

【 32 】

氏名	新庄輝也 しん じょう てる や
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第104号
学位授与の日付	昭和41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	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Mössbauer Effect in Antiferromagnetic Fine Particles (反強磁性微粒子におけるメスbauer効果)
論文調査委員	(主査) 教授 高木秀夫 教授 可知祐次 教授 高田利夫

論文内容の要旨

強磁性体や反強磁性体における磁性原子の核に作用する内部磁場の値を求めることは、その物質の磁性について有用な知識を与える。メスbauer効果はその内部磁場を観測する有力な手段である。さて、内部磁場が観測されうる機構を考察してみると、内部磁場を生ずる原因である、核の周囲にある不対電子スピンの緩和時間が、核のラーモア振動周期(約 10^{-8} sec)より長いことが必要であり、短いときには、内部磁場はその平均として零と観測されるはずである。著者はこの点に注目して、試料として反強磁性体微粒子をとりあげ、そのメスbauer効果の吸収スペクトルがどのように内部磁場の緩和時間に依存するかを観測し、理論的考察をした。

反強磁性体の微粒子には強磁性体微粒子の場合と同様に、superparamagnetism の名で知られているように、粒子全体の不対電子スピンの結合したまま、熱揺動する現象があり、その早さは粒子の大きさと温度とに関係している。したがって、粒子および温度を変化させて測定すれば、種々の緩和時間をもつ内部磁場中の原子核の吸収を測定することができる。逆に微粒子の磁性研究という観点からみれば、鉄のメスbauer効果はおよそ 10^{-8} sec という短い観測時間をもっているから、非常に小さい粒子のsuperparamagnetism の動的な振舞いを研究することができることになる。

反強磁性微粒子の試料としては約 400°K にネール点をもつ $\alpha\text{-FeOOH}$ をとりあげている。この物質を、第一鉄溶液にアルカリを加えて後、酸化することにより合成し、また陽イオン濃度を調節することによって粒度を調整している。粒度の決定はX線回折、電子顕微鏡およびガス吸着により求めており、粒子の平均の大きさは $3 \times 10^{-18}\text{cm}^3$ より $3 \times 10^{-15}\text{cm}^3$ にいたる7種類である。

メスbauer効果の常温における測定では、粒度の大きい試料は通常の6本の吸収を示し、その内部磁場は約 365kOe である。体積が 10^{-17}cm^3 以下の試料になると、内部磁場は完全に消失し、4重極相互作用による新しい2本の吸収に変化する。この場合、粒子中の不対電子スピンの振動は核のラーモア周期より早くなったことを示している。この6本から2本への推移およびその中間状態の様子は理論的に予想されるも

のとほとんど一致することを観測した。この理論は、Blume が常磁性イオンのメスパワー効果の場合に考察したもので、反強磁性粒子の場合に類推することができる。すなわち、粒度が小さくなり、スピンの振動が核のラーモア周期に近づくと、観測時間と吸収エネルギー幅との間の不確定性原理から6本の吸収がぼけ初め、さらに、粒度が小さくなると、6本は消失して、2本が次第に明瞭になるが、ここで2本の強度が等しくないという領域がある。それは、核の励起状態の2つの準位（核スピン数 $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ ）がそれぞれ磁場中で分裂する大きさが異なるためであり、2つの準位と2本の吸収の対応を推定している。この事実は、常磁性状態の4重極相互作用の符号を決める新しい一つの方法であることを指摘している。さらにこの結果と、反強磁性状態における4重極相互作用の現われる様子とを比較し、結晶電場の傾きが反強磁性スピンの方向と直角の関係にあることを結論している。この試料は斜方晶系であり、反強磁性のスピンの方向はC軸に平行であるが、軽い元素の位置が明らかでないので、理論的には結晶場の傾きは決められない。

著者は、つぎに、 $3 \times 10^{-17} \text{cm}^3$ の大きさの試料について常温から 85°K までの温度範囲にてメスパワー効果を観測し、その吸収の変化を調べ、常温で粒度を変えて測定した結果とだいたい一致した結果を得ている。

superparamagnetism の緩和時間は異方性エネルギーと温度の函数であるから、上記の結果から粒度と温度の実験値を用い、異方性エネルギーを求め、 10^{-4}erg/cm^3 程度の妥当な値を得ている。かくしてメスパワー効果が微粒子の粒度測定法として利用できることを主張している。

参考論文その1およびその3は、メスパワー効果の測定により V_2O_5 中にわずかに添加した Fe の内部磁場の温度変化を求めることによって、 V_2O_5 の磁性を研究したものであり、低温相では反強磁性であることを結論し、半導体—金属の転移点で、反強磁性より常磁性に変化し、しかも低温相から予想されるネール点とは一致しないことを指摘したものである。参考論文その2およびその4は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の微粒子の磁性の研究であり、後者は、メスパワー効果による superparamagnetism の観測が初めて報告されたものであり、主論文の研究の端緒となったものである。前者は、固有のスピンの方向がある温度（モーリン点という）で変換するが、その温度が粒度の減少とともに大きく低下する事実を見出した興味ある研究である。その5は、メスパワー効果を用い α -, β -, および $\gamma\text{-FeOOH}$ の磁性を研究したものであり、その6は、 Fe_2B 中の B 核の内部磁場をスピンエコー法 NMR で測定し、エコー強度が振動する現象を研究したものである。その7は Fe_2B , FeB , Fe_3C の強磁性金属化合物を、その8は Fe_3Si , Fe_5Si_3 の規則格子型強磁性体を、それぞれメスパワー効果を用いて内部磁場および isomer shift を求め、金属原子と非金属原子との間の結合性を論じたすぐれた労作である。

論文審査の結果の要旨

メスパワー効果は、原子核が核外の不対電子から受ける内部磁場を観測する有力な手段である。したがって、磁性体研究に利用され、多くの成果をあげているが、そのほとんどは、内部磁場の緩和時間が非常に長い場合と、非常に短い常磁性状態の場合に限られている。この両者の中間状態を系統的に調べておくことは、今後メスパワー効果の研究にとって非常に重要なことである。この種の中間状態は強磁性体ある

いは反強磁性体の微粒子において実現されるのであって、著者らは、すでに、 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_3$ について微粒子のメスパワー効果を初めて観測しており、その後著者以外に1, 2の報告を数えるが、いずれも断片的である。著者は主論文において反強磁性体として $\alpha\text{-FeOOH}$ をとりあげ、数種の粒度の試料につて、系統的にそのメスパワー効果を研究した。

強磁性体の微粒子は superparamagnetism を示すことはすでに静的磁気測定によって知られており、この現象は粒子全体の磁気モーメントが熱擾動する現象であることがわかっている。このときの観測の可否は、磁気モーメント緩和時間と静的磁気測定に必要な時間(数sec)との大小に関係している。メスパワー効果においても、磁気モーメントの緩和、すなわち、内部磁場の緩和時間と核のラーモア振動周期(約 10^{-8}sec)との大小に関係している。したがって、メスパワー効果では superparamagnetism の動的な振舞を研究することができ、大きい利点がある。

反強磁性の superparamagnetism は静的測定にては十分観測できず、動的な観測により初めてその存在が確認できるのであって、この意味においても著者の研究はすぐれた成果といえる。内部磁場の緩和時間は粒度と温度の函数であるので、著者は、常温において粒度を変えた場合、および粒度を一定にして温度を変えた場合の両者についてメスパワー効果の吸収スペクトルを求めている。粒度を小さくし、あるいは温度をあげると、6本に明瞭に分かれていたスペクトル線は次第にぼけ初め、ついには新しい2本の吸収線になること、2本の吸収線には、初め強度の不同があり、最後に等しくなることを見出している。これの理論的考察は、Blumeが常磁性イオンの極低温におけるメスパワー効果に与えた理論にあてはまり、その予想と一致していることを確かめ、さらに進んで核の励起状態の4重極相互作用による2つのエネルギー準位を吟味し、反強磁性スピンの方向と結晶場の傾きの方向の関係を求めて、新しい知見を加えている。さらに superparamagnetism の臨界温度、あるいは臨界体積の値より磁気異方性エネルギーとして妥当な値を求めている。逆に磁気異方性エネルギーが既知の場合粒度測定法として利用できることを示唆している。なお内部磁場の粒度依存性は、観測できる範囲ではほとんど認められなかったと述べている。

参考論文は8編あるが、そのほとんどは、メスパワー効果を縦横に駆使して、物質の内部磁場および isomer shift を求め、他の磁性の測定と相まって、磁性の種類、磁性原子と周囲の他元素原子との結合状態を論じたものである。特に V_2O_3 については、反強磁性体であることを結論し、2, 3の重要な結果を得ている。また $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ については、モーリン点が、粒度が小さくなるにつれ、著しく低下することを見出しているが、いずれもすぐれた労作である。

要するに、新庄輝也は、反強磁性体微粒子のメスパワーの効果について、内部磁場の緩和時間が、核のラーモア振動周期と相前後する中間領域の吸収スペクトルの模様を詳細に研究したのであって、磁性研究分野の発展に貢献するところが大きい。参考論文は種々の物質にメスパワー効果を応用し、他の物性の測定と併せて新知見を得たものであり、物性全般について深い知識と十分な研究能力とをもっていることがわかる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。