

Title	低磁場におけるマンガン水溶液のオーバーハウゼ効果の温度および磁場依存性
Author(s)	下地, 貞夫
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29382">https://hdl.handle.net/11094/29382</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	下 地 貞 夫 しも ち さいだ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1059 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 12 月 17 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	低磁場におけるマンガン水溶液のオーバーハウザ効果の 温度および磁場依存性
論文審査委員	(主査) 教 授 伊 達 宗 行 (副査) 教 授 川 村 肇 教 授 伊 藤 順 吉 教 授 金 森 順 次 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

常磁性イオンの水溶液におけるプロトンの核磁気緩和は、Bloembergen が示したように、電子スピンとプロトン・スピンの間の双極子相互作用の他に、交換相互作用 He をも考慮することにより、定量的に説明される。Codrington および Bloembergen はマンガン水溶液について、He の効果が  $T_1$  に優勢に現われるべき低磁場において、二重共鳴の方法、すなわち Overhauser 効果の符号を調べ、これが正であることから、He の存在の明らかであることを示した。一方、 $T_1$  および  $T_2$  の測定から、マンガン水溶液においては、双極子および交換相互作用が同程度の大きさでプロトンの緩和に寄与し、しかも、その相対関係は磁場および温度によって、かなり変化することが知られている。

これを Abragam, の集成した Overhauser 効果の理論に適用すると、分極の符号は低磁場で正、30~40 gauss 以上の磁場では双極子相互作用の影響により、分極の符号は反転して負となることが期待される。しかし、報告されているデータは 50 gauss 迄、分極の符号は正であり、負の効果の影響すら認められない。我々は  $T_1$  および  $T_2$  の測定結果と Overhauser 効果の量的な不一致の原因を調べ、電子スピンとプロトン・スピンの間の相互作用の動的なふるまいを明らかにする目的で、Overhauser 効果の詳細な測定を行なった。

実験法を検討し、期待した正および負の分極を観測することができた。分極の反転する磁場は温度と共に増加し、15~60°C の変化によって、15~72 gauss の範囲を動くことが知れた。ESR コイルのすぐ内側の試料が、ESR 電力の吸収により、平均より 10°C 以上も高くなるが、これを抑えることができたので、Gutowsky らおよび Bloembergen-Morgan の  $T_1$  および  $T_2$  の測定値と調和した Overhauser 効果が得られた。これ迄報告されている前記の実験は、試料内の温度分布の影響を受けて、正の効果が強く現われ過ぎたものと推定された。

低温域における分極の温度依存性の解析および Abragam の方法を用いた計算結果から、交換相互

作用の揺動による分極の効果は、電子スピンの  $\Delta F=0$ ,  $\Delta m_F=\pm 2$  の遷移が効いて、低温域では、著しく小さいことが知れた。

## 論文の審査結果の要旨

本論文において下地君は、水溶液中のマンガンイオンと水分子中のプロトンとの相互作用を、オーバーハウザー効果（電子スピン共鳴と核磁気共鳴との二重共鳴の方法）を用いて研究した。陽子の磁気共鳴の強度は、この水溶液中に加えられたマンガンイオンの電子スピンを強い共鳴によって飽和された時に、著しく変化するが、この変化のありさまは、電子スピンと陽子スピンとの間の相互作用によって大いに異なる。従って、この強度変化（これをオーバーハウザー効果という）を、水溶液の温度と、外部静磁場の強さを変えて測定すれば、スピン間の相互作用をその動的な内容まで含めて解析することができる。

この種の研究はすでに米国において始められており、定性的な範囲では一応の研究結果が得られていたが、量的には各種の実験の間に矛盾もあり、不十分のところが多かった。

下地君は実験的にも十分に注意して研究を詳細に行なった。その結果オーバーハウザー効果が低温では負となり、温度上昇とともに正の大きい値になることを認めた。これらのデータを正確に数多く測定し、この十分信頼のおける結果をアブラガムの理論を拡張して解析した。

陽子スピンとマンガンの電子スピンとの間には、普通の双極子相互作用が働き、これはブラウン運動によって変動している。この他に二つのスピン間には、水和している間のみ、交換相互作用が働く。これは一つにはマンガンスピンの緩和により、他には水和したものが離れることによって時間的変化を受ける。下地君はこれらの相互作用と、その時間的変動のすべてを取り入れる理論式を求め、これまでの電子スピン緩和の結果などのデータを用いて実験結果を解析した。広い温度範囲、磁場範囲にわたる測定によって、これらの複雑な相互作用の分離が可能となったのである。

理論的にも、これまで取り入れられていなかった電子スピンの超微細構造による影響をも考え、できるだけ一般化したモデルを取り、実験的にもこれまでの実験よりもずっと精度のいい結果を得ており、その解析によって常磁性イオンの水溶液の陽子との相互作用を明らかにしたものであって、この種の問題に対する重要な知見を得たものと思われる。

よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。