

氏 名	西 原 弘 訓 にし はら ひろ のり
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 233 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 47 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	NMR OF Co^{59} IN A FERROMAGNETIC ISING SYSTEM : $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (強磁性アイシング系：二水塩化コバルトにおけるコバル トの核磁気共鳴)
	(主 査)
論 文 調 査 委 員	教 授 長谷田泰一郎 教 授 富田和久 教 授 松原武生

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、一次元イジング強磁性体 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 内における Co^{59} の核磁気共鳴 (NMR) に関するものである。この結晶中において、 Co^{2+} イオンは4つの Cl^- イオンと2つの O^{2-} イオンによってかこまれている。従って Co^{2+} イオンに働く結晶場は主に立方対称の場であり、これに正方対称と斜方対称の場がつけ加わっている。この立方対称の結晶場中では Co^{2+} イオンは軌道三重項状態 ${}^4\text{T}_1$ が基底状態となり、これに低対称結晶場とスピン軌道相互作用が働いてその縮退がとける。最低項であるクラマース二重項を擬似スピン $S=1/2$ を用いてあらわせば、 Co^{2+} イオン間の交換相互作用は極めて異方的となり、このスピン系は極めてよい近似でイジング・スピン系とみなせる。この結晶中ではC軸にそって $-\text{Co}-\text{Cl}_2$ $-\text{Co}-\text{Cl}_2-$ なる鎖がある。スピン間の交換相互作用は、このC軸に沿っては大きく強磁性的であり、鎖間では反強磁性的で小さい。ネール温度は 17.2K であり、スピン容易軸はb軸である。今外部磁場をb軸に平行にかけると、この物質は $H_{c2}=32\text{KOe}$ 程度でフェリ磁性体に、更に $H_{c2}=46\text{KOe}$ 程度で強磁性体にメタ磁性的に変化する。これらを総合してこの物質は現在迄知られている物質中で一次元イジング強磁性体に一番近いものであるといわれている。

申請者は高出力パルス法 NMR 装置を用いて、ヘリウム温度域で零磁場のもとで、この物質の Co^{59} の NMR を探索し、その信号の検出に成功した。その中心周波数は 423MHz で、信号は核四極相互作用により7本に分かれていた。これより内部磁場の値 $420 \pm 0.5\text{KOe}$ 、核四極結合定数 3.8MHz、異方性パラメタ4を得ている。

次に、超伝導マグネットを用いてb軸方向に磁場をかけこの NMR の共鳴周波数の磁場変化を 56KOe 迄測定している。これは先に述べた反強磁性、フェリ磁性、強磁性の3つの状態を含んでいる。その結果、(1)強磁性状態では正の勾配をもった分枝のみが観測された。これは内部磁場の符号が正であることを示している。又(2)各々の分岐において、その勾配が自由な Co^{59} から期待されるものより約30%大きいこと、(3)更にくわしくみれば、この勾配は全磁場領域にわたって一定ではなく僅かに変化していること、(4)メタ

磁性遷移に伴って内部磁場の値にとびが観測されること、を示した。

次いで、これらの実験結果に理論的に解析と考察を加えている。まず、内部磁場の大きさと符号に関しては、常磁性領域での帯磁率の解析より求められた基底状態の波動函数をもとにして計算し $4.2 \times 10^3 \text{ KOe}$ と実験値と非常によく一致する値を得ている。核四極結合定数も同様に 3.4 MHz を得ている。しかし、この波動函数は斜方対称の場を考慮していないので異方性パラメタは 0 になっている。共鳴周波数の磁場変化については、外部磁場と電子の磁化との相互作用によって基底状態の波動函数、従って内部磁場の値が変化し、このことによりその勾配が自由な Co^{59} からの値からずれると説明した。メタ磁性遷移に伴う内部磁場のとびも、鎖の間の交換相互作用を分子場でおきかえ上と同様の機構によるものとして説明した。最後に、共鳴周波数の磁場変化を精密に測定した所、この変化が直線からずれていたが、これは実際の $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン系が、一次元の強磁性体ではあるが、完全なイジング・スピン系ではなく斜方対称の交換相互作用を持っているため、その基底状態では全部のスピンが完全に強磁性的に揃ってではなくて僅かにちぢんで、「スピン短縮」を起しているためであると説明した。

更に C 軸に磁場をかけた場合の共鳴周波数の磁場変化の実験をおこない、そのデータの解析をおこなっている。又 b 軸に磁場をかけた場合、フェリ磁性体の領域で、弱い副次的な NMR 信号を見い出している。又スピン・エコー減衰時間の磁場変化、温度変化の測定もおこなっている。

参考論文 1 はこの本論文の基礎となった $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中の Co^{59} の NMR の検出に関する短い報告である。参考論文 2 は同じ物質中での陽子のスピン格子緩和時間の角度依存性の測定をおこなったものである。参考論文 3 と 4 は本論文と同じような軌道三重項イオンの NMR の検出およびその NMR を用いての物性の研究に関するものである。3 では CrO_2 中の Cr^{53} を、4 では V_2O_3 中の V^{51} をとりあつかっている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、一次元イジング強磁性体 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中の Co^{59} の NMR に関するものである。現在迄にこのような磁性体内の核の NMR については、S 状態のイオン、軌道一重項状態のイオンに関しては多くの実験があったが、 Co^{2+} イオンの如き複雑な軌道三重項イオンについては殆んどその NMR が検出されていなかった。申請者は、基底状態の波動函数が常磁性状態の帯磁率の解析から推定されている $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中の Co^{2+} イオンに着目し、この波動函数をもとにして規則状態での Co^{59} の NMR の共鳴周波数を推定した。次いでその大きな異方的な交換相互作用のためにスピン・エコー減衰時間が長くスピン・エコー信号が検出され易いことを予想し、この信号の探索を試み、高度の技術を用いて NMR 信号の増大機構のない反強磁性体中での軌道三重項イオン Co^{2+} 中の Co^{59} の NMR の検出という非常に困難な実験に成功したものであって、これは極めて意義深い。内部磁場の値の実験値と理論値の一致は極めてよかったが、このような軌道三重項イオンにおいてその内部磁場が解析された例は今まで無かったのである。

次いで、b 軸方向に外部磁場をかけてその共鳴周波数の磁場変化を測定し、自由な Co^{59} から予期されるものからのずれを見い出している。これは Co^{2+} イオンのような軌道三重項イオンの特徴であり、常磁

性状態の Co^{2+} イオンに対しては、ENDOR の方法により、2, 3 観測された例はあるが、規則状態で非常に明確に観測された初めての例である。

更に詳しく共鳴周波数の磁場変化を測定し、これが直線からずれていることを見出した。これは、斜方対称の交換相互作用のために励起状態（2 マグノン束縛状態）が、完全なイジング強磁性体の基底状態に混合されることによって生ずる一次元強磁性体の基底状態の「スピン短縮」によるものであると説明したが、このことは理論的には予想されていたことであり、始めて実験的に明確に検出されたものとして極めて意義深い。

要するに、主論文は一次元イジング強磁性体 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ において Co^{59} の NMR の検出に成功し、その NMR について詳細な実験をおこない、特に一次元イジング強磁性体の基底状態について新しい知見を提供したもので、この分野の発展に寄与する所が少なくない。参考論文は主に本研究の基礎となった軌道三重項イオン内の NMR の検出に関するものである。申請者のこの分野における豊富な知識とすぐれた研究能力を示している。

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。