

さえ確定されていない。さらに 10 年ほど前から、10 K 付近において、種々の物理量に異常が見出されて来た。そして現在では、マグネタイトは、Verwey 点以下で、フェリ磁性と強誘電性とが共存している珍しい物質であるということが認められている。低温相での電気磁気(ME)効果は、1975 年 Radoらによって見出された。以後、77 K および 30 K 以下で測定されており、4.2 K では三斜晶であるが、77 K では ac 面がほとんどミラーである三斜晶であると報告されている。我々は、4.2 K と 77 K の間の対称性の変化と 10 K 付近の異常の関連性に着目し、我々の装置で検出できる最大の温度範囲(4.2 K ~ 60 K)で、静的 ME 効果を測定した。

マグネタイトの低温相には数種類の双晶が存在することが知られている。試料の特定の方向に圧力を加えた上で、磁場中冷却を施すことにより、これらの双晶をコントロールした。ac, bc 各面内で磁場を回転させた際に、それぞれ b 軸方向、a 軸方向に誘起される電気分極 P_b , P_u を各温度において測定した。得られた波形から分極の最大値と最小値の差 ΔP , すなわち磁化の回転による部分と、磁化の回転によらない部分 B_0 を読みとり、それぞれの温度依存性を調べた。 B_0 は、マグネタイトの自発電気分極に相当するものであり、 ΔP , B_0 ともに結晶の対称性に従って変化する量である。

今回の測定から、以下の結果を得た。

1. ΔP , B_0 ともに 6 K 付近で異常を示す。この温度は、既に報告されている自発電気分極および ME 効果の異常を示す温度と一致する。しかし、10 K 付近での大きな対称性の変化は観測されなかった。
2. 45 K 付近で新たに異常が見い出された。この異常は、マグネタイト低温相での a 軸から b 軸へのスイッチングとして説明できる。ME 効果の測定によって、マグネタイトの a - b スwitching が観測されたのは、これが初めてである。

2. 高分解能 NMR における結合スピン系への弱い rf 磁場の効果

小 泉 潤 一

^{13}C を enrich した蟻酸 ($\text{H } ^{13}\text{COOH}$) は、結合電子を介在したスピンスピン間接結合を $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ の核スピン間にもつ。この $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ の結合核スピン系は、ラーモア周波数の差が、スピンスピン間接結合定数 J よりもはるかに大きい、いわゆる弱い結合の 2 スピン系である (AX スピン系ともいう)。このような系では、 ^1H の遷移と ^{13}C の遷移がエネルギーレベルを共有しており、 ^1H にあてたラジオ周波数磁場 (rf 磁場) の効果が直接 ^{13}C の共鳴線にあらわれ、また、緩和の効果も ^1H と ^{13}C とに対して独立ではないことなど、二重共鳴の NMR の実

験ではいろいろ興味ある現象が見られる。

特にこの系では核スピンの両方とも $1/2$ であり、緩和の計算なども比較的容易であること、また、 ^1H および ^{13}C のスペクトル測定用の市販の高分解能 FT-NMR 分光計で実験ができることから、多くの研究がなされてきた。しかし、これらの二重共鳴実験は、 ^1H の二重項の両方に影響を与えるような強い照射用 rf 磁場 (B_2) を用いたものであり、かつその周波数も二重項の中間領域である場合がほとんどである。そこで我々は比較的弱い B_2 を、 ^1H の一方の吸収線に共鳴させた条件、すなわち選択的照射の条件で実験をすることにし、まず B_2 の大きさを求めることから実験をはじめた。

B_2 の大きさを求めるための方法としては、大きく分けて、定常的な方法と過渡的な方法との2つがある。前者は、 B_2 が ^1H に定常的に照射されたときに現れる ^{13}C の共鳴線の分裂を観測するものであり、後者は B_2 をパルス的にかけた時の ^1H の磁化の回転を観測し、パルスの持続時間より B_2 の大きさを求めるものである。

ところが、これらの実験から、予想外の現象や問題点があらわれてきた。まず、定常的な実験からは、 B_2 の共鳴線の分裂間隔が計算に合わないことがわかり、その吸収強度も、緩和の計算から予測できないような特異なものであった。また、過渡的な実験からは、 B_2 の大きさが試料の体積にわたってかなり不均一であること、および、弱い振幅であるにもかかわらず、 ^1H の他の共鳴線への影響が強すぎることなどの問題点が生じてきた。論文では、これらの結果を、他の種々の条件での実験結果および装置についての問題点とともに、いろいろ検討してみた。