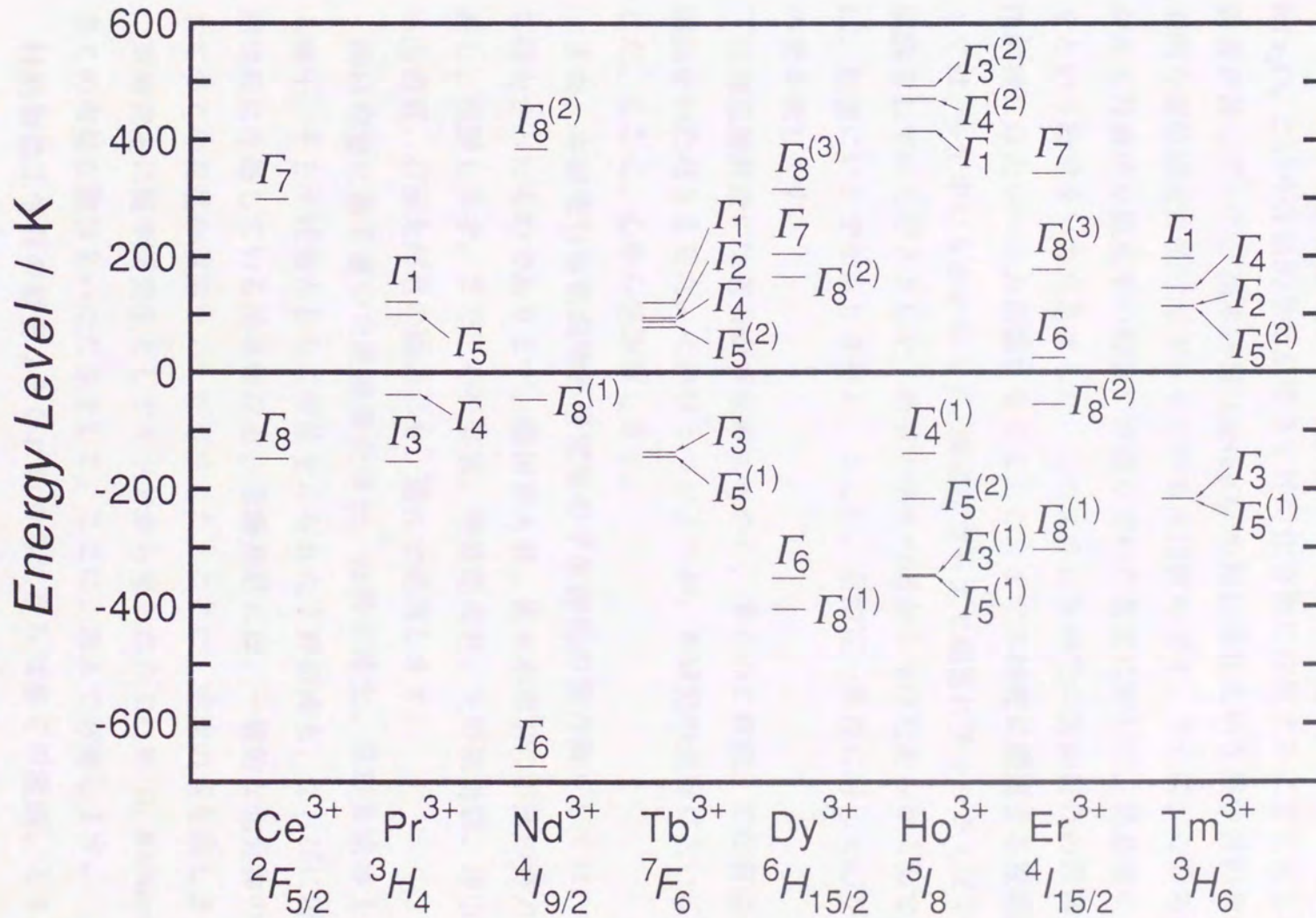


図7-1 RTa_3O_9 化合物における R^{3+} の基底 J 多重項の立方対称結晶場によるエネルギー準位分裂図。各状態の多重度は次の通りである— Γ_1, Γ_2 : 1重; $\Gamma_3, \Gamma_6, \Gamma_7$: 2重; Γ_4, Γ_5 : 3重; Γ_8 : 4重。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、永田正一教授の深い洞察によって RNb_3O_9 , RTa_3O_9 という特徴的な結晶構造を持つ化合物に注目するに至りました。当初著者が持っていた、基本物質 LaNb_3O_9 の超伝導化という狭い目的視野を、基本的な磁性研究に広げて下さったのも永田教授です。さらに、これらの化合物が示す特徴的な磁化率の解釈に戸惑っていた著者に対して、結晶場による説明をという助言をいただきました。このように本研究の方向付けの段階から、永田教授にはたいへんお世話になりました。また本研究に関連する投稿論文に関しては、多忙中にもかかわらず、細部に至るまで綿密にチェックしていただき、議論もしていただきました。著者が学生の頃から受けたあらゆる面でのご教示は、枚挙にいとまがありません。ここに、永田正一教授に対して心からの感謝の意を表します。

近澤進助教授には著者が学生のころから、多くのご教授、また有益な助言・議論をいただきました。そのひとつひとつが、本研究の遂行に大いに役立ちました。ここに、心から感謝致します。

また、本研究は極低温物性研究室の学生諸氏の協力無くしては、到底遂行し得なかったものであります。森田秀人君、佐々木聡君の不断の努力に敬意を表し、感謝します。また、小松崇君、曾我部武君、上野拓也君、神山直彦君、本山潤君、石藤太郎君の協力にも、謹んで感謝します。

同研究室に籍を置いた尾藤輝夫博士、白根崇博士、萩野貴継博士、木嶋倫人博士、そして社会人として学位をとられた下野功博士、ならびに現在博士後期課程に在籍している松本信洋君、遠藤亮君には、一般的な化合物の物性に関して多くの有益な議論をいただきました。ここに、感謝の意を表します。

同研究室に留学研究生としてインドから来られた Dr. P. D. Kichambare にも多くの有益な助言をいただきました。ここに、謹んで感謝します。

材料物性工学科の教官ならびに職員各位からは多くの激励、ときには暖かい叱咤をいただきました。ここに、謹んで感謝の意を表します。

著者は室蘭工業大学にて修士課程を修了した後、約 4 年間株式会社東芝で

勤務致しました。東芝とくに那須電子管工場の皆様には、社会人として、また技術者として必要な知識や姿勢を授けていただきました。また退社時には多分なご迷惑をお掛けしたのにもかかわらず、暖かく送り出していただきました。心からの感謝を申し上げます。

最後に現職へと転職する際に、最後には著者の意思を尊重していただいた母幸子に、永年のご恩も含めて感謝致します。また、妻佳子と息子凌吾にはいつも心の支えとなってもらいました。ここに、深く感謝します。

本研究の一部は、平成 8 年度室蘭工業大学学内特別経費により遂行されました。

平成 12 年 4 月

戎 修二

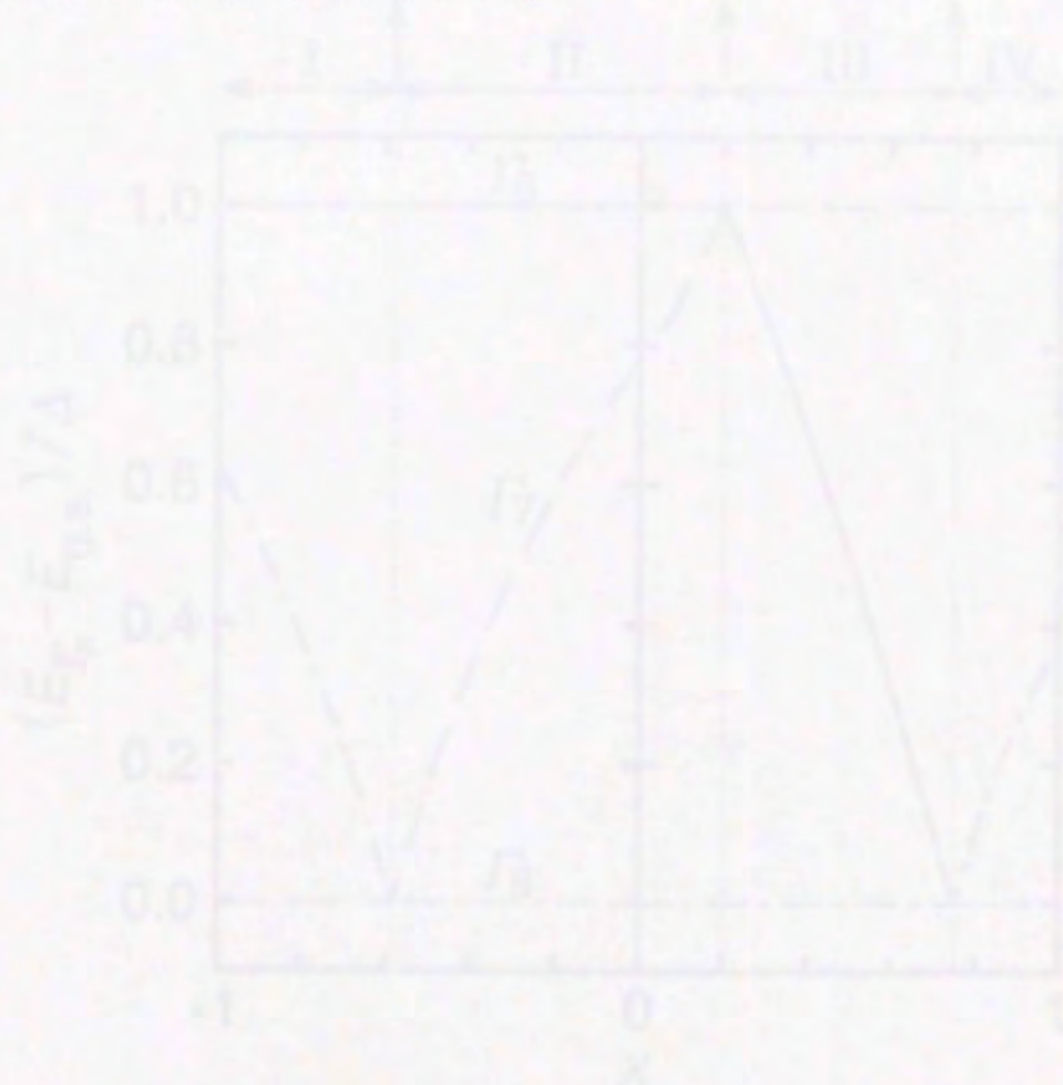
参考文献

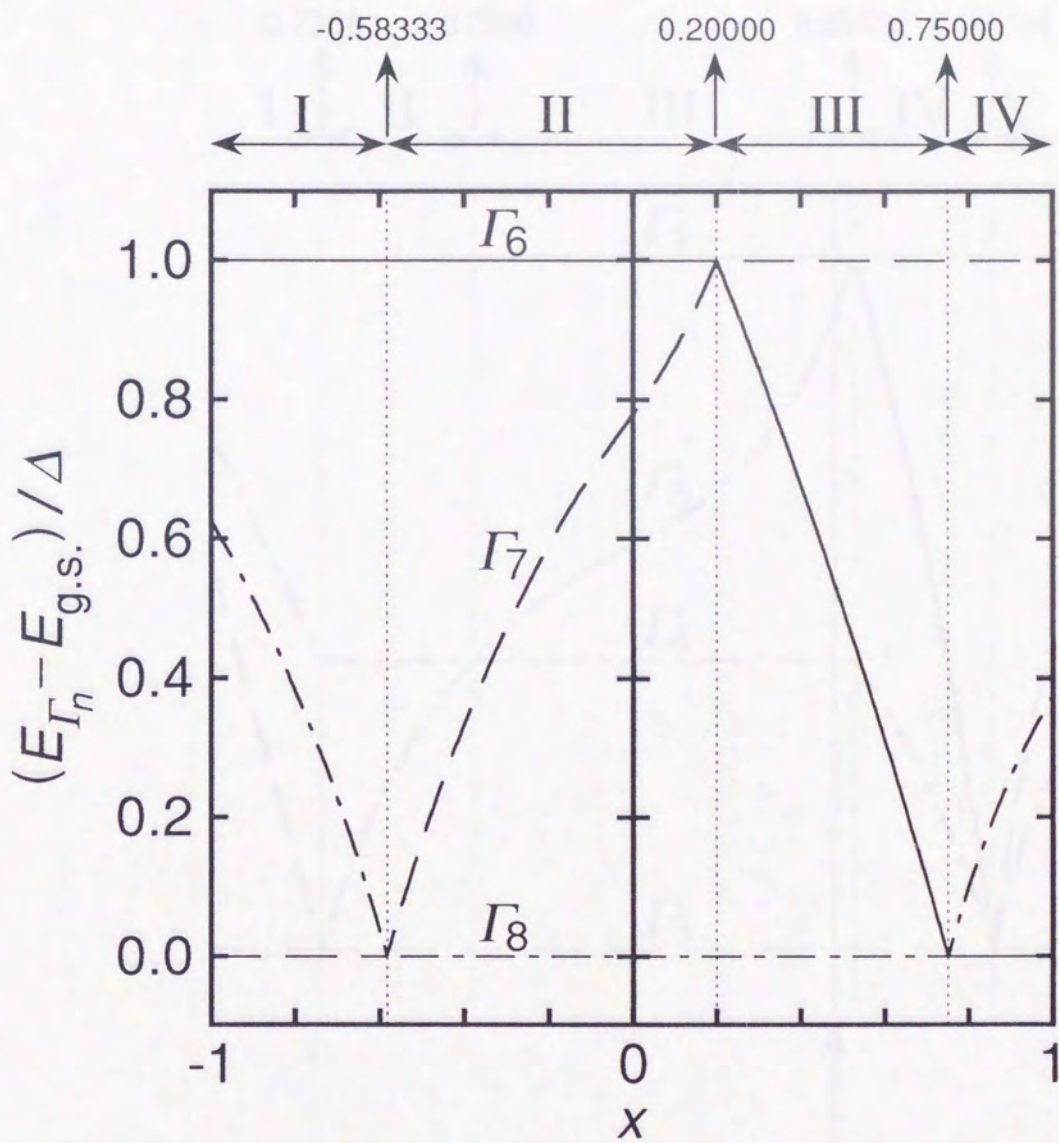
- 1) K. Masuno, J. Phys. Soc. Jpn. **19** (1964) 323.
- 2) P. N. Iyer and A. J. Smith, Acta Cryst. **23** (1967) 740.
- 3) C. Keller and K. H. Walter, J. Inorg. Nucl. Chem. **27** (1965) 1247.
- 4) H. P. Rooksby, E. A. D. White and S. A. Langston, J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 447.
- 5) V. M. Romashov, N. I. Timofeeva and L. N. Burobina, Inorg. Mater. **6** (1970) 448.
- 6) V. P. Sirotinkin, A. A. Evdokimov and Kh. G. Tadzhi-Aglav, Russ. J. Inorg. Chem. **29** (1984) 829.
- 7) M. U. Cohen, Rev. Sci. Instr. **6** (1935) 68.
- 8) M. U. Cohen, Rev. Sci. Instr. **7** (1936) 155.
- 9) B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction, 2nd. Ed.*, Addison-Wesley, Inc., 1978; カリテイ (訳: 松村源太郎), 新版 X線回折要論, アグネ, 1980, p.332.
- 10) E. König, in: K. -H. Hellwege and A. M. Hellwege (Eds.), *Landolt-Börnstein New Series, Group II, Vol. 8*, Springer-Verlag, Berlin, 1976, p. 27.
- 11) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility*, Oxford Univ. Press, 1932, p. 225.
- 12) H. A. Kramers, Proc. Amsterdam Acad., **33** (1930) 959.
- 13) T. Hahn (Ed.), *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. A*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983, p. 420.
- 14) B. Bleaney and K. W. H. Stevens, Rep. Prog. Phys. **16** (1953) 108.
- 15) K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 1381.
- 16) G. Racah, Phys. Rev. **62** (1942) 438.
- 17) M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1957; ローズ, (山内恭彦, 森田正人 訳), 角運動量の基礎理論, みすず書房, 1971, p. 31, p. 83.
- 18) K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. **A65** (1952) 209.

- 19) M. T. Hutchings, in: F. Seitz and D. Turnbull (Eds.), *Solid State Physics*, Vol. 16, Academic Press, New York, 1964, p. 227.
- 20) H. J. Stapleton, C. D. Jefferies and D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1455.
- 21) A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127** (1962) 2058.
- 22) A. J. Freeman and J. P. Desclaux, *J. Magn. Magn. Mater.* **12** (1979) 11.
- 23) H. Bethe, *Ann. Physik* **3** (1929) 133.
- 24) Y. -L. Wang and B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2607.
- 25) T. Murao and T. Matsubara, *Prog. Theor. Phys.* **18** (1957) 215.
- 26) O. Moze, in: K. H. J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 11, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 497.
- 27) W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *J. Phys. Chem.* **49** (1968) 4424.
- 28) H. -G. Purwins and A. Leson, *Adv. Phys.* **39** (1990) 309.
- 29) S. Takayanagi, Y. Ônuki and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 2384.
- 30) A. Frank, *Phys. Rev.* **39** (1932) 119.
- 31) W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *J. Phys. Chem.* **49** (1968) 4412.
- 32) T. Inui, Y. Tanabe and Y. Onodera, *Group Theory and Its Applications in Physics*, Springer, Berlin, 2nd. Ed., 1996, p. 147.
- 33) W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *J. Phys. Chem.* **49** (1968) 4450.
- 34) 安達健五, *化合物磁性 局在電子系*, 裳華房, 1996, p. 103.

付録 A

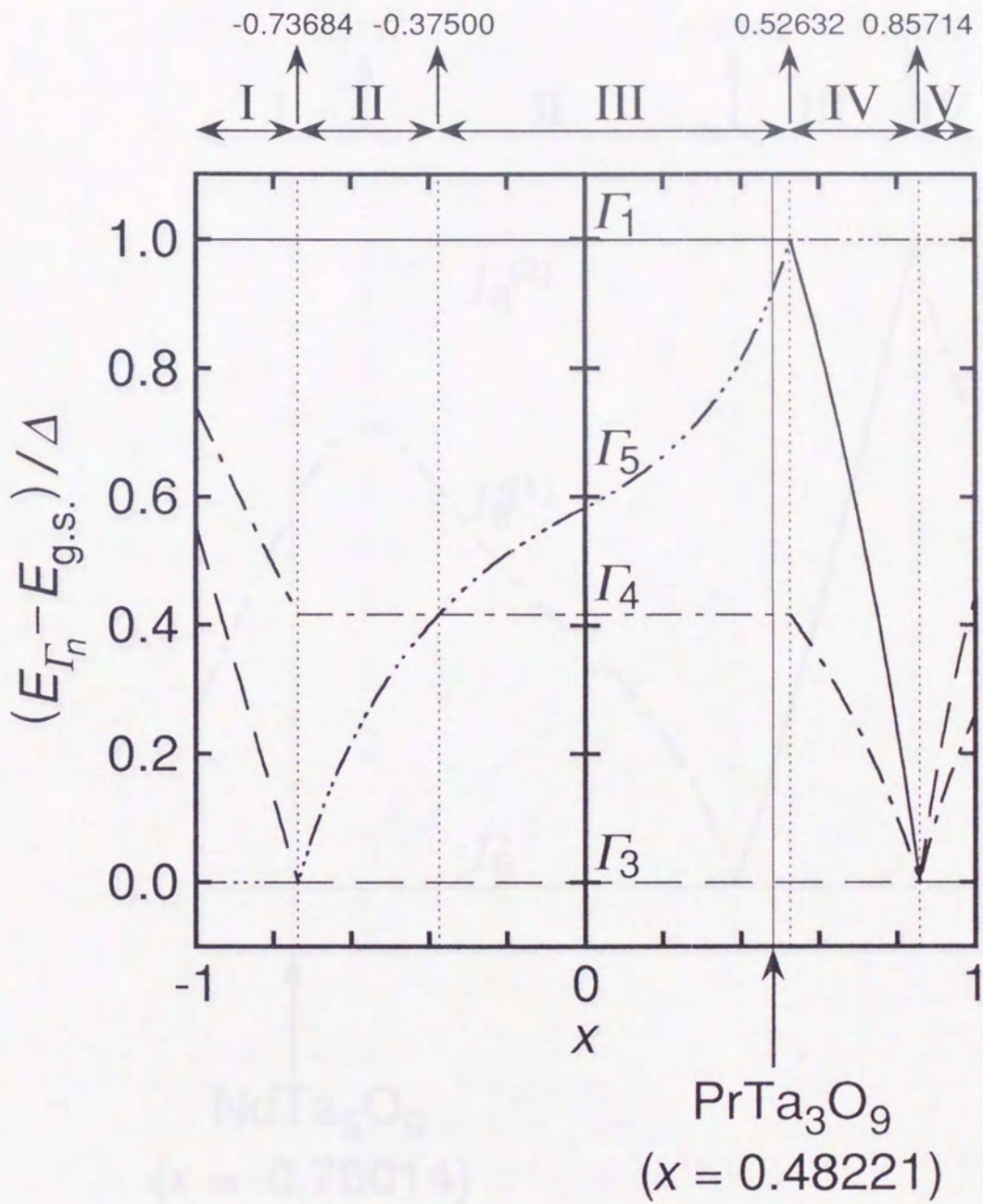
立方対称結晶場中における R^{3+} イオンの基底 J 多重項の準位分裂図を、設定した領域とともに図 A-1~A-6 に示す。領域の境界を示す LLW の x パラメータは全て、小数点以下第 5 位までを示す。各図には、本研究で得られた RTa_3O_9 に関する x の位置と値も示している。



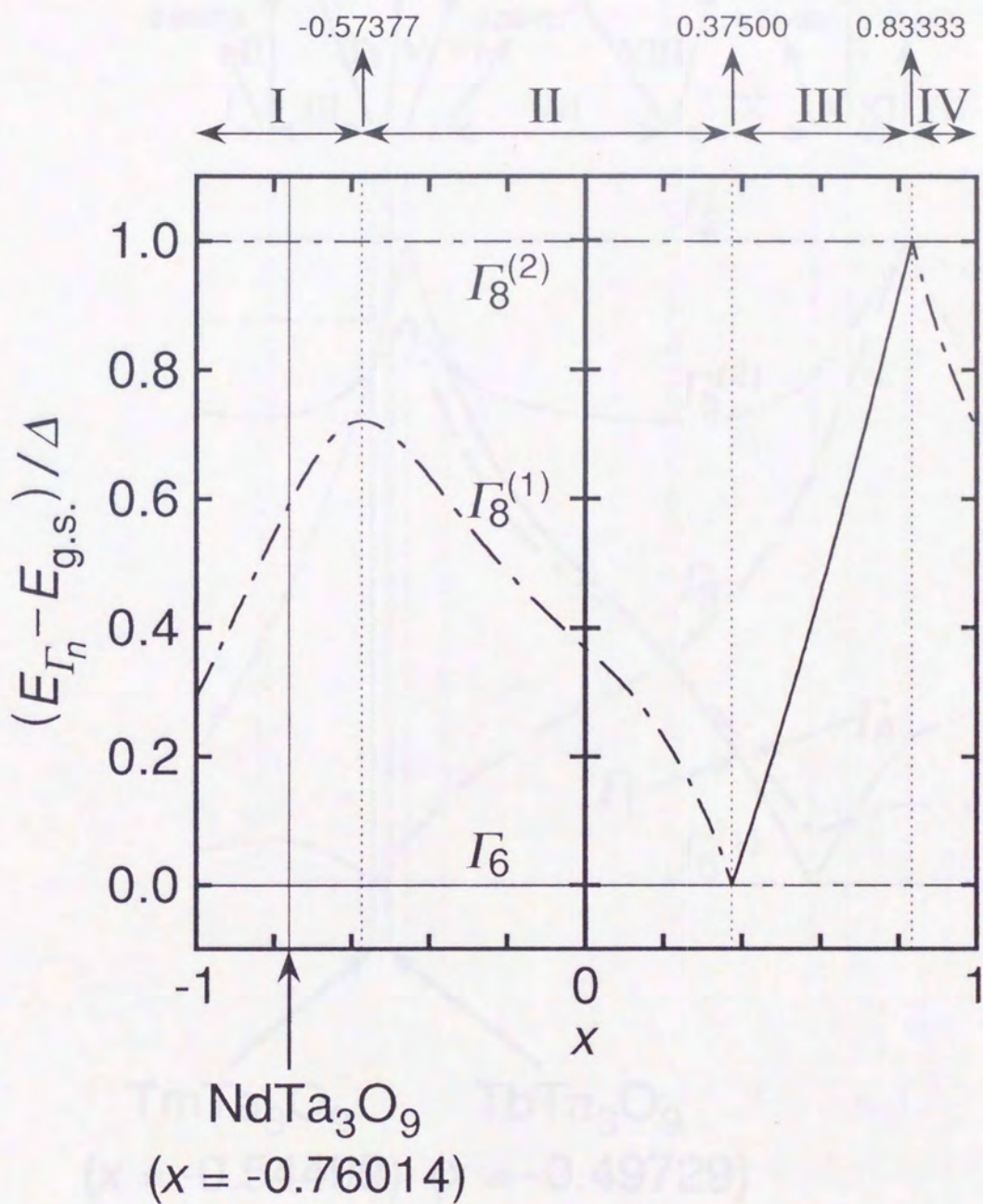


PrTa_2O_9
 $(x = 0.48221)$

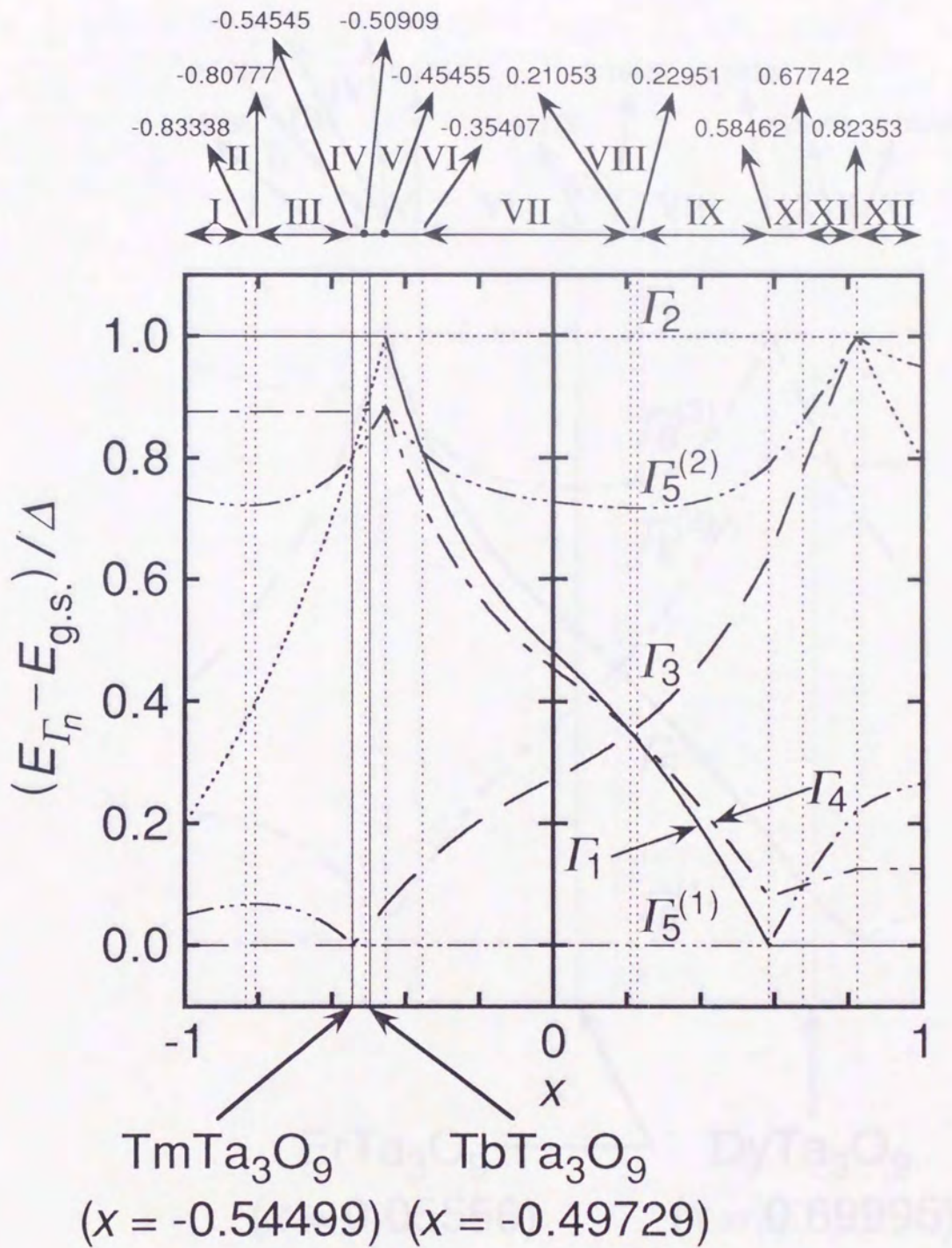
図A-1 $J = 7/2$ (Yb^{3+}) の準位分裂図



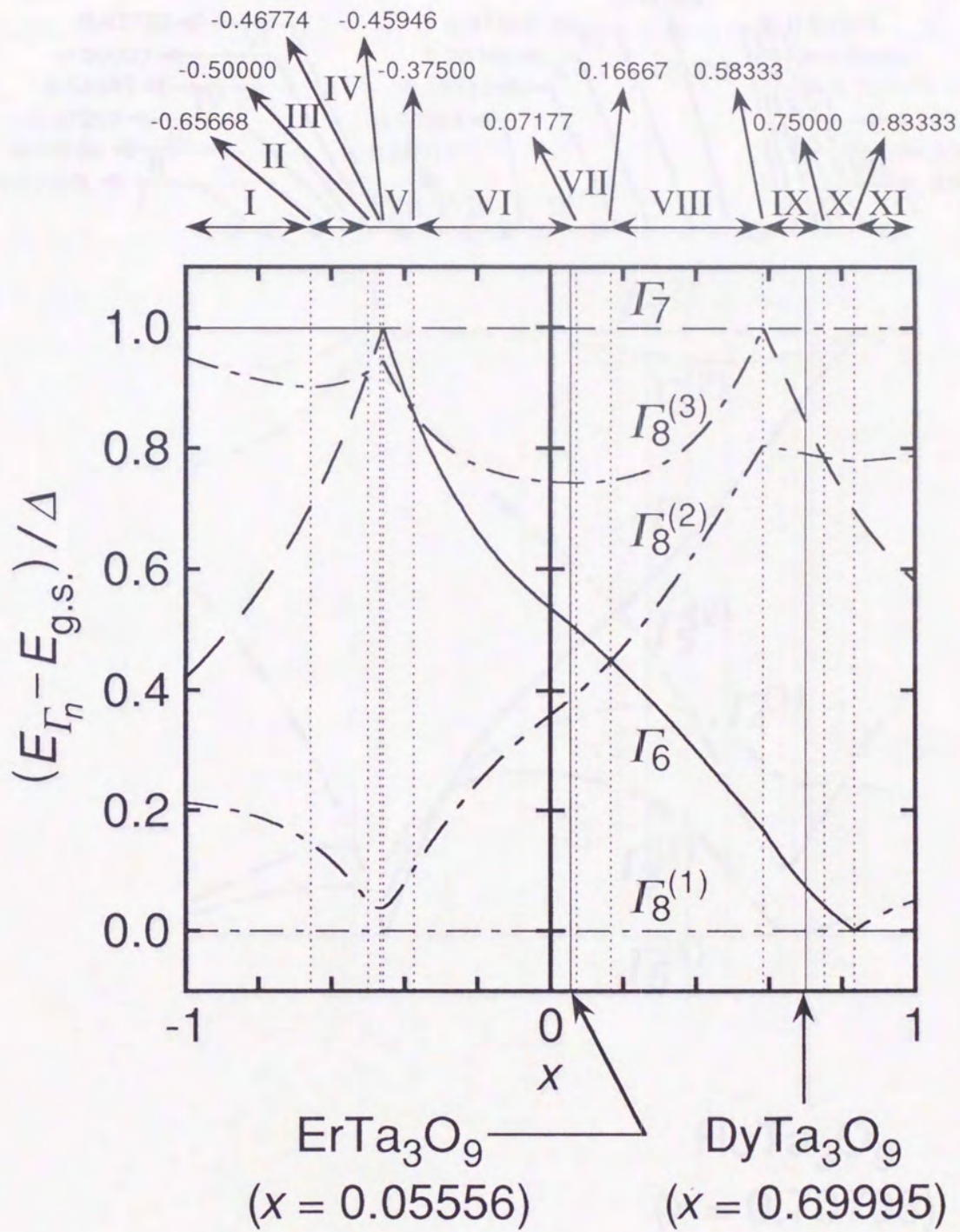
図A-2 $J = 4$ (Pr^{3+} , Pm^{3+}) の準位分裂図



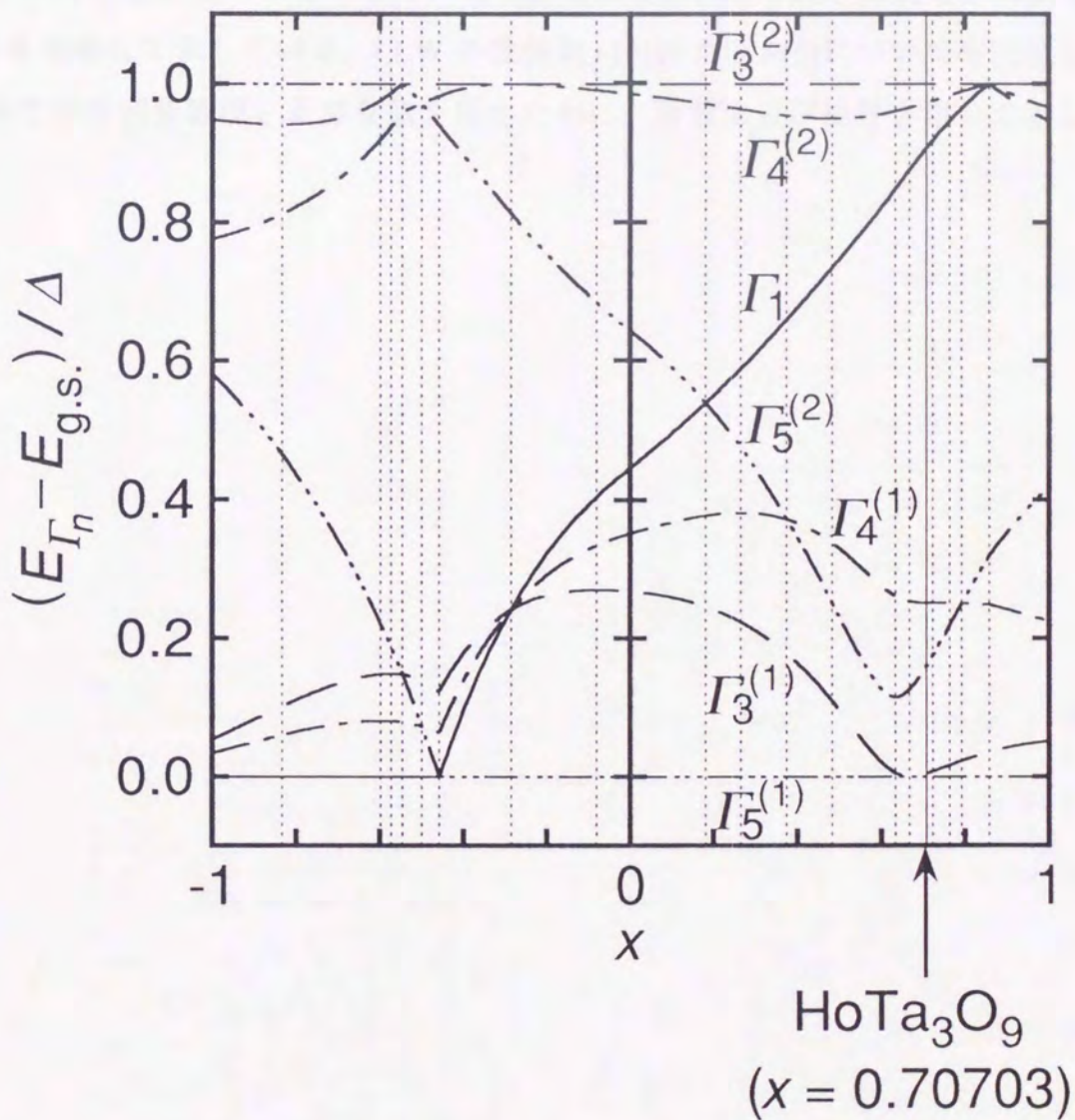
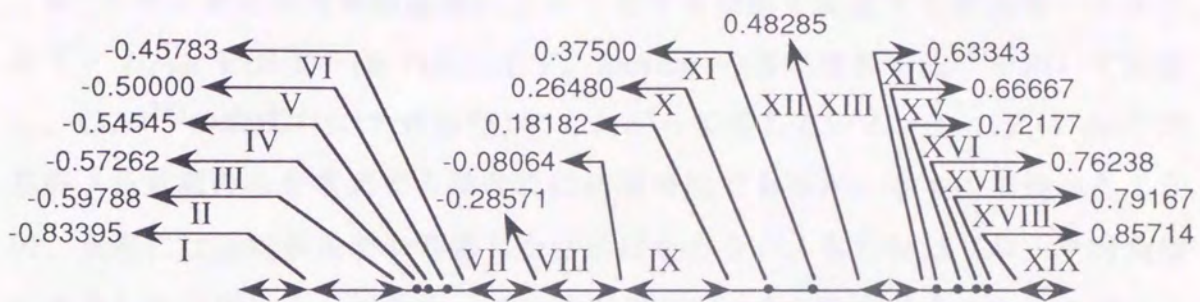
図A-3 $J = 9/2$ (Nd^{3+}) の準位分裂図



図A-4 $J=6$ (Tb^{3+} , Tm^{3+}) の準位分裂図



図A-5 $J = 15/2$ (Dy^{3+} , Er^{3+}) の準位分裂図



図A-6 $J = 8$ (Ho^{3+}) の準位分裂図

付録 B

R^{3+} イオンが立方対称結晶場によって受ける摂動を記述する結晶場ハミルトニアン H_{CEF} を(B-1)~(B-7)式に示す。Stevens の等価演算子法¹⁸⁾を用いて計算し、LLW¹⁵⁾の表式((5-17)式参照)にしたがって示している。(B-1)式は Sm^{3+} の基底 J 多重項のみを考慮する場合には適用可能であるが、本文中で述べたように、実際には励起多重項を考慮しなければならない。各行列はブロック対角型に変換した状態で示しており、基底波動関数 $|J, M\rangle$ の順序は式の上の文中に、 J を省略して示している。LLW の数係数 $F(4)$ および $F(6)$ についても記載した。全ての行列要素は、正確な値を示すために、分数および根号を用いて示した。

B-1 $\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+} (J=5/2)$

基底波動関数の順序は、 $\left|+\frac{5}{2}\right\rangle, \left|-\frac{3}{2}\right\rangle, \left|-\frac{5}{2}\right\rangle, \left|+\frac{3}{2}\right\rangle, \left|+\frac{1}{2}\right\rangle, \left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ である。 $F(4) = 60$ を使用した。

$$H_{\text{CEF}} = W_x \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{5} & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \sqrt{5} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{5} & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{B-1})$$

93

B-2 $\text{Pr}^{3+}, \text{Pm}^{3+} (J=4)$

基底波動関数の順序は、 $|+4\rangle, |0\rangle, |-4\rangle, |+3\rangle, |-1\rangle, |-3\rangle, |+1\rangle, |+2\rangle, |-2\rangle$ である。 $F(4) = 60, F(6) = 1260$ を使用した。

$$H_{\text{CEF}} = W_x \left[\begin{pmatrix} 14 & \sqrt{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{70} & 18 & \sqrt{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{70} & 14 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -21 & 5\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{7} & 9 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -21 & 5\sqrt{7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{7} & 9 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -11 & 15 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 15 & -11 \end{pmatrix} + (1-|x|) \begin{pmatrix} 4 & -6\sqrt{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -6\sqrt{70} & -20 & -6\sqrt{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -6\sqrt{70} & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -17 & 3\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{7} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -17 & 3\sqrt{7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{7} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 22 & 42 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 42 & 22 \end{pmatrix} \right] \quad (\text{B-2})$$

B-3 Nd³⁺ (J=9/2)

基底波動関数の順序は、 $|+\frac{9}{2}\rangle, |+\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{7}{2}\rangle, |-\frac{9}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}\rangle, |+\frac{7}{2}\rangle, |+\frac{5}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}\rangle, |-\frac{5}{2}\rangle, |+\frac{3}{2}\rangle$ である。F(4)=60, F(6)=2520を使用した。

$$H_{\text{CEF}} = W \begin{matrix} x \\ \left(\begin{array}{cccccccccc} 126/5 & 3\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3\sqrt{14} & 126/5 & 5\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5\sqrt{14} & -154/5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 126/5 & 3\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{14} & 126/5 & 5\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{14} & -154/5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -119/5 & 5\sqrt{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{21} & 21/5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -119/5 & 5\sqrt{21} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{21} & 21/5 \end{array} \right) \end{matrix}$$

94

$$+(1-|x|) \left(\begin{array}{cccccccccc} 6 & -15\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -15\sqrt{14} & -16 & -3\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3\sqrt{14} & -22 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & -15\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -15\sqrt{14} & -16 & -3\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{14} & -22 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 20 & 8\sqrt{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8\sqrt{21} & 12 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 20 & 8\sqrt{21} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8\sqrt{21} & 12 \end{array} \right) \quad (\text{B-3})$$

B-4 Tb³⁺, Tm³⁺ (J=6)

基底波動関数の順序は、|+6>, |+2>, |-2>, |-6>, |+5>, |+1>, |-3>, |-5>, |-1>, |+3>, |+4>, |0>, |-4>である。F(4) = 60, F(6) = 7560を使用した。

$$H_{\text{CEF}} = W \begin{pmatrix} x \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 99 & 3\sqrt{55} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3\sqrt{55} & 11 & 70 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 70 & 11 & 3\sqrt{55} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3\sqrt{55} & 99 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -66 & 5\sqrt{66} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{66} & 64 & 21\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 21\sqrt{10} & -54 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -66 & 5\sqrt{66} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{66} & 64 & 21\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 21\sqrt{10} & -54 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -96 & 15\sqrt{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 15\sqrt{14} & 84 & 15\sqrt{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 15\sqrt{14} & 84 & 15\sqrt{14} & -96 \end{pmatrix}$$

$$+(1-|x|) \begin{pmatrix} 22 & -14\sqrt{55} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -14\sqrt{55} & 22 & 84 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 84 & 22 & -14\sqrt{55} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -14\sqrt{55} & 22 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -55 & -21\sqrt{66}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -21\sqrt{66}/2 & -20 & 35\sqrt{10}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 35\sqrt{10}/2 & 43 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -55 & -21\sqrt{66}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -21\sqrt{66}/2 & -20 & 35\sqrt{10}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 35\sqrt{10}/2 & 43 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & -4\sqrt{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4\sqrt{14} & -40 & -4\sqrt{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4\sqrt{14} & 8 & 8 \end{pmatrix}$$

(B-4)

B-7 $\text{Yb}^{3+} (J=7/2)$

基底波動関数の順序は、 $\left|+\frac{7}{2}\right\rangle, \left|-\frac{1}{2}\right\rangle, \left|-\frac{7}{2}\right\rangle, \left|+\frac{1}{2}\right\rangle, \left|+\frac{5}{2}\right\rangle, \left|-\frac{3}{2}\right\rangle, \left|-\frac{5}{2}\right\rangle, \left|+\frac{3}{2}\right\rangle$ である。 $F(4)=60, F(6)=1260$ を使用した。

$$H_{\text{CEF}} = W \left[x \begin{pmatrix} 7 & \sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{35} & 9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 7 & \sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{35} & 9 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -13 & 5\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{3} & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -13 & 5\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} + (1-x) \begin{pmatrix} 1 & -3\sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3\sqrt{35} & -5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -3\sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3\sqrt{35} & -5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -5 & 21\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 21\sqrt{3} & 9 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -5 & 21\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 21\sqrt{3} & 9 \end{pmatrix} \right]$$

(B-7)

付録 C

RTa_3O_9 における立方対称結晶場による摂動を受けた磁化率 χ_{CEF} を (C-1) ~ (C-8) 式に示す。ここで分子場定数 λ の寄与は含めていない。式中において多項式で表されている部分は、エネルギー準位の低い状態に関連する項から順に示した。指数関数のべきの分子は、結晶場による準位分裂の無い状態から測った各状態のエネルギー準位 (温度単位) に -1 を乗じたものである。ここに挙げた式をそのまま使用して数値計算すると、エネルギー準位の低い状態に関連する項の計算においてオーバーフローする可能性が高い。したがって実際の数値計算に際しては、示した分数式を $\exp(-E_{\text{g.s.}}/T)$ で約分して使用するべきである ($E_{\text{g.s.}}$ は結晶場によって準位分裂した後の基底状態のエネルギー準位)。すなわち指数関数のべきの分子には、基底状態の準位から測った各状態の準位に -1 を乗じたものを代入すればよい。

C-1 CeTa₃O₉

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{4 \exp\left(\frac{148.7}{T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{297.4}{T}\right)} \times \left\{ \frac{1}{T} \left[7.222 \exp\left(\frac{148.7}{T}\right) + 1.389 \exp\left(-\frac{297.4}{T}\right) \right] \right. \\ \left. + 2 \frac{6.000}{446.1} \left[0.7407 \exp\left(\frac{148.7}{T}\right) - 0.7407 \exp\left(-\frac{297.4}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{C-1})$$

C-2 PrTa₃O₉

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{2 \exp\left(\frac{153.0}{T}\right) + 3 \exp\left(\frac{38.49}{T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{99.87}{T}\right) + \exp\left(-\frac{121.8}{T}\right)} \times \left\{ \frac{1}{T} \left[0.5000 \exp\left(\frac{38.49}{T}\right) + 12.50 \exp\left(-\frac{99.87}{T}\right) \right] \right. \\ \left. + 2 \frac{62.99}{274.8} \left[0.4246 \exp\left(\frac{153.0}{T}\right) - 0.06382 \exp\left(\frac{38.49}{T}\right) - 0.1794 \exp\left(-\frac{99.87}{T}\right) - 0.1814 \exp\left(-\frac{121.8}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{C-2})$$

C-3 NdTa₃O₉

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{2 \exp\left(\frac{673.2}{T}\right) + 4 \exp\left(\frac{47.24}{T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{383.9}{T}\right)} \times \left\{ \frac{1}{T} \left[6.722 \exp\left(\frac{673.2}{T}\right) + 12.04 \exp\left(\frac{47.24}{T}\right) + 21.61 \exp\left(-\frac{383.9}{T}\right) \right] \right. \\ \left. + 2 \frac{70.89}{1057} \left[0.2319 \exp\left(\frac{673.2}{T}\right) + 0.1600 \exp\left(\frac{47.24}{T}\right) - 0.3919 \exp\left(-\frac{383.9}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{C-3})$$

C-4 TbTa₃O₉

$$\begin{aligned}
\chi_{\text{CEF}} = & \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{3 \exp\left(\frac{145.2}{T}\right) + 2 \exp\left(\frac{136.7}{T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{77.51}{T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{87.57}{T}\right) + \exp\left(-\frac{94.16}{T}\right) + \exp\left(-\frac{119.6}{T}\right)} \\
& \times \left\{ \frac{1}{T} \left[10.52 \exp\left(\frac{145.2}{T}\right) + 0.08558 \exp\left(-\frac{77.51}{T}\right) + 0.5000 \exp\left(-\frac{87.57}{T}\right) \right] \right. \\
& + 2 \frac{156.5}{264.8} \left[4.394 \exp\left(\frac{145.2}{T}\right) - 4.271 \exp\left(\frac{136.7}{T}\right) + 4.836 \exp\left(-\frac{77.51}{T}\right) \right. \\
& \left. \left. - 3.064 \exp\left(-\frac{87.57}{T}\right) - 1.155 \exp\left(-\frac{94.16}{T}\right) - 0.7392 \exp\left(-\frac{119.6}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{C-4})
\end{aligned}$$

101

C-5 DyTa₃O₉

$$\begin{aligned}
\chi_{\text{CEF}} = & \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{4 \exp\left(\frac{405.2}{T}\right) + 2 \exp\left(\frac{352.8}{T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{164.5}{T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{203.6}{T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{315.3}{T}\right)} \\
& \times \left\{ \frac{1}{T} \left[52.32 \exp\left(\frac{405.2}{T}\right) + 12.50 \exp\left(\frac{352.8}{T}\right) + 32.62 \exp\left(-\frac{164.5}{T}\right) + 16.06 \exp\left(-\frac{203.6}{T}\right) + 57.30 \exp\left(-\frac{315.3}{T}\right) \right] \right. \\
& \left. + 2 \frac{395.7}{720.5} \left[0.8432 \exp\left(\frac{405.2}{T}\right) - 0.7914 \exp\left(\frac{352.8}{T}\right) + 1.069 \exp\left(-\frac{164.5}{T}\right) - 0.7693 \exp\left(-\frac{203.6}{T}\right) - 0.3516 \exp\left(-\frac{315.3}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{C-5})
\end{aligned}$$

C-6 HoTa₃O₉

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{3 \exp\left(\frac{350.4}{T}\right) + 2 \exp\left(\frac{346.8}{T}\right) + 3 \exp\left(\frac{216.2}{T}\right) + 3 \exp\left(\frac{138.9}{T}\right) + \exp\left(-\frac{414.3}{T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{470.0}{T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{492.9}{T}\right)}$$

$$\times \left\{ \frac{1}{T} \left[16.03 \exp\left(\frac{350.4}{T}\right) + 22.19 \exp\left(\frac{216.2}{T}\right) + 20.44 \exp\left(\frac{138.9}{T}\right) + 0.1841 \exp\left(-\frac{470.0}{T}\right) \right] \right.$$

$$+ 2 \frac{526.0}{843.3} \left[15.44 \exp\left(\frac{350.4}{T}\right) - 15.10 \exp\left(\frac{346.8}{T}\right) + 0.3237 \exp\left(\frac{216.2}{T}\right) - 0.6173 \exp\left(\frac{138.9}{T}\right) \right.$$

$$\left. \left. + 0.5543 \exp\left(-\frac{414.3}{T}\right) + 2.4683 \exp\left(-\frac{470.0}{T}\right) - 3.067 \exp\left(-\frac{470.0}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{C-6})$$

102

C-7 ErTa₃O₉

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{4 \exp\left(\frac{304.3}{T}\right) + 4 \exp\left(\frac{55.07}{T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{24.77}{T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{175.9}{T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{342.1}{T}\right)}$$

$$\times \left\{ \frac{1}{T} \left[56.48 \exp\left(\frac{304.3}{T}\right) + 40.44 \exp\left(\frac{55.07}{T}\right) + 12.50 \exp\left(-\frac{24.77}{T}\right) + 16.29 \exp\left(-\frac{175.9}{T}\right) + 16.06 \exp\left(-\frac{342.1}{T}\right) \right] \right.$$

$$+ 2 \frac{559.5}{646.4} \left[0.1166 \exp\left(\frac{304.3}{T}\right) + 0.08433 \exp\left(\frac{55.07}{T}\right) + 0.06233 \exp\left(-\frac{24.77}{T}\right) - 0.08486 \exp\left(-\frac{175.9}{T}\right) - 0.1784 \exp\left(-\frac{342.1}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{C-7})$$

C-8 TmTa₃O₉

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{3 \exp\left(\frac{216.8}{T}\right) + 2 \exp\left(\frac{216.7}{T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{113.6}{T}\right) + \exp\left(-\frac{113.8}{T}\right) + 3 \exp\left(-\frac{144.4}{T}\right) + \exp\left(-\frac{196.0}{T}\right)}$$
$$\times \left\{ \frac{1}{T} \left[9.178 \exp\left(\frac{216.8}{T}\right) + 0.2561 \exp\left(-\frac{113.6}{T}\right) + 0.5000 \exp\left(-\frac{144.4}{T}\right) \right] \right.$$
$$+ 2 \frac{160.0}{412.8} \left[507.3 \exp\left(\frac{216.8}{T}\right) - 507.1 \exp\left(\frac{216.7}{T}\right) + 110.0 \exp\left(-\frac{113.6}{T}\right) \right.$$
$$\left. \left. - 108.2 \exp\left(-\frac{113.8}{T}\right) - 1.272 \exp\left(-\frac{144.4}{T}\right) - 0.7004 \exp\left(-\frac{196.0}{T}\right) \right] \right\} \quad (\text{C-8})$$



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

