

【 49 】

氏名	西田良男
	にしだよしお
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第112号
学位授与の日付	昭和40年12月14日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>Spin-Lattice Relaxation of Cr<sup>3+</sup> in Coexistence with Ti<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
	(アルミナ結晶中に2種類の常磁性イオン・クロムとチタンが存在する場合のクロムイオンのスピン格子緩和)
	(主査)
論文調査委員	教授 内田洋一 教授 高橋 勲 教授 富田和久

論文内容の要旨

主論文は、2種類の常磁性イオンが存在する結晶について、2つのスピン系間のスピン・スピン相互作用を媒介にして起こるスピン格子緩和を調べたものである。

実験に用いた試料は Cr<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の両方を含むアルミナ単結晶で、Cr<sup>3+</sup> の濃度はおよそ0.02%、0.1% および0.4%の3種、Ti<sup>3+</sup> のそれは0.03%までであった。測定は遅いスピン格子緩和を示す Cr<sup>3+</sup> のスピン格子緩和時間 T<sub>1</sub> について、液体ヘリウム温度領域で減衰法を用いて行なわれた。一般的な結果として、T<sub>1</sub> は速いスピン格子緩和を示す Ti<sup>3+</sup> の存在によって短くなり、その温度依存性も変化した。また、これらの変化は Cr<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の各濃度および Cr<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の共鳴エネルギーの差に関係した。

著者は、2つのスピン系および格子系とのエネルギー授受を記述する rate equations を設定し それから得られる解に実験結果を比較した。rate equations の取扱いでは、Ti<sup>3+</sup> を媒介として起こる Cr<sup>3+</sup> のスピン格子緩和は Cr<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の間でのエネルギー授受、ついて Ti<sup>3+</sup> から格子へのエネルギー授受という2段の過程で起こっていると考え、そして、いずれの過程が全体の緩和過程に隘路として作用しているかは T<sub>1</sub> の温度変化から推定しうることが示される。実験はまず Cr<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の共鳴エネルギーが等しい所で行なわれたが、著者の観測によれば、T<sub>1</sub> は0.03%位の Ti<sup>3+</sup> の存在で著しく減少した。さに、この際 Cr<sup>3+</sup> の濃度が0.1%の試料では T<sub>1</sub> の温度変化は Ti<sup>3+</sup> のそれと平行に変化しており、Cr<sup>3+</sup> から Ti<sup>3+</sup> へのエネルギー移行が非常に速く起こっていると解釈されるが、これは T<sub>1</sub> の実験値が rate equation の解において Cr<sup>3+</sup> から Ti<sup>3+</sup> への交叉緩和が速いとした近似における予想値と一致することからも確かめられる。

一方、Cr<sup>3+</sup> の濃度が0.02%の結晶では同様の考察によって Cr<sup>3+</sup> から Ti<sup>3+</sup> への交叉緩和がエネルギー移行の隘路になっていることが解った。このように Cr<sup>3+</sup> と Ti<sup>3+</sup> との交叉緩和が Cr<sup>3+</sup> の濃度の減少で遅くなるという事実は非常に稀薄な結晶(0.02% Cr)では spectral diffusion が遅くなり、hole-burning が現われるという実験事実に対応するものと考えられる。

つぎに最も濃度の高い結晶 (0.48%  $C_r$ ) では, rate equations の予想に反して 0.024%  $T_1$  の存在は何等  $T_1$  の減少をもたらさなかった。これに対して著者は,  $C_r^{3+}$  の濃度が増加したため  $C_r^{3+}$  の 4 準位間での全体的交叉緩和が激化されることおよび  $C_r \sim C_r$  イオンペアが殖えて, それが緩和過程に  $T_1$  と同様な役割を果たすため,  $T_1^{3+}$  の影響が無視されるに至ったものと考えた。

結果的にいって, 0.1%  $C_r$  を含む結晶で rate equations の取り扱いが最も明確な記述を与えることが解ったが, このことは (1)  $C_r^{3+}$  の spectral diffusion がこの濃度領域で速く起こり, 従って共鳴準位の拡がり homogeneous な性質をもち, かつ (2)  $C_r^{3+}$  の 4 準位中測定している準位対間の緩和が 2 準位が孤立しているとしてよく近似され得ることに原因すると考えた。

最後に  $C_r^{3+}$  と  $T_1^{3+}$  の共鳴エネルギーが一致しない場合も実験したが, この場合でも, 弱いながら  $C_r^{3+}$  のスピン格子緩和は速められることが認められた。この効果は多くの  $C_r^{3+}$  と  $T_1^{3+}$  を含んだ多重フリップによるものと考えられるが,  $T_1$  の観測値は定量的には簡単な rate equations から考察できなかった。著者は, この場合には, 空間的な spin diffusion や spectral diffusion の効果をも考慮に入れることが必要であると結論している。

参考論文その 1 はルビーメーザを作り, その動作特性と, ルビー  $\{(C_rAl_{1-x})_2O_3\}$  のクロムイオン濃度の関係を調べたものである。結果としてルビーメーザ設計の最適クロムイオン濃度は 0.09~0.05% であること, また, 0.1%  $C_r$  以上の濃度ではメーザ作用が見られないことを見出した。

その 2 および 3 は, メーザ作用の濃度依存性に関し, ルビーの  $C_r$  イオンのスピン格子緩和および交叉緩和が,  $C_r$  イオン濃度の増加で, どのように変化するかを測定したものである。その結果, 0.01%  $C_r$  以上の濃度ではスピン格子緩和は濃度に依存していることがわかった。

その 4 は, クロムイオンの濃度に依存したスピン格子緩和の機構が, 母体結晶におけるクロムイオンペアの交換相互作用に関係しているという仮定に立って, 母体結晶を変えて (ルビーと明パン) スピン格子緩和時間の濃度変化を比較した。結果は, 仮定を支持するものであった。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は, 結晶中に 2 種類の常磁性イオンが存在するとき, 2 種のイオンのスピン励起エネルギーが異なる過程をへてスピン格子緩和へみちびかれるかの複雑な現象をはじめて詳細に解析した報告である。著者は, この目的で単一イオンとして存在する場合, その性質のすでによく知られた  $C_r^{3+}$  を第 1 種のイオンにえらび単一イオンとして存在するとき, 緩和時間の極めて短い  $T_1^{3+}$  を第 2 種のイオンに選択し, これをアルミナ単結晶に溶解した。そして,  $T_1^{3+}$  のある一定濃度に対し,  $C_r^{3+}$  の濃度を種々変化したとき,  $C_r^{3+}$  のスピン格子緩和時間  $T_1$  を液体  $H_2O$  温度域でかつ減衰法を用いて測定したのである。

実験結果は甚だ複雑である。申請者は Schumacher によって論議せられた方法に従って相互に dipolar 相互作用を及ぼし, それぞれは格子に相互作用を及ぼす 2 つのスピン系に対する rate equations を設定し, それを基礎として, スピン格子緩和時間に対する表式を得ている。この表式に従えば,  $C_r^{3+}$  の濃度が 0.1% の結晶では  $C_r^{3+}$  から  $T_1^{3+}$  へのエネルギー移行が非常に速く起っていると理解されねばならなくまた, 実際このような理解に対応して  $T_1$  の温度変化は  $T_1^{3+}$  のそれに一致した。一方, 同様に  $C_r^{3+}$  濃

度が 0.02% の結晶では  $\text{Cr}^{3+}$  から  $\text{T}_1^{3+}$  への交叉緩和がエネルギー移行の隘路になっていることが明確となったのである。つぎに最も濃度の高い結晶 (0.45%  $\text{Cr}$ ) では、上の rate equations の予想する所に反して、 $\text{T}_1$  の存在は何等  $\text{T}_1$  の減少をもたらさなかったのであるが、著者は、これは  $\text{Cr}^{3+}$  の 4 準位間の全体的交叉緩和が激化、そもそもの rate equations 設定時の仮説に反した現象と考えたのである。

これを要するに、本論文は、2 種類のうすめた常磁性イオンのスピンスピン間、スピナー格子間相互作用によって生じるスピナー格子緩和を測定し、かつ、これらの間に rate equations を設定し、その解を基準として考察を加えることに重要な意義を見出したものであって、甚だ創意に富み、学術上貢献するところ多く、理学博士の学位論文として価値があるものと認められる。