

【 22 】

氏名	阿部久
	あべ ひさし
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 86 号
学位授与の日付	昭和 40 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学専攻
学位論文題目	Nuclear Magnetic Resonance of Ni⁶¹ in Nickel-Ferrite (Ni フェライトにおける Ni ⁶¹ の核磁気共鳴)
論文調査委員	(主査) 教授 高橋 勲 教授 内田 洋一 教授 富田 和久 教授 松原 武生

論 文 内 容 の 要 旨

磁性体における磁性原子の核に作用している内部磁場の値を測定することは、その物質の磁性に関して有用な知識を与える。その方法として核磁気共鳴 (NMR) は非常に有力な手段である。従来 transition metal の種々の強磁性体あるいはフェリ磁性酸化物 (例えば各種フェライト) における内部磁場が NMR の方法で測定されて来た。しかし、内部磁場の測定されたのは、殆どすべてが Fe³⁺ イオンと Mn²⁺ イオンについてであった。これらのイオンは基底状態で (3d)⁵ 6S の電子構造を持っていて、自由イオン状態で縮退のない軌道 1 重項であり、内部磁場への軌道角運動量の寄与は negligible と考えられる。実際にこれらのイオンについて測定された値約 -550K Oe は、これがすべて core electron の polarization から起こるものとして説明される。

他の電子構造を有する transition metal イオン (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ 等) について内部磁場の値を調べることは興味あることである。この中 Ni²⁺ イオンは基底状態で (3d)⁸ 6F の電子構造を持ち、自由イオン状態で 7 重に縮退しているが、このイオンは、octahedral cubic symmetry の結晶場では、基底準位が split し、その最低項は、軌道状態に関して縮退のない軌道 1 重項になる。すなわち、このような結晶場では Ni²⁺ イオンの軌道角運動量は quench される。最低準位が軌道 1 重項であるイオンは、軌道多重項のものより、内部磁場への軌道角運動量の寄与が小さいと考えられるほかに、軌道 1 重項のイオンは、相対的にスピン-格子緩和時間が長く enhancement が大きく、内部磁場の値が明確に測定出来ると思われる。これらのことは、NMR の信号を検出するのに好都合な条件である。

Ni-フェライトは逆スピネル構造を持ち、その中で Ni²⁺ イオンは 6 個の O²⁻ イオンに octahedrally に取り囲まれたいわゆる B-site に位置している。更に、Ni-フェライトは優れたラジオ周波数特性を有しており、NMR 信号が強く enhance されることが期待される。種々の条件で作製された試料のうちから Q-meter check 法で最良のものを選び出し、また、共鳴線の幅の広いことを予想してパルス法を用いて、Ni-フェライトにおける Ni⁶¹ の NMR 信号の観測を試み、注意深く信号をさがした結果、液体空気

温度で 34.5 Mc/sec のところに非常に弱いものであったが、幅約 7 Mc/sec の NMR の信号 (spin echo) をとらえることが出来た。この周波数は Ni-フェライトにおける Ni^{2+} イオンの核における平均の内部磁場が約 97 KOe であることを示している。

さて、理論的には、核磁気モーメントを有する核に作用している内部磁場 H_N は、周囲の電子との相互作用によるものである。ハミルトニアン H_N は四重極相互作用を除いて、

$$H_N = H_F + H_I + H_d$$

$$H_F = -\frac{16}{3} \pi \gamma \beta \beta_N \sum_k \delta(\mathbf{r}_k) \mathbf{s}_k \cdot \mathbf{I}$$

$$H_I = -2\gamma \beta \beta_N \sum_k \frac{\mathbf{l}_k \cdot \mathbf{I}}{r_k^3}$$

$$H_d = -2\gamma \beta \beta_N \sum_k \left\{ -\frac{\mathbf{s}_k \cdot \mathbf{I}}{r_k^3} + \frac{3(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{s}_k)(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{I})}{r_k^5} \right\}$$

と書かれる。

内部磁場 H_N は基底状態の電子の波動関数 ψ_g で平均して得られる。

$$\langle \psi_g | H_N | \psi_g \rangle = -\gamma \beta_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_N$$

$$\mathbf{H}_N = \mathbf{H}_F + \mathbf{H}_I + \mathbf{H}_d$$

core electron の polarization による内部磁場 H_F については、Watson and Freeman が octahedral cubic symmetry の場における Ni^{2+} イオンについて計算して、約 -275 KOe を与えている。

軌道内部磁場 H_I は次式で与えられる。

$$\mathbf{H}_I = 2\beta \langle \mathbf{L} \rangle \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

軌道角運動量 \mathbf{L} が殆ど quench されている場合には、

$$\langle \mathbf{L} \rangle = (g-2) \langle \mathbf{S} \rangle$$

で表わされる。

Ni^{2+} イオンのスピン量子数は 1 であるので、

$$H_I = 2\beta 4g \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

となる。

ferromagnetic g-shift $4g$ は、Yager 等の強磁性共鳴の実験や Scott の Einstein-de Hass 効果の測定から、Ni フェライトにおける Ni^{2+} イオンについて約 0.19 であると推定される。これと Watson and Freeman によってなされた自由 Ni^{2+} イオンの $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ 計算値とを用いると、 H_I は約 +170 KOe となる。

つぎに周囲の電子の磁気モーメントによる内部磁場 H_d については、この場合、結晶の対称がよいことと軌道角運動量が殆ど quench されていることのため、 H_d はせいぜい数 KOe と推定されるので、negligible と考えられる。

結局、 H_N は約 -105 KOe であると考えられる。実測値は絶対値だけを与えるのであるが、実測値 97 KOe は理論値の絶対値 105 KOe とかなりの一致を示している。また、実測値は符号をつけて、約

--97 KOe と理解すべきである。

最近、Locher and Geschwind が Al_2O_3 に稀釈した常磁性 Ni^{2+} イオンの ENDOR スペクトルから Ni^{2+} イオンの anisotropic hyperfine coupling constants を決定し、 $A/h=36.767$ Mc/sec、 $B/h=32.66$ Mc/sec を与えている。これらは、上記の内部磁場の値の実測値 34.5 Mc/sec (97 KOe) とよく一致している。この一致は当然と考えられる。何となれば、cubic symmetry 結晶場で基底状態が軌道 1 重項であるイオンについて、基底状態の電子の波動関数が常磁性の状態と強磁性の状態とで殆ど変わらないと考えられるからである。このことは、基底状態が軌道多重項になっているイオンについては、期待出来ない。

参考論文其の一は、強磁性 CrO_2 の Cr^{53} の NMR が定常法で観測された報告である。参考論文其の二は Ni- および Ni-Zn-フェライトにおける Fe^{57} の NMR をパルス法で観測した結果である。共鳴線は定常法で測定するには、幅が広すぎるのである。Ni-フェライトにおいて、 Fe^{3+} について 2 本の共鳴線が検出され、また、Ni に対する Zn の substitution の効果が詳細に研究された。さらに、Mössbauer 測定もあわせて行なわれ、結果の検討がなされている。参考論文其の三は、UHF 帯のパルス法 NMR 装置を組み立て、Mn-フェライトの Mn^{55} の NMR を観測したものである。参考論文其の四は、 Fe_4N の Fe^{57} 、 Mn_4N の Mn^{55} の NMR をパルス法で観測し、それぞれ 2 本の共鳴線を検出したものである。定常法では 1 本しか観測されていなかったのである。参考論文其の五は、NMR の測定において、spin echo が第 1 と第 2 のパルス間の時間間隔の関数として、振動的になる 1 例として、四重極相互作用による spin echo modulation effect の場合を示したものである。

論文審査の結果の要旨

物質の内部磁場の測定の手段としては、

- ① 核磁気共鳴 (NMR)
- ② Mössbauer effect
- ③ 核比熱
- ④ 核整列

等の方法があるが、①は原理的には核磁気モーメントを有する核を含む物質すべてに適用することが出来る。

磁性体の内部磁場の理論的考察において、イオン結晶の方が金属あるいは共有結合を持った結晶よりも取り扱いが容易であるように思われる。それはイオン結晶では着目しているイオンの周囲がそのイオンにおよぼす影響を結晶場で置きかえることが出来、いわゆる 1 イオン近似で話をすすめることが出来るからである。

従来、阿部久の所属している研究室等で種々の酸化物内の transition metal ion の内部磁場を NMR の方法で測定して来たが、その殆どすべてが Fe^{3+} イオンと Mn^{2+} イオンとについてであった。これと異なる電子構造を有する transition metal ion について内部磁場を調べることは意味あることである。阿部は Ni-フェライトにおける Ni^{2+} イオンを選んだのであるが、それは、NMR 信号の検出の可能性を

深く考察した結果である。また、共鳴線の幅の広いことと弱いことを予想し、試料の作製、信号の搜索を慎重に行なった結果、パルス法で 34.5 Mc/sec のところに幅約 7 Mc/sec の spin echo を検出したのである。echo decay time は $200\mu\text{sec}$ であった。34.5 Mc/sec は内部磁場 97 KOe に相当するが、磁場の向きは負であることは、次の如く理論的に決定したのである。

核磁気モーメントを有する核に作用する内部磁場 H_N は周囲の電子との相互作用によるものである。四重極相互作用を除いて、core electron の polarization による内部磁場約 -275 KOe、軌道内部磁場約 $+170$ KOe、周囲の電子の磁気モーメントによるものは negligible であるとして、 H_N の理論値約 -105 KOe を得た。従って、実測値は、 -97 KOe とすべきであり、これは理論値とよく一致しているとみるべきである。

共鳴線の幅は、同物質における Fe^{57} のそれよりもかなり広いが、これは、 Ni^{2+} イオンでは g-値や双極子相互作用が僅かながら異方性を有するためであり、一方このことは、 Fe^{3+} イオンでは完全に neglect 出来るからであるとしている。最近 Locher and Geschwind は Al_2O_3 に稀釈した常磁性 Ni^{2+} イオンの ENDOR スペクトルから、この物質における Ni^{2+} イオンの超微細結合定数を決定し、

$$A/h=36.767 \text{ Mc/sec}, B/h=32.66 \text{ Mc/sec}$$

を与えているが、阿部の測定値とよく一致している。この一致は、基底状態で軌道 1 重項であるイオンについて基底状態の電子の軌道波動関数が常磁性と強磁性とで殆ど変わらないと考えられることから、当然であるとした。

参考論文は、いずれも定常法あるいは、パルス法を用いての NMR による研究である。

要するに、阿部久は、新しい NMR スペクトルを検出し、これを理論的に解明し、電波分光学の分野に重要な新知見を加えたものであって、この分野の発展に寄与し、優れた研究能力を有することが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。