

# 希土類化合物 $RVO_4$ 、 $RPO_4$ における磁気弾性効果

平野 由希子

## 論文の内容の要旨

希土類化合物  $RVO_4$ 、 $RPO_4$  において、希土類イオンに局在した  $4f$  電子の電子状態は、主に結晶場によって決定される。 $4f$  電子と結晶格子との間には結晶場を介した磁気弾性相互作用が存在する為、格子の温度変化は  $4f$  電子状態の変化を反映したものとなる。本研究では、X線回折実験法を用い、結晶格子に現れる磁気弾性相互作用に起因した現象を調べることを通して  $4f$  電子状態に関する知見を得ることを目的とした。

本研究ではまず、 $ErVO_4$  と  $ErPO_4$  の格子定数の温度依存性を測定し、異方的な熱膨張を見出した。磁気弾性相互作用は、 $4f$  電子の電荷密度分布を表すモーメントと格子歪みとの相互作用として表される。 $Er$  以外の希土類元素を含む  $RVO_4$ 、 $RPO_4$  では、その格子定数の温度変化に四極子モーメントの寄与が存在する為に、熱膨張が異方的となることが知られている。しかし、実験で観測された  $ErVO_4$  と  $ErPO_4$  の熱膨張の特異性を説明する為には、6次のモーメントの寄与が不可欠であるとの結果が得られた。これらの  $Er$  化合物は高次のモーメントの寄与が見出された唯一の例である。 $ErVO_4$  と  $ErPO_4$  の結晶場について詳細な考察を行い、6次のモーメントの寄与が大きい要因の一つとして、 $Er$  イオンのエネルギーレベルに結晶場の6次の項の寄与が強く反映されていることを明らかとした。

磁気弾性相互作用に起因する現象の別の例として、 $TbVO_4$  に見られる Jahn-Teller 構造相転移を取り上げた。 $TbPO_4$  では  $TbVO_4$  と同じ対称性の変化を伴う Jahn-Teller 相転移は起こらない。本研究では、 $TbV_{1-x}P_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.32$ ) における相転移現象を X線回折実験により観測し、 $x$  の増加に伴う転移温度の低下と Jahn-Teller 歪みの飽和値の減少を見出した。観測された混晶における Jahn-Teller 効果の抑制は、 $V$  と  $P$  のランダムな配置による局所的な結晶場の対称性の破れに起因していることが明らかとなった。 $x = 0.32$  の試料に対する X線散漫散乱の測定では、 $Tb$  イオンの受ける結晶場がサイトごとに異なることを示唆する局所歪みの存在が確認された。

本研究では以上の実験結果を踏まえ、磁気弾性相互作用による軌道秩序についても論じており、近年注目されている  $d$  や  $f$  電子系の化合物における軌道秩序の一般的な理解にも役立つものと考えている。

以上