

氏 名	天 谷 喜 一 あま や き いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 217 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 5 月 24 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	高周波、高磁場に於ける常磁性緩和現象の研究
論文調査委員	(主 査) 教授 長谷田泰一郎 教授 松原武生 教授 富田和久 教授 山本常信

論 文 内 容 の 要 旨

極低温度域における電子スピンの常磁性緩和現象はスピン系内のスピンスピン緩和とスピン系と格子系の間のスピン格子緩和に大別され共に常磁性共鳴吸収の現象を通じて理論的に実験的に研究されている。本論文申請者はスピン系の中でことなつたエネルギーレベル同志の間でエネルギーを交換するいわゆる交差緩和現象をとり上げその緩和機構を微視的により明らかにするため外部磁場と結晶の量子化軸との角度、外部磁場強度及びスピンの濃度に対する緩和時間の変化を詳細に調べることを計画した。研究手段として常磁性非共鳴緩和現象によつたのは共鳴法におけるように磁場強度と測定周波数の間に共鳴条件という制約がない為、充分に広い磁場範囲中で磁場と緩和時間の関係が調べられるからである。

100Hz~1MHz, 最高 6 万ガウスにわたる測定装置を完成し以下 3 つに大別される スピン系について交差緩和を観測した。先ずエネルギー準位が適当な対称性の結晶場の中で等間隔でないイオン系として Ni^{+2} を含む数種の無機化合物の単結晶について外場中で交流帯磁率を測定し、丁度外部磁場中でレベル間隔が 1:1 又はレベルが交差する点の他に整数化になるいくつかの点でも交差緩和が現われることを観測した。整数比になる点では実は数個以上にのぼるスピんクラスター内での同時スピんフリップフロップが緩和機構になっている。イオン濃度を充分に広い範囲で変化させて緩和に関与しているスピんクラスターの大きさと緩和時間の関係を明かにした。又交差緩和の中心磁場からの磁場のズレと緩和時間の関係を明確に把えた。殊にレベル間の転移確率を正しく考慮に入れることによって緩和時間とクラスター個数と濃度との関係が理論的矛盾なく理解出来ることを示した。次に異種イオン間の交差緩和を同じ Ni^{+2} イオンの異なる結晶内位置にあるイオン間の場合、および Ni^{+2} イオンに対して Fe^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} など異種イオンの混晶した場合について観測した。これらの実験を通じて広い磁場範囲広い周波数範囲にわたって交差緩和の機構を解明した。 Co^{+2} イオンのスピン格子緩和について長年のナゾであつた異常は微量に存在する Ni_2^{+} イオンとの交差緩和であつたことが究明されている。もう一つ別なイオン系として $S=\frac{1}{2}$ のスピんが 2 個対を作つて反強磁性的に結合しているイオン対系が $S=1$ の Ni^{+2} のスピン系と類似のエネ

ルギーレベルを持っている。この様な系として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ をえらび交差緩和を通じてそのレベルを始めて一義的に決定した。

申請者は論文の第二部においてこの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ という物質が外部磁場を増加して行く過程でレベルの交差が起る点でエントロピーが増大することを利用して、断熱消磁の逆過程、断熱磁化過程によって強磁場下極低温を生成する手法となることに注目し、実験を試みた。原理的には20年以前より提案されており、実験的試みも二、三あったが、いずれも成功していなかったが、上記の物質による試みは、38 KG の下で 0.2°K に到達することに成功した。丁度レベルが交差する点で温度は極小となるが、充分な低温に達するとスピンの規則配列が生じることが見出された。この場合スピン系は $S=0$ と $S=1$ のレベルのみが占有されている特殊な状態にあるため発生する規則配列は従来知られていない新しいタイプのものとなっていることが予想されている。同様な実験を $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ についても行ない、定性的に同様な結果を得ている。

論文審査の結果の要旨

申請論文はその第一部においては常磁性非共鳴吸収の実験を通じて常磁性スピン系中のスピンスピン緩和とスピン格子緩和の機構を把えることを目標として出発している。常磁性共鳴吸収においては外部磁場と周波数の間が共鳴条件できびしく制約されているため広い磁場周波数域で緩和機構を一般的に把えることが出来ないという観点から、非共鳴的方法を再検討し超伝導ソレノイド中における広い周波数域にわたる帯磁率測定法の開発を試みた。100Hz~10MHz 数万ガウス域までの測定が可能となったのは従来の領域を1ケタ以上上げたことになり、これによって申請者はスピンスピン緩和機構のうち特に交差緩和について広範な実験の集積を行った。隣接するスピン対の間でみられる交差緩和の他にスピンレベルの間隔が整数比の位置にも多くの交差緩和が見出され数個以上のスピנקラスタ中の同時フリップフロップによる緩和機構を把えることに成功し、交差緩和現象の中から多体的スピンのダイナミックスを定量的に検討する糸口をひらいたといえる。更にスピン濃度の充分に広い範囲にわたる測定からこのスピנקラスタの大きさと緩和時間との関係を検討し、従来の理論的考察により微視的な考慮を加える必要のあることを示した。

交差緩和の機構を更に一般的に把えるため異種スピン間の交差を観測することを試み Ni^{+2} イオン系に対し Fe^{+2} Mn^{+2} Co^{+2} 等種々の異ったタイプの交差を期待されるスピンとの混晶について研究を行っている。そこでは交差する個々のエネルギー準位の転移確率と全体の交差緩和時間との関係を求めた。殊に非共鳴法によったことによって、交差場値からズレた磁場における緩和時間を実験的に求めることに成功し、把えている交差緩和の機構を明かにした。この混晶系の中で Ni^{+2} - Co^{+2} 系における実験は Co^{+2} スピン系のスピン格子緩和について、長い間ナゾとされていた異常が実は Co^{+2} 中の極微量の Ni^{+2} との間の交差緩和によって引き起されていたことを明確にした。又 $S=\frac{1}{2}$ のスピンの反強磁性的に結合して基底状態 $S=0$ 、励起状態 $S=1$ になっているスピン系について交差緩和の実験を行いスピンレベルを定量的に決定した。

論文の第二部では、第一部の最後に取り扱った物質が、丁度交差磁場でエントロピーが急激に増大するこ

とに着目して断熱消磁法に代って断熱磁化によって極低温がしかも強磁場中で得られる事をはじめて示した。現在この物質による最低温度は 0.2°K で、磁場は 38KG であるが、この数値は核偏極をはじめ多くの新しい実験の可能性をひらいたといえる。特にこの磁場を中心として前後ある相境界の中で全く新しいタイプの磁気規則配列構造の存在を見出したのは、重要な結果であり、今後断熱磁化法による極低温の生成と共にこの新しいタイプの磁性の研究が誘発されるものと思われる。

参考論文は全て本論文の予備的実験の報告である。申請論文は低温磁性の分野において、スピン多体相関の問題を交差緩和を通じて研究することの可能性を拓いた事、及び断熱磁化法によって強磁場下極低温を得る方法を新しく開拓した点、更に新しいタイプの磁気規則配列を見出した点において重要な寄与があったと言える。

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。