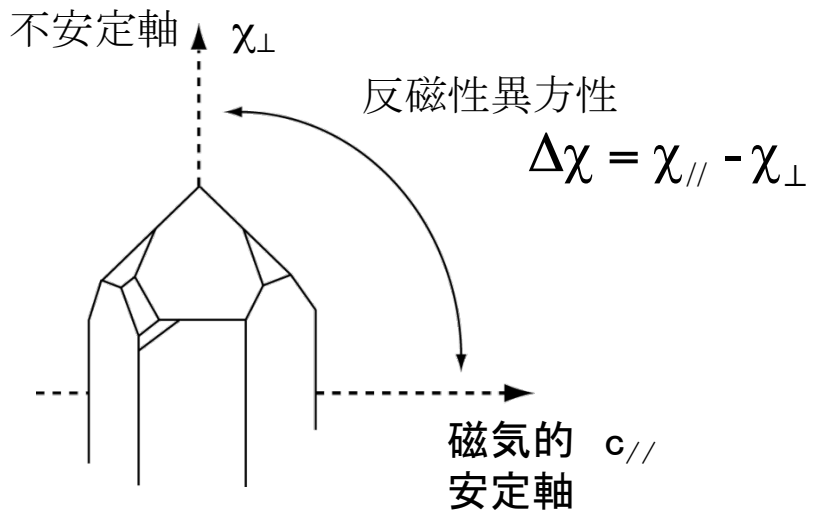
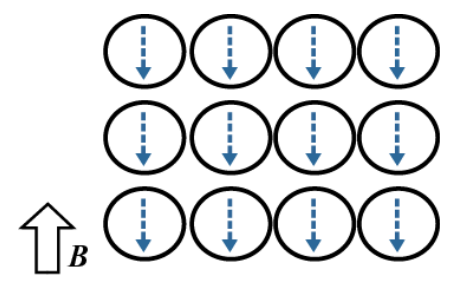


【詳細①】反磁性異方性の起源の解明

反磁性の固体はすべて、磁化率の異方性 $\Delta \chi_{DIA}$ のために磁場配向する可能性を、原理的に有している。 $\Delta \chi_{DIA}$ は電子密度の異方性に由来するとされ、ポーリングらによって有機物に関する議論が進められた。しかし無機結晶では $\Delta \chi_{DIA}$ がほとんど未測定で、起源の考察は進んでいない。

私たちは水晶、コランダム、方解石、生セッコウ、酒石酸、尿素などの代表的な反磁性結晶が、 $\Delta \chi_{DIA}$ に起因して1テスラ程度の低磁場で回転振動することをはじめて見出した。その周期から微弱な $\Delta \chi$ を検出する方法を見だし、 $\Delta \chi_{DIA}$ 値の集積を進めた。さらにそれらの値を基盤として、異方性の発生機構に関する考察を行なった(次頁へ)。

反磁性物質
(大多数の自然物質)



反磁性磁化 : $M = \chi B$
 反磁性磁化率: $\chi = -C e^2 \langle r^2 \rangle / 6mc^2$

局在電子の分布

無機絶縁結晶における反磁性異方性の起源

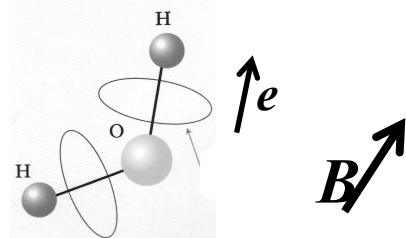
反磁性体の自由エネルギー: $U = -\frac{1}{2} \chi B^2$

→異方性エネルギー: $\Delta U = \frac{1}{2} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) B^2 = \frac{1}{2} \Delta \chi B^2$ —— 磁場配向の駆動力

個々の結合に、結合方向を主軸とした異方性 ($\chi_{\parallel} \chi_{\perp} \chi_{\perp}$)を仮定したモデル

結合一本のエネルギー:

$$U(B) = -(1/2)B^2\{\chi_{OB\perp} + \Delta\chi_{OB}(a^2\alpha^2 + b^2\beta^2 + c^2\gamma^2)\},$$



結合一本の異方性: $\Delta\chi_{OB} = \chi_{OB\parallel} - \chi_{OB\perp}$

B の方向余弦: (a, b, c)

bond の方向余弦 $e: (\alpha, \beta, \gamma)$

B

(前頁より)その結果、個々の結合軌道に一定の $\Delta\chi_{DIA}$ を割り当てることで、測定値が矛盾なく説明された。固体は全て化学結合で構成されており、未測定のひとつほとんど全ての物質について有意の $\Delta\chi_{DIA}$ が予想される。しかし現行の測定感度では、予想される $\Delta\chi_{DIA}$ を検出できない。そこで μG 中での $\Delta\chi$ 測定を進め、既存の感度を大きく凌駕する見通しを得た。

予想される関係:

$$\Delta\chi[x-y] = \Delta\chi_{OB}(\Sigma\alpha^2 - \Sigma\beta^2),$$

$$\Delta\chi[y-z] = \Delta\chi_{OB}(\Sigma\beta^2 - \Sigma\gamma^2),$$

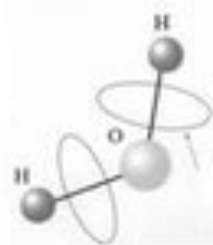
$$\Delta\chi[z-x] = \Delta\chi_{OB}(\Sigma\gamma^2 - \Sigma\alpha^2).$$

↑
化学式ごとの値を原子位置から計算

測定値(左辺)が右辺の関係を満たすか否かで、モデルの有効性を検証

$\Delta\chi$ の起源：化学結合モデル (Bond-Model)

結合軌道ごとに一定の $\Delta\chi$ を仮定 ← 軌道は結合方向に対し垂直に分布



結合一本の $\Delta\chi$ を決定

[TO₄] unit: -3.7×10^{-30} emu

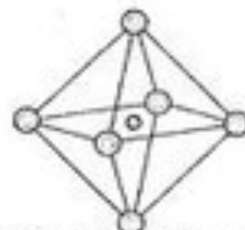
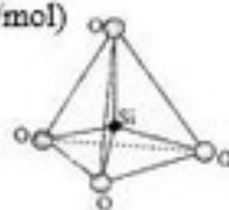
[MO₆] unit: -0.3×10^{-30} emu

水素結合: -1.1×10^{-30} emu

四面体構造 [TO₄]

$\Delta\chi_{TO} = -2.2 \times 10^{-6}$

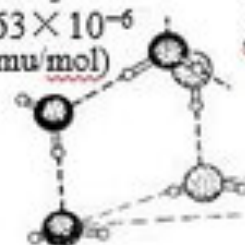
(emu/mol)



水素結合 [OH]

$\Delta\chi_{OH} = -0.63 \times 10^{-6}$

(emu/mol)

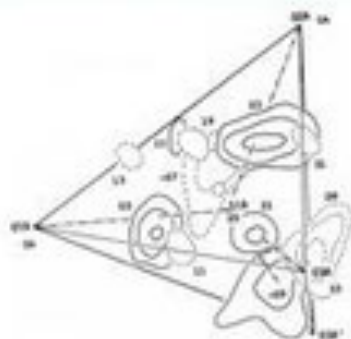
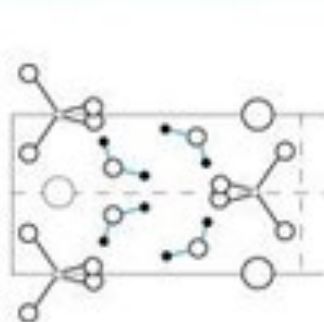


↑八面体構造 [MO₆]

$\Delta\chi_{MO} = 0.19 \times 10^{-6}$

(emu/mol)

- 集積した $\Delta\chi$ 測定値を矛盾なく説明
- 結晶は結合方向の配向のため磁場整列



展開

1. 未測定 $\Delta\chi$ の予測：結晶は立方晶を除き、全て磁場整列し得る
2. 結晶内の電子の空間分布を観測する新規の方法へ