

氏 名	徳 永 康 夫 とく なが やす お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 273 号
学位授与の日付	昭 和 48 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 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	Paramagnetic Relaxation under High Magnetic Field (高磁場における常磁性緩和の研究)
論文調査委員	(主査) 教 授 長谷田泰一郎 教 授 松原武生 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は強磁場下広い周波数域中において常磁性緩和現象を、非共鳴緩和法によって実験的に研究したもので、スピン系内の熱平衡達成の緩和機構における同種又は異種イオン間の交叉緩和現象、およびスピン系と格子系との緩和機構に対するこれらスピン系内の緩和機構の影響を調べたものである。

論文の第一部において、 $\text{Ni}^{+2}(3d^8)$ という比較的単純なエネルギー準位を有するイオン系の中で、殊に軸対称性のよい結晶場を持つ NiTi タットン塩について詳しい実験を行なっている。磁場中での各準位間の混合が少くエネルギーレベルが正確に推定できることを利用し、交差緩和の機構をよりミクロ的な立場から解明することを試みている。イオン濃度と緩和時間の関係を、交叉緩和に関与するイオンの個数をパラメーターとして表わし得ることを実験的に明らかにした。特に高い濃度領域では緩和のおこる磁場巾との関係が、同じ対応関係にあることを見出し、多重交差緩和過程の機構が、双極子相互作用の巾の重量によって説明できることを示した。又交差緩和時間とスピン格子緩和時間を分離して測定することに成功し、交差緩和が有効な磁場領域では、スピン格子緩和時間が確実に短くなっていることを実験的に明らかにした。殊に液体ヘリウムのラムダ点温度の上下におけるこの効果の著しい差異から、格子系と温度浴との間の緩和過程の中味をかなり明確に分離整理することに成功している。更に実験的に直接、格子系とスピン系との間の緩和時間を分離検出し、その温度磁場依存性を決定している。申請者は、これら夫々に分離検出した諸緩和時間の温度磁場依存性を比較検討して、この塩の低磁場域におけるスピン格子緩和時間の理論との不一致は、格子温度浴緩和の効果の導入では取除き得ないことを決定的に示した。

論文の第2部においては、 Co^{+2} イオンにみられるスピン格子緩和の異常について、 Ni^{+2} イオンとの間の交差緩和であろうという予想を、エネルギー準位の間隔交差の精密な確認と共に、 Ni^{+2} イオンの極度な低濃度にいたる実験によって決定的なものとした。更に、 Ni^{+2} イオンの間の交差緩和が交流帯磁率の高周波極限断熱常磁率の値に与える効果を定量的に明らかにして、交差緩和現象の熱力学的内容を明確にした。 Co^{+2} イオン塩のスピン格子緩和を数万ガウスにまで拡ろげて測定した結果、鉄族イオンではじめ

て Van Vleck の理論と定性的に一致する傾向を見出した。

第3部は、スピン対を作っている系の間の交差緩和を研究したもので、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ において従来未分離であった高周波域における交差緩和を新しく開発した周波数シフト検出法によって分離することに成功した。広い磁場域にわたって求められたエネルギー準位から計算した断熱帯磁率の温度変化は、実験とよい一致を与えている。

以上、高磁場、高周波域における常磁性緩和現象の中から互に相関する緩和過程を、夫々独立に分離検出して、夫々の特徴を実験的に明らかにしたものであって、特にスピン格子緩和と、交差緩和、およびスピン格子緩和と格子浴間緩和の相関について新しい知見を得ている。

論文審査の結果の要旨

磁場の下における常磁性緩和現象は、スピン系内の緩和、スピン系と格子系間の緩和、更に格子系と温度浴との間の緩和に大まかに分けられているが、本来単純に独立なものではない。従来多くの研究において、個々に明確に分離して取出す努力が積上げられているが、現在尚多くの重要な問題が残っている。磁気共鳴法によって、個々のエネルギー準位間の緩和を取り出す試み、非共鳴法によって、十分に離れた緩和時間を持つ機構を分離する試みは、ある程度成功しているが、各々の緩和過程の相互の相関を把えるには、実験が夫々個々独立であり過ぎる。

本申請論文は、十分に広い周波数、磁場、温度における実験によって、試料中のイオン濃度も又広い範囲の中から適切に選ぶことによってこれらの諸緩和現象を、個々に分離検出し、同一の物質の中で、相互関連した状態で把えることを目指したものであって、実際にいくつかの成功を収めている。

論文の第1部では、軸対称性のよい結晶場にある Ni^{+2} イオン系について詳細な実験を行なっている。十分に正確にエネルギーと波動関数を知っている準位間のスピン緩和、スピン格子緩和を広い濃度範囲にわたって測定した。イオン濃度と交差緩和の有効な磁場の領域中、夫々の間の関連が、交差緩和に関与するイオンの個数をパラメーターとして記述できることを明らかにした。従来もこの方向の研究はいくつかあったが磁場中の準位について不確かさが大きいため明確な理論が出来なかった。申請論文では殊に高濃度領域については、交差緩和が双極子相互作用の巾の重畳によって定量的に説明出来ることを示している。又交差緩和とスピン格子緩和の相関について実験的に検証し、更に従来見落されていた交差緩和時間の温度依存性の存在を明確に示した。スピン格子緩和については従来 Van Vleck の理論が最も妥当な機構であると考えられているにも関わらず、確実に実証されているとはいえない。スピン格子緩和の理論との不一致は格子温度浴間の緩和との相関によって説明されてきたが、申請者は、この両者を夫々独立に分離して検出し、各々の温度磁場依存性を比較検討し、従来の理解は不充分であることを明示している。殊に低磁場域のスピン格子緩和については、従来見落されていた機構の導入が必要であることを提示しているのは重要な成果である。

第2部においては、 Co^{+2} イオンのスピン格子緩和時間の異常が微量に存在した Ni^{+2} イオンとの交差緩和によることを精密に確証しているが、重要なのはむしろ交差緩和による断熱帯磁率の値を熱力学的に内容を明らかにしたことである。

第3部では、スピン対間の交差緩和を取扱っているが、基底準位がシングレットであるスピン対系では、温度の低下と共に、断熱帯磁率と孤立帯磁率のひらきが次第に大きくなる場合があることを示しているが、これは将来、交差緩和の研究が温度の効果と共に発達する短範囲規則度の検出に利用できる可能性を示したものであるとして注目される。

以上、これら一連の研究は、常磁性緩和の機構について、尚未分化である諸過程を分離検出し、その相関関係を研究する道をひらいたものである。参考論文はすべて共著であるが、内四編は常磁性緩和の実験の前駆的なもの、および新しく開発した実験法に関するもの、他の二編は、この研究の途中に展開した断熱磁化冷却法に関するものである。

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。