

|         |                                                                                                                          |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名     | <b>Edward Lee Boyd</b><br>エドワード リー ボイド                                                                                   |
| 学位の種類   | 理 学 博 士                                                                                                                  |
| 学位記番号   | 論 理 博 第 167 号                                                                                                            |
| 学位授与の日付 | 昭 和 42 年 1 月 23 日                                                                                                        |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当                                                                                                  |
| 学位論文題目  | <b>Nuclear Magnetic Resonance Studies of Some Materials<br/>Containing Divalent Europium</b><br>(ユーロピウム二価化合物の核磁気共鳴による研究) |
| 論文調査委員  | (主 査)<br>教 授 高 木 秀 夫 教 授 山 本 常 信 教 授 雑 賀 亜 幌                                                                             |

### 論 文 内 容 の 要 旨

強磁性体、反強磁性体における磁性原子の核磁気共鳴（以下 NMR と記す）や、磁性原子を含む常磁性体における非磁性原子の NMR を研究することは磁性原子の核の周囲にある不対電子スピンの挙動について有用な知識を与える。著者は強磁性体である EuO の  $\text{Eu}^{153}$  について低温における NMR を観測して、 $\text{Eu}^{2+}$  イオン間の磁気交換作用を追求し、次に常磁性体である  $\text{EuF}_2$  および  $\text{CsEuF}_3$  中の  $\text{F}^{19}$  および  $\text{Cs}^{133}$  の NMR を測定し、それから  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの電子構造を考察した。

EuO は同じ組成比の  $\text{Eu}^{2+}$  のカルコゲン化合物とともに NaCl 型構造をもつイオン結晶である。 $\text{Eu}^{2+}$  の基底状態は  $^8\text{S}_{7/2}$ 、電荷分布は球対称、磁性の原因となる  $4f^7$  の電子は内側に分布している。さらに可能な磁気交換作用は第一隣接  $\text{Eu}^{2+}$  間の交換作用  $J_1$  と第二隣接  $\text{Eu}^{2+}$  間の  $\text{O}^{2-}$  を通しての超交換作用  $J_2$  とよりなると考えられ、磁性の解析に都合のよい物質である。著者は EuO の単結晶を用い、その NMR を定常法により、1.9°K からキュリー点 69°K の間で測定している。得られる共鳴線は線幅の狭い強度の強い一本の線であり、その現われる原因は磁壁のエンハンスメントの機構によると考えている。元来強磁性の NMR の共鳴周波数は飽和磁化の強さに比例するものであり、また NMR の測定は高い精度をもっていることと、測定が外部磁場零の中で行なわれることから、共鳴周波数の温度依存性を求めることは非常に精密な飽和磁化の温度変化を得ることになる。この結果に、 $J_1$  および  $J_2$  を考慮に入れたスピン波理論を適用し、またキュリー点の測定値には Dalton と Wood が求めたキュリー点の表式を改良したものを用いて、 $J_1/k = 0.750 \pm 0.0025^\circ\text{K}$ 、 $J_1/J_2 = -0.130 \pm 0.005$  ( $k$  はボルツマン定数) の非常に精密な値を得ている。これを先に著者らが EuS について得た実験結果と併せ考え、NaCl 型の Eu カルコゲン化合物では、 $J_1$  は正でイオン間距離に強く依存し、 $J_2$  は負でイオン間距離に鈍感であるという従来の分子場近似の解析結果を確認し、 $4f$  電子のスピンの向きをイオン間に伝えるものは、 $4f$  電子の基底状態の近くに準位をもつ仮想の  $5d$  電子であると提唱した Goodenough の考えを支持している。一方共鳴周波数を 0°K に外挿することによって超微細構造定数を求め、従来求められている CaO などの中の 6 配

位の  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2$  などの中の 8 配位の  $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{EuS}$  中の  $\text{Eu}^{2+}$  の各々の超微細構造定数と比較検討している。

次に常磁性体  $\text{EuF}_2$  および  $\text{CsEuF}_3$  の中では  $\text{Eu}^{2+}$  の不對電子密度分布がその隣りにある非磁性イオンの電子と相互作用をもつため、非磁性イオンに不對電子密度分布を誘起し、非磁性イオン核の共鳴磁場の値にずれを生ずるはずである。 $\text{EuF}_2$  中の  $\text{F}^{19}$  の NMR の観測の結果、その共鳴磁場は  $\text{CsF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{F}^{19}$  の共鳴に比してより高い磁場で起こり、すなわち反磁性的ずれを示し、その大きさは外部磁場に比例し、絶対温度に逆比例する結果を得ている。したがって  $\text{F}^-$  における不對電子密度のスピンへの向きは  $\text{Eu}^{2+}$  の 4f 殻のそれと平行であることを示している。 $\text{CsEuF}_3$  中の  $\text{F}^{19}$  の共鳴磁場のずれはほとんど零であり、 $\text{Cs}^{133}$  は  $\text{EuF}_2$  中の  $\text{F}^{19}$  と反対に常磁性的ずれを示した。 $\text{EuF}_2$  の  $\text{Eu}-\text{F}$  の距離は  $2.52\text{\AA}$ ,  $\text{CsEuF}_3$  の  $\text{Eu}-\text{Cs}$  の距離は  $4.04\text{\AA}$  であることから、大ざっぱに云って  $\text{F}^-$  と  $\text{Cs}^+$  における不對電子密度のスピンへの向きに及ぼす  $\text{Eu}^{2+}$  の不對電子密度の影響が距離によって符号を変えることになる。さて Freeman と Watson は  $\text{Gd}^{3+}$  の不對電子密度の動径分布を計算し、4f 殻の不對電子密度は高いが内側にあるので隣りのイオンへの影響は小さく、4f 以外の殻の不對電子の密度は低いが外側にあるのでその影響は大きく、約 2 原子単位の距離でスピンの向きが反転していることを示した。 $\text{Eu}^{2+}$  は  $\text{Gd}^{3+}$  と同じ電子構造をもち、ただ核の電荷に相違のある点を考慮すれば、この理論を上記の実験に適用することができ、共鳴磁場のずれの符号の変化を説明することができる。 $\text{CsEuF}_3$  の  $\text{Eu}-\text{F}$  の距離は  $2.38\text{\AA}$  であり、共鳴磁場のずれを示さないことは不對電子密度分布の結晶方向性の存在を示しており、おそらく先に述べた仮定の 5d 電子スピンの空間分布が関与していると推論している。

参考論文 1 から 3 までは Fe, Ni, Ni-Fe などの蒸着薄膜の製作条件、特に蒸着の際の入射方向と誘導磁気異方性の関係を調べたもので、異方性の原因として比較的微少な格子欠陥をあげている。4 から 10 までは NMR を用いた研究である。4 では  $\text{Fe}^{57}$  の共鳴周波数の温度変化を求め、共鳴周波数は試料の内部歪に敏感であることを述べ、5 ではマグネタイトの共鳴周波数曲線の形を磁区内のスピン回転にて説明し、6 ではフェリ磁性を示す Fe の酸化物の NMR を観測し、磁壁の共鳴によるものと結論したものである。7 ではマグネタイトの部分格子の磁化の温度変化を論じ、8 では希土類ガーネットの部分格子の磁化を分子場にて説明し、9 では  $\text{GdN}$  の  $\text{Gd}^{155}$ ,  $\text{Gd}^{157}$  の NMR を測定したもので希土類を含む強磁性体については初めて観測されたものである。10 では強磁性体  $\text{EuS}$  の  $\text{Eu}^{151}$ ,  $\text{Eu}^{153}$  の NMR を測定しスピンの波理論を展開し、第一および第二隣接の交換作用定数を求め、11 は  $\text{GdCl}_3$  の比熱への磁気的寄与を緩和法にて求め、第一および第二隣接の交換作用定数を求めている。12 はフェライトの記憶磁芯の音響振動モードと磁束模様との関連を決め、マンガニフェライトの内耗が  $\text{Mn}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{3+}$  との間の電子移動によることを示したものである。

## 論文審査の結果の要旨

希土類金属、合金および化合物の磁性は実験的にも理論的にも非常に興味をもたれている問題である。著者は Eu を含む化合物の磁気発生機構について NMR を駆使して優れた成果をあげている。内容的に云って二部に分かれている。一部は強磁性体  $\text{EuO}$  の研究である。この物質の NMR の研究としては、

すでにスピネコー法による研究があるが、共鳴吸収の線幅が非常に広い難点があった。これに反して著者は定常法を採用し、単結晶試料を用いて線幅が非常に狭い強い一本の共鳴線が無磁場中で得たのである。1.9°K とキュリー点 69°K の範囲で測定を行なった結果から精度の高い飽和磁化の温度変化を得ることに成功した。一方 EuO は NaCl 型イオン結晶であり、磁性の原因となる  $\text{Eu}^{2+}$  の 4f 電子の電荷分布は球対称で内側に存在し、可能な磁気交換作用は第一隣接  $\text{Eu}^{2+}$  の交換作用  $J_1$  および第二隣接  $\text{Eu}^{2+}$  間の  $\text{O}^{2-}$  を通しての超交換作用  $J_2$  が考えられ、磁性解析に大変好都合の物質である。そこで著者は  $J_1$  および  $J_2$  を考慮に入れたスピン波理論とキュリー点の表式を用いて、飽和磁化の温度変化より、正で大きい  $J_1$ 、負で小さい  $J_2$  のともに精密な値を得ている。著者らが先に得た EuS の実験結果と併せ考え、イオン間の距離に対して  $J_1$  は強く依存し、 $J_2$  は鈍感であると主張し、4f 電子のスピンの向きをイオン間に伝えるものは仮定の 5d 電子であると提唱した Goodenough の説を支持している。また  $\text{Eu}^{2+}$  の超微細構造定数を求め吟味している。

他の一部は常磁性体  $\text{EuF}_2$  および  $\text{CsEuF}_3$  中の  $\text{Eu}^{2+}$  に隣接するイオンの核、 $\text{F}^{19}$  および  $\text{Cs}^{133}$  について NMR を観測し、 $\text{CsF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  中の  $\text{F}^{19}$  の共鳴を基準とした共鳴磁場のずれを求めたものである。 $\text{EuF}_2$  中の  $\text{F}^{19}$  は常磁性的ずれを、 $\text{CsEuF}_3$  中の  $\text{Cs}^{133}$  は反磁性的ずれを示し、また  $\text{CsEuF}_3$  中の  $\text{F}^{19}$  はずれを示さない。これらの結果に、 $\text{Eu}^{2+}$  に類似の  $\text{Gd}^{3+}$  の不対電子密度を求めた Freeman らの計算を応用することによって巧みな説明を与えて  $\text{Eu}^{2+}$  の電子構造を明らかにし、さらに進んで仮定の 5d 電子スピン分布の存在を推論している。

参考論文は12編あるがそのうち3編は強磁性金属、合金の蒸着薄膜について製作条件と誘導磁気異方性との関連を調べたものであり、7編はいくつかの強磁性体の NMR による、いずれも先駆的研究であり、共鳴の起こる原因を追求し、また部分格子の磁化の温度変化等を観測したすぐれた労作である。その他に  $\text{GdCl}_3$  の比熱への磁氣的寄与を緩和法にて測定し、磁気交換作用を求めたもの、フェライト記憶磁芯の磁気音響共鳴を調べたものがある。

要するに、Edward Lee Boyd は、Eu 希土類化合物の内部磁化を、NMR を巧みに駆使して精密に測定し、交換作用定数を求め、 $\text{Eu}^{2+}$  の電子構造を論じたものであって、磁性研究分野の発展に貢献するところが大きい。参考論文はいずれも強磁性体を扱い、薄膜、NMR による磁性等の研究であって、多くの新知見を得たものであり、磁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があるものと認める。