

## ADP: KDA混晶のESR

著者	河野 隆昌
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	5
ページ	39-48
別言語のタイトル	ESR STUDY OF IRRADIATED ADP: KDA MIXED CRYSTALS
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00006994">http://hdl.handle.net/10232/00006994</a>

## ADP: KDA 混 晶 の ESR

河 野 隆 昌

### ESR STUDY OF IRRADIATED ADP: KDA MIXED CRYSTALS

By

Takamasa KAWANO

(Received September 30, 1972)

#### Abstract

The electron spin resonance of radiation damage centers in ADP:KDA mixed crystals has been investigated. Five paramagnetic centers are observed. Four of them exhibit a strong coupling with one  $^{75}\text{As}$  atom and their  $g$  tensors are nearly isotropic and their hyperfine coupling tensors are axially symmetric. One of them is identified with  $\text{AsO}_4^{4-}$ , since it shows the "triplet to quintet transition" of ESR lines that is interpreted by Blinc *et al.* One is new center,  $\text{AsO}_4^{2-}$ , the spectrum lines of which show three super-hyperfine structure with two protons in all temperature range. Two centers which seem to belong to the same family have been identified with  $\text{AsO}_3^{2-}$  and their different properties must be attributed to the different environments of various protons or associated impurities. The last one is locally observed at  $g \approx 2$ .

#### §1. 序 論

近年、強誘電体に常磁性イオンを混入したり、X線や $\gamma$ 線を照射することによって生じた magnetic center の ESR の研究が盛んに行なわれ、重要な結果が報告されている。例えば作道氏等<sup>1)</sup>による  $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$  の ESR の研究により、この物質の  $100^\circ\text{K}$  転移における phonon mode の soft 化の機構が報告された。また相木氏<sup>2)</sup>も ESR スペクトルの解析から、 $\text{K}_2\text{SeO}_4$  が新しい強誘電体であることを発見し、相転移の次数が ESR スペクトルにどの様に反映するか等について詳細なデータを報告している。

筆者はここ数年、KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) グループに属する ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) の反強誘電性が、ESR スペクトルにどの様に反映されるかに興味を持ち研究を続けている<sup>3~5,15)</sup>。ADP は水素結合を有する秩序-無秩序型の相転移をする反強誘電体で、O-H-O ボンドの水素の秩序化が引き金となって  $c$  軸に垂直な面内に電気双極子が作られるという永宮氏のモデル<sup>6)</sup>があり、実験的にも確認されている<sup>7,8)</sup>。この物質のキュリー温度 ( $T_c$ ) は  $148^\circ\text{K}$  で、 $T_c$  以上では空間群  $I42d$  (点群  $42m$ ) に属する tetragonal phase となり、 $T_c$  で空間群  $P2_12_12_1$  (点群  $222$ ) に属する orthorhombic phase に 1 次の相転移をすることがわかっている。ADP の単結晶は、 $T_c$  以下に温度を下げるとひびが入り、割れてしまうという性質をもっているために、詳細な熱的測定に欠けていると思われる。

ここでは、ADP と微量 (数モル%) の KDA ( $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ) の混晶に X 線や  $\gamma$  線を照射して生

じる magnetic centers の ESR を調べ、未報告のラジカル  $\text{AsO}_4^{2-}$  を発見したので、既報告\* の  $\text{AsO}_4^{4-}$ 、 $\text{AsO}_3^{2-}$  と合わせて報告する。

## §2. 実験方法

### 2.1 試料

市販の ADP と KDA を使って、ビーカーに約  $40^\circ\text{C}$ 、100cc の ADP の飽和水溶液を用意し、数モル%の KDA を添加する。ビーカーの口をアルミホイルで覆った後、予め  $40^\circ\text{C}$  に調整された恒温槽の中に入れ、溶媒の蒸発量を加減するためにアルミホイルに数個の小穴を開けてやる。自然蒸発法によって、2~3 日後に無色透明、平板状の ADP: KDA の混晶 (約  $5 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ ) が得られる。これを手製のスレッド・カッターを用いて約  $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$  の大きさに切断し、表面仕上げした後、50 KV の X 線を数時間照射したものと、九州大学の  $\text{C}_0^{60}$   $\gamma$  線 ( $3.7 \times 10^5 \text{ R/h}$ ) を数時間照射したものとを準備した。

### 2.2 ESR の測定

測定は X-band のスペクトロメーターを用いて、100 KHz の磁場変調のもとで行なわれ、試料の温度は液体窒素の加熱蒸発ガスにより、測定中  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  に保たれた。ESR スペクトルの角度依存の測定は、慎重な軸合わせの後、 $5^\circ$  間隔で行なわれた。尚、磁場は手製のプロトン・フィールド・マーカーによって読まれ、標準試料の DPPH ( $g=2.0036$ ) を同時記録することによって、解析の基準とした。

## §3. 結果及びその解析

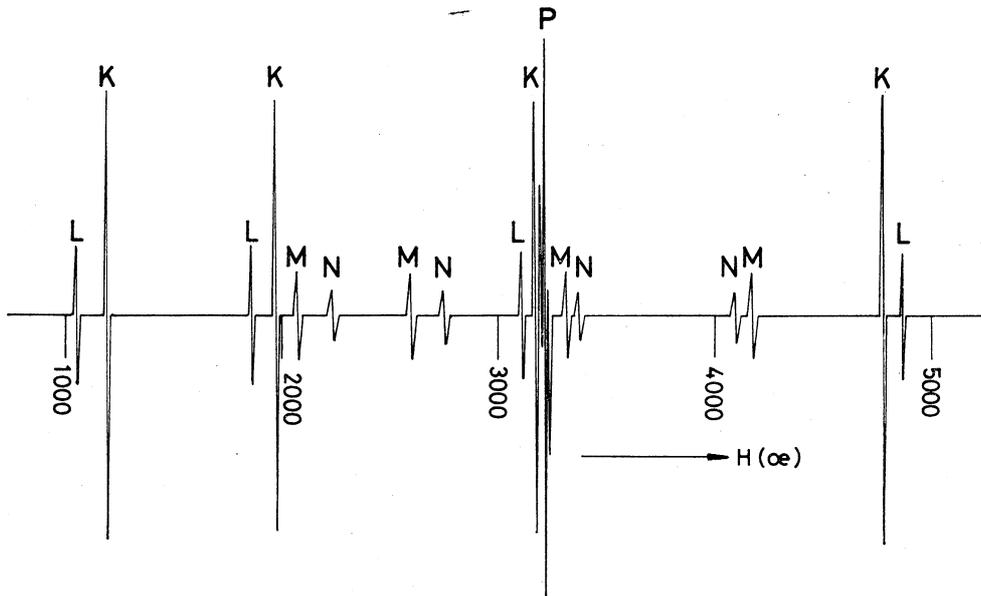
### 3.1 ESR スペクトルの角度依存

第 1 図は  $\text{C}_0^{60}$   $\gamma$  線を 5 時間室温照射した試料を  $250^\circ\text{K}$  で、外部磁場と結晶の  $c$  軸を平行 ( $H/c$ ) にして測定したものである。図からわかる様に、ラジカルの違いによる 3 つのグループに分けることができる。ラジカル K と L は  $\text{As}^{75}$  核 ( $I=3/2$ ) との強い微細相互作用を示す 4 本の線から成っている。ラジカル M と N もやはり  $\text{As}^{75}$  核との微細相互作用により 4 本線に分離し、ラジカル P は  $g \approx 2$  の付近に局在している。

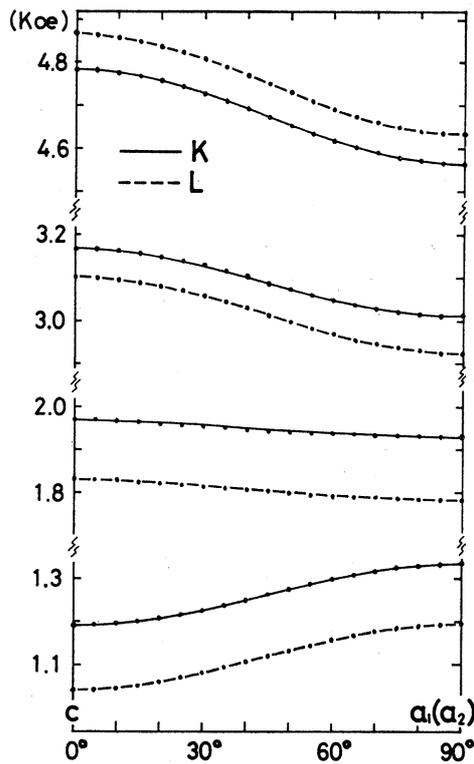
ラジカル K は X 線或いは  $\gamma$  線の照射によって比較的簡単に得られて安定であるが、ラジカル L は長時間の X 線照射或いは  $\gamma$  線の照射によって初めて結晶中に得られる。L は室温では不安定であるために、 $200^\circ\text{K}$  で角度依存が測定された。ラジカル M は X 線の長時間の照射及び  $\gamma$  線照射によって得られ、ラジカル N は X 線の照射ではほとんど得られず、 $\gamma$  線の長時間の照射によって得られる。この詳細な機構についてはわからないが、各ラジカルの生成エネルギーの大小に負うところが大きいと考えられる。ESR スペクトルの強度から推定すると、生成エネルギーの低い (強度の強い) 方から K, P, L, M, N の順になる。これら各ラジカルのスピンハミルトニアン・パラメーターを決定するために、ESR スペクトルの角度依存が測定された。

第 2 図にはラジカル K, L の角度依存の実測値が点で示されている。低磁場側から  $T_1, T_2, T_3, T_4$  遷移と呼ぶことにすると、 $ca_1$  面内では  $T_4$  遷移が最も異方的で、 $T_1 T_3$  がそれに続き、 $T_2$  遷移はほとんど等方的となっている。尚  $a_1 a_2$  面内の角度依存はすべての遷移が等方的となるので図

\* J. Gaillard 等<sup>9)</sup> は KDA, DKDA ( $\text{KD}_2\text{AsO}_4$ ), ADA ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ ), DADA ( $\text{ND}_4\text{D}_2\text{AsO}_4$ ) の各単結晶に  $\gamma$  線を照射すると  $\text{AsO}_4^{4-}$ 、 $\text{AsO}_3^{2-}$  の 2 種類のラジカルが観測されることを報告している。



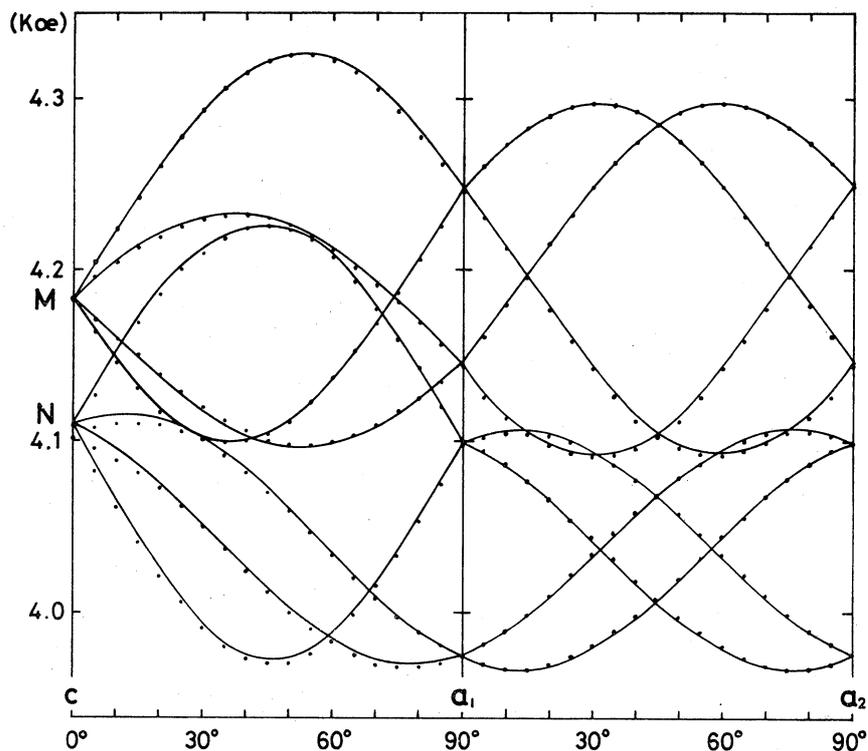
第1図 ADP: KDA 混晶に  $\gamma$  線照射して得られる ESR スペクトル。H//c, 250°K での測定。



第2図 ラジカル K 及び L の ESR スペクトルの角度依存。点: 実測値, 実線及び破線: 計算値。

には省略された。このことはスピンハミルトニアンに現われるテンソル量が、軸対称性をもち、その主軸 (Z 軸) が  $c$  軸と一致していることを意味している。

次にラジカル M と N のスペクトルの角度依存も  $T_1$  及び  $T_4$  遷移が大きな異方性を示し、 $T_3$  遷移がそれに続き、 $T_2$  遷移はほとんど等方的であった。第3図には、これら M, N の角度依存の

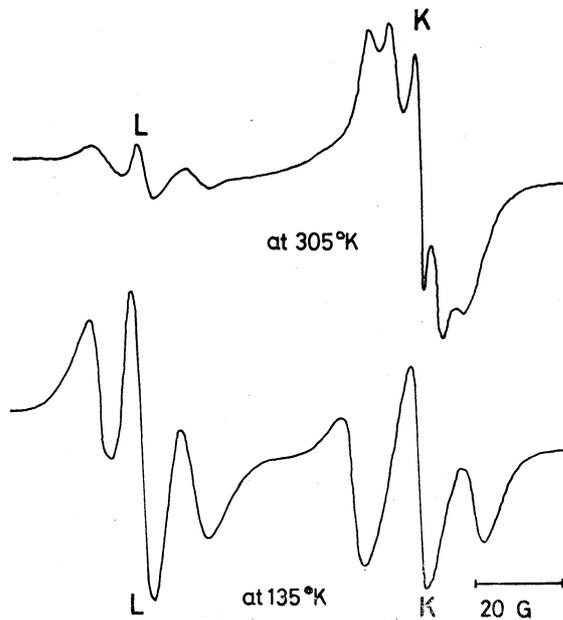


第3図 ラジカル M 及び N の ESR スペクトルの角度依存。点：実測値，実線：計算値。

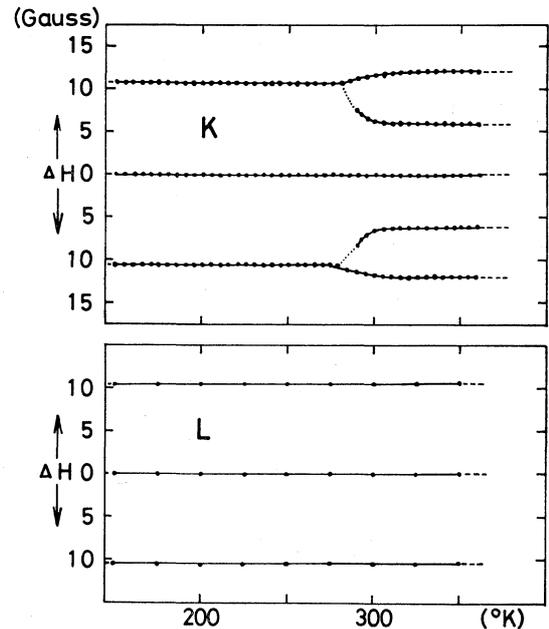
実測値のうち  $T_4$  遷移のみが、点で示されている。 $a_2c$  面内の角度依存は  $ca_1$  面内のものと同じパターンを与えるので、図には省略された。 $a_1a_2$  面内では  $45^\circ$  対称のパターンが見られる。第2図と第3図中の実線及び破線は後述の §3; 3.3 で得られたパラメーターを用いて、逆に計算して得られたもので、実測値の点と良い一致を示していることがわかる。尚、ラジカル P は  $As^{75}$  核との微細構造を示さず、何本かのスペクトルが  $g \approx 2$  の付近で重畳していて、角度依存は測定不能であった。

### 3.2 温度依存

ラジカル K, L, M, N, P のうち温度依存で興味ある結果が得られるのは、ラジカル K である。これの  $H/c$  でのスペクトル線型を注意深く見ると、複数個のピークをもっていて、何本かのスペクトルが重畳して合成されていることを示している。第4図は2つの温度において、ラジカル K と L の線型を  $T_3$  遷移について記録させたもので複数個の H 核 ( $I=1/2$ ) との超微細構造が現われている。温度を下げていくとピークの数、K の方は5本から3本へ変化し、L の方は本数はそのまま強度が増大している様子がわかる。これらを各温度において詳しく測定したものが、第5図にまとめられている。ラジカル K の超微細構造の温度変化については、既に Blinc 等<sup>10)</sup> が説明している。それによると、ラジカル  $AsO_4^{4-}$  の周囲にあるプロトンが6種類の Slater 配位をとり、その配位間の exchange effect により ESR スペクトルの超微細構造が *triplet to quintet transition* を示すというものである。即ち高温側ではラジカル  $AsO_4^{4-}$  (K) の周囲の4個のプロトンが、4個とも最近接の位置を占めることによって、 $2 \times (4 \times 1/2) + 1 = 5$  本の超微細構造を与え、一方低温側では4個のうち2個のプロトンが最近接となり、 $2 \times (2 \times 1/2) + 1 = 3$  本の構造を与える訳である。これにならうと、ラジカル L の方は全温度領域で2個のプロトンが最近接となって3本の構造を



第4図 ラジカル K と L の ESR スペクトル線型。  
プロトンとの超微細構造が現われている。



第5図 ラジカル K 及び L の超微細構造の温度変化。

与えると解釈される。AsO<sub>4</sub><sup>4-</sup> ラジカルについて Genin 等<sup>11)</sup> が定義している *triplet to quintet transition temperature* ( $T_t$ ) は ADP: 5 mol% KDA で約 285°K となる。彼等はこの  $T_t$  を、プロトンの運動の相関時間が超微細相互作用定数の逆数と等しくなる温度として説明し、ADP-As 塩で 294°K を得ているが、筆者の得た値と少しばかり差が見られる。又彼等はこの  $T_t$  を、相転移の際の反強誘電性とは、はっきりした相関はないとして片付けている。しかし、前にも述べた様に、相転移にはプロトンの秩序化が大きな役割を演じているから、 $T_t$  が  $T_c$  に比して 2 倍位大きくなっているからといって、簡単には片付けられないだろう。 $T_t$  を相転移の機構と結びつけた研究も興味があると思われる。

他のラジカル M, N, P の温度変化について特に興味ある結果は、今の段階では得られていない。

### 3.3 パラメーターの決定

#### 3.3.1 ラジカル K 及び L について

ラジカル K 及び L のスピンハミルトニアン・パラメーターを決めるために、Lin 等<sup>12)</sup> が Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O に X 線を照射して観測されるラジカル AsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の解析に用いた Newton-Raphson 法と、第 2 図に示された実測値とを使った。

出発となるスピンハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \beta \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (1)$$

である。ここで  $\mathbf{g}$  及び  $\mathbf{A}$  は一般にはテンソル量で、 $\mathbf{I}$  は As<sup>75</sup> の核スピン  $I=3/2$ ,  $S=1/2$  であることは実測よりすぐにわかる。

ラジカル K 及び L については  $\mathbf{g}$  及び  $\mathbf{A}$  が軸対称であったから、(1) 式は

$$H \parallel Z: \mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H S_z + A_{\parallel} S_z I_z + \frac{1}{2} A_{\perp} (S_+ I_- + S_- I_+) \quad (2)$$

$$H_{\perp}Z: \mathcal{H} = g_{\perp}\beta H S_x + A_{\perp} S_x I_x + \frac{1}{4} (A_{\parallel} + A_{\perp}) (S_+ 'I_-' + S_- 'I_+) + \frac{1}{4} (A_{\parallel} - A_{\perp}) (S_+ 'I_+' + S_- 'I_-') \quad (3)$$

と書かれる。(2) 式及び (3) 式のそれぞれの場合について 8 個のエネルギー固有値を求め、 $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  遷移に対応するエネルギー条件 (Ref. (12) の (12) 式) を出す。Lin 等は  $T_2$  及び  $T_3$  遷移の実測値を用い、根号処理に Taylor 展開による近似を使って解析しているが、ここでは Taylor 展開による近似が適当でないために、 $T_2$  と  $T_3$  に代って  $T_1$  と  $T_4$  遷移を用いることにする。

$T_4$  と  $T_1$  の差を取り、

$$\frac{A_{\parallel}}{g_{\parallel}\beta} = \frac{1}{4} (H_4 - H_1) + \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{\left(H_4 - \frac{A_{\parallel}}{g_{\parallel}\beta}\right)^2 + 3\left(\frac{A_{\perp}}{g_{\parallel}\beta}\right)^2} - \sqrt{\left(H_1 + \frac{A_{\parallel}}{g_{\parallel}\beta}\right)^2 + 3\left(\frac{A_{\perp}}{g_{\parallel}\beta}\right)^2} \right\} \quad (4)$$

$$\frac{A_{\perp}}{g_{\perp}\beta} = \frac{1}{4} (H_4 - H_1) + \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{\left(H_4 - \frac{A_{\perp}}{g_{\perp}\beta}\right)^2 + 3\left(\frac{A_{\parallel} + A_{\perp}}{2g_{\perp}\beta}\right)^2} - \sqrt{\left(H_1 + \frac{A_{\perp}}{g_{\perp}\beta}\right)^2 + 3\left(\frac{A_{\parallel} + A_{\perp}}{2g_{\perp}\beta}\right)^2} \right\} \quad (5)$$

を得る。但し、式中で  $\beta$  はボーア磁子、 $H$  に付けられた添字はそれぞれ  $T_1$  及び  $T_2$  遷移に対応する実測磁場で、テンソル  $\mathbf{A}$  の主軸 ( $Z$  軸) は結晶の  $c$  軸に一致していることより、(4) 式は  $H/c$  の測定値を、(5) 式は  $H_{\perp}c$  (即ち  $H/a_1$  或いは  $a_2$ ) の測定値を用いればよい。

次に  $\frac{A_{\parallel}}{g_{\parallel}\beta} \simeq \frac{A_{\parallel}}{g_{\perp}\beta}$ ,  $\frac{A_{\perp}}{g_{\perp}\beta} \simeq \frac{A_{\perp}}{g_{\perp}\beta}$  と近似し、 $A_{\parallel}$  及び  $A_{\perp}$  を磁場単位にとり直すと、

$$A_{\parallel} = \frac{1}{4} (H_4 - H_1) + \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{(H_4 - A_{\parallel})^2 + 3A_{\perp}^2} - \sqrt{(H_1 + A_{\parallel})^2 + 3A_{\perp}^2} \right\} \quad (6)$$

$$A_{\perp} = \frac{1}{4} (H_4 - H_1) + \frac{1}{4} \left\{ \sqrt{(H_4 - A_{\perp})^2 + 3\left(\frac{A_{\parallel} + A_{\perp}}{2}\right)^2} - \sqrt{(H_1 + A_{\perp})^2 + 3\left(\frac{A_{\parallel} + A_{\perp}}{2}\right)^2} \right\} \quad (7)$$

となる。第 1 近似として (6), (7) 式の右辺の第 1 項のみをとり、 $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  を求め、それを (6), (7) 式の右辺の第 2 項に代入して新たに  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  を求める。この操作を自己無撞着になるまでくり返して、最終的な  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  を決定する。次にこれを Lin 等<sup>12)</sup> の (12) 式に代入して  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  を決定する。この様にして求められたラジカル K と L のスピンハミルトニアン・パラメーターが第 1 表に、他の人達<sup>13,14)</sup> のデータと共に掲げられている。室温での  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  が Hampton 等の値と逆転していることを除いて、良い一致を示している。これらのパラメーターを使って得られる ESR スペクトルの角度依存が第 2 図に実線及び破線で示され、実測値と非常に良く一致していることがわかる。

プロトンとの超微細相互作用定数 ( $A_H$ ) は第 5 図からわかるように、ラジカル K の低温側と、

第1表 ラジカル K 及び L のスピンハミルトニアン・パラメーター

radical	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (gauss)	$A_{\perp}$ (gauss)
K (at R.T.) (at 200°K)	2.001 <sub>2</sub> 2.001	2.002 <sub>1</sub> 2.003	1172±3 1167±3	1054±3 1047±3
AsO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> (Hampton et al.)	2.002 <sub>1</sub>	2.001 <sub>4</sub>	1162±2	1046±2
AsO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> (Suzuki et al.)	2.0060	2.0065	1200±8	1080±8
L (at 200°K)	2.001	2.003	1236±3	1110±3

ラジカル L は約 11 ガウスで、ラジカル K の高温側では約 7 ガウスである。

### 3.3.2 ラジカル M 及び N について

前述のラジカル K 及び L のテンソル  $\mathbf{A}$  が軸対称で、その主軸が  $c$  軸と一致していたのに比し、ラジカル M 及び N のそれは  $c$  軸と一致していないことは第 3 図からすぐにわかる。従ってこれらのスピンハミルトニアン・パラメーターの解析は、筆者が ADP: Cr<sup>3+</sup> の ESR<sup>5)</sup> で採った方法を用いなければならない。座標系も同じものをとることにする。即ち (1) 式の第 2 項を摂動項として 8 個のエネルギー固有値を 2 次摂動まで計算し、テンソル  $\mathbf{A}$  の各成分を磁場単位で表わし、 $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  遷移のエネルギー条件を求めてやると、

$$T_1: \frac{h\nu}{g_e\beta} = H_1 + \frac{3}{2}a + \frac{3b}{4a} + \frac{3(c+d)}{16(H_1+a)} + \frac{9b}{8H_1+12a} \quad (8)$$

$$T_2: \frac{h\nu}{g_e\beta} = H_2 + \frac{a}{2} + \frac{b}{4a} + \frac{3(c+d)}{16(H_2+a)} + \frac{c+d}{4H_2} + \frac{b}{8H_2+4a} \quad (9)$$

$$T_3: \frac{h\nu}{g_e\beta} = H_3 - \frac{a}{2} - \frac{b}{4a} + \frac{3(c+d)}{16(H_3-a)} + \frac{c+d}{4H_3} + \frac{b}{8H_3-4a} \quad (10)$$

$$T_4: \frac{h\nu}{g_e\beta} = H_4 - \frac{3}{2}a - \frac{3b}{4a} + \frac{3(c+d)}{16(H_4-a)} + \frac{9b}{8H_4-12a} \quad (11)$$

が得られる。但し

$$a \equiv A_{zz} \quad (12)$$

$$b \equiv A_{zx}^2 + A_{yz}^2$$

$$c \equiv (A_{xx} - A_{yy})^2 + 4A_{xy}^2 \quad (13)$$

$$d \equiv (A_{xx} + A_{yy})^2$$

で、 $g_e$  は実効値、即ち角度の関数である。 $T_2$  遷移の角度依存が小さくて誤差を含んでいるために、 $T_1$  と  $T_4$  遷移を組み合わせて話を進める。(11) 式と (8) 式の差を取ることによって、

$$a = \frac{H_4 - H_1}{3} + \frac{1}{16}(c+d) \left( \frac{1}{H_4 - a} - \frac{1}{H_1 + a} \right) + 3b \left( \frac{1}{8H_4 - 12a} - \frac{1}{8H_1 + 12a} \right) \quad (14)$$

が得られる。今度の場合も式中で  $a, H_4, H_1$  は角度  $\theta$  の関数である (Ref. (5) 参照)。

以下は電算機により前に採った手順とまったく同様にして、テンソル  $\mathbf{A}$  の6個の成分が決まる。これらを対角化することによって  $\mathbf{A}$  の主値及び結晶座標系に対する方向余弦が求まる。次に実測値と best fit になるように  $g$  値を決定すればよい。第2表に掲げた実測磁場を使って得られたパラメーターが、第3表に Gaillard 等<sup>9)</sup> の結果と共に掲げられている。但し、Gaillard 等の  $a_{iso}$  と  $T_{\parallel}$  は

$$\left. \begin{aligned} a_{iso} &\equiv \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3} \\ T_{\parallel} &= A_{\parallel} - A_{\perp} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

第2表 実測磁場 (at 200°K)

direction of H		// $a_1$	45° in $a_1a_2$ plane	// $a_2$	45° in $a_2c$ plane	// $c$	45° in $ca_1$ plane
M	$H_1$ ( $\pm 2$ gauss)	2013	1989	2098	2029	2072	1968
	$H_4$ ( $\pm 2$ gauss)	4242	4283	4143	4226	4185	4322
N	$H_1$ ( $\pm 2$ gauss)	2224	2253	2336	2248	2216	2134
	$H_4$ ( $\pm 2$ gauss)	4091	4066	3973	4065	4101	4226

第3表 ラジカル M 及び N のスピンハミルトニアン・パラメーター

radical	$g$	$A_{\parallel}$ (gauss)	$A_{\perp}$ (gauss)	$\theta^{\circ}$	$\varphi^{\circ}$
M	2.002 <sub>2</sub>	808 $\pm$ 2	641 $\pm$ 2	53	30
N	2.002 <sub>2</sub>	696 $\pm$ 2	537 $\pm$ 2	45	13
AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> in Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> (Lin et al.)	$g_{\parallel}$ = 2.004 <sub>2</sub> $g_{\perp}$ = 2.005 <sub>2</sub>	724 $\pm$ 0.5	563 $\pm$ 0.5		
AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> in KDA (Gaillard et al.)	2.002	885	769	55	30
		728	622	60	27
		631	519	46	15
AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> in ADA (Gaillard et al.)	2.002	790	674	49	27
		756	646	56	30
		646	556	47	12

と理解して  $A_{\parallel}, A_{\perp}$  に読みかえたものを載せた。彼等は筆者の M, N に相当するものとして、KDA の中に3個、ADA の中に4個の magnetic centers を観測している。表の中で  $\theta$  及び  $\varphi$  はそれぞれ、Z 軸の  $c$  軸からの傾き及び  $a_1a_2$  面内への Z 軸の投影が  $a_1$  軸となす角度を与えるものである。

#### §4. 結 論

ラジカル K, L, M, N, P がどのような構造をもったものかを同定しなければならない。先ずラジカル K は、ESR スペクトルの超微細構造が, *triplet to quintet transition* を示すことや、スピンハミルトニアン・パラメーターが Hampton 等の値に一致することから、疑いなく彼等が同定した AsO<sub>4</sub><sup>4-</sup> と同一ラジカルである。

第4表 KDP: KDA 混晶中のラジカル

radical	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}(\text{gauss})$	$A_{\perp}(\text{gauss})$	$\theta^{\circ}$	$\varphi^{\circ}$
K'	2.001	2.000	$1182 \pm 3$	$1076 \pm 3$	0	
M'	$g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.002$		$784 \pm 2$	$615 \pm 2$	56	29

ラジカル L は  $S=1/2$  で、超微細構造の本数が、温度によって不変であることや、微細相互作用テンソル  $\mathbf{A}$  が軸対称で、Z 軸が  $c$  軸と一致し、主値もラジカル K とほぼ同程度であることなどより、 $\text{AsO}_4^{2-}$  であろう。これにプロトンが 2 個近づいて、 $\text{H}_2\text{AsO}_4$  になれば化学的に中性となって安定になり、超微細構造の本数も 3 本観測される筈である、ということも一つの裏付けを与える。即ち、結晶内の  $\text{AsO}_4^{3-}$  イオン ( $S=0$ ) に不対電子が 1 個 trap されたものがラジカル K ( $\text{AsO}_4^{4-}$ ) であり、 $\text{AsO}_4^{3-}$  から電子が 1 個抜けて、ホールをもったものがラジカル L ( $\text{AsO}_4^{2-}$ ) であると結論される。

次にラジカル M 及び N は、結晶のもつ対称性  $42m$  を反映して、それぞれが結晶内に等価な 8 個の sites をもっている (Ref. (4) 参照)。第 3 図では M, N それぞれが 4 本の線から構成され、あたかも 4 つの sites しかもたないように見えるが、これは結晶面内 (例えば (010) 面内) で磁場をまわしたから 2 本づつが方向的に縮退しているに過ぎない訳で、結晶面外で磁場をかけてやると、縮退が解けて、それぞれが 8 本の共鳴線から成ることが観測される。これらラジカル M, N は、第 3 表のパラメーターが、Lin 等の  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  中にできるラジカル  $\text{AsO}_3^{2-}$  や、Gaillard 等の KDA, ADA 中にできるラジカル  $\text{AsO}_3^{2-}$  とほぼ一致し、テンソル  $\mathbf{A}$  が軸対称であり、その主軸の結晶内での傾き ( $\theta, \varphi$ ) が As-O bonds の方向 ( $\theta=54^{\circ}44'$ ,  $\varphi=45^{\circ}$ ) とほぼ等しいことなどより  $\text{AsO}_3^{2-}$  と同定される。As-O bonds の方向からのずれ及び、ラジカル M と N の各パラメーターに少し違いがあるのは、次のように解釈される。 $\text{AsO}_3^{2-}$  を取りまく多くのプロトンや不純物などの周囲の環境のために  $\text{AsO}_3^{-}$  ( $S=0$ ) の混成分子軌道が 2 通りに歪みを受け、 $\text{AsO}_3^{-}$  に不対電子が捕獲される際に 2 通りの仕方がでてくることになり、少しパラメーターの異なる M と N に分かれたものと推定される。Gaillard 等は、KDA に  $\gamma$  線を強く照射すると  $\text{AsO}_3^{2-}$  が 3 種類に分かれ、ADA では 4 種類に分かれて観測されることを報告し、その原因について、前述のことも合わせて詳細に検討を加えている。

最後にラジカル P は、 $\text{As}^{75}$  核との大きな微細構造を示さないことや、 $g \approx 2$  で角度依存も顕著でないことなどから、恐らく  $\text{O}^{16}$  核上に局在スピン密度を有するラジカルであろう。

以上は ADP: KDA の混晶についての解析及び結論であるが、ごく最近 KDP: KDA の混晶に 50 kV X 線を 7 時間照射した試料について、室温で測定したところ、前述のラジカル K と M に相当するものしか観測にかからなかった。その結果を第 4 表に参考のために掲げておこう。

この実験を進めるに当り、九州大学理学部の福田建二先生から絶えず御激励を受け、 $\text{C}_0^{60}$   $\gamma$  線の照射の機会を与えて下さったことに、深く感謝申し上げます。また本学の榎屋広近先生からの有用な議論と暗示に対しても、心から感謝申し上げます。

尚、データの処理やパラメーターの解析には、本学共同利用施設の電子計電機 OKITAC5090C が利用されたことを付記しておきます。

## References

- (1) H. UNOKI and T. SAKUDO: J. Phys. Soc. Japan **23**, 546 (1967).
- (2) K. AIKI: *ibid.* **29**, 379 (1970).

- (3) K. NIIMORI, T. KAWANO, K. HUKUDA and N. FUJITA: *ibid.* **28**, 801 (1970).
- (4) T. KAWANO, K. NIIMORI, K. HUKUDA and N. FUJITA: *ibid.* **29**, 633 (1970).
- (5) T. KAWANO: *Rep. Fac. Scie. Kagoshima Univ.* **4**, 25 (1971).
- (6) T. NAGAMIYA: *Progr. theor. Phys.* **7**, 275 (1952).
- (7) R. UEDA: *J. Phys. Soc. Japan* **3**, 328 (1948).
- (8) R.O. KEELING and R. PEPINSKY: *Z. Krist.* **106**, 236 (1955).
- (9) J. GAILLARD, O. CONSTANTINESCU and B. LAMOTTE: *J. chem. Phys.* **55**, 5447 (1971).
- (10) R. BLINC, P. CEVC and M. SCHARA: *Phys. Rev.* **159**, 411 (1967).
- (11) D.J. GENIN, D.E. O'REILLY and TUNG TSANG: *ibid.* **167**, 445 (1968).
- (12) W.C. LIN and C.A. McDOWELL: *Molecular Phys.* **7**, 223 (1964).
- (13) M. HAMPTON, F.G. HERRING, W.C. LIN and C.A. McDOWELL: *ibid.* **10**, 565 (1966).
- (14) I. SUZUKI and R. ABE: *J. Phys. Soc. Japan* **30**, 1210 (1971).
- (15) T. KAWANO: *ibid.* **33**, 1492 (1972).