



Title	低温におけるサブミリ波ESR
Author(s)	黒田, 新一
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32106">https://hdl.handle.net/11094/32106</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 href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	黒田新一
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4207 号
学位授与の日付	昭和 53 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科 物理学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	低温におけるサブミリ波 ESR
論文審査委員	(主査) 教授 伊達 宗行 (副査) 教授 金森順次郎 教授 国富 信彦 教授 長谷田泰一郎 講師 本河 光博

### 論文内容の要旨

#### Part I. コバルトタットン塩のサブミリ波 ESR における $SH^3$ 項

コバルトタットン塩,  $(NH_4)_2 Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  のサブミリ波 ESR が液体窒素温度でパルス強磁場及び HCN レーザーの  $337 \mu m$  線と  $H_2O$  レーザーの  $119 \mu m$  線の 2 つのサブミリ波を用いて行なわれた。その結果  $g$  値の波長依存性が見出された。例えば  $g_{11}$  の値は  $119 \mu m$  において  $337 \mu m$  のそれより 2 % 減少した。この検出は高精度の磁場測定によってはじめて可能となった。上述の現象はスピンハミルトニアンに、強磁場領域で重要となる磁場  $H$  について高次項である  $SH^3$  項を導入することにより説明された。Abragam と Pryce による  $Co^{2+}$  イオンの理論にもとづいて  $SH^3$  項を摂動計算により求めた結果、実験結果と定量的に満足な一致が得られた。イオン結晶中の鉄族イオンでの  $SH^3$  項としては、はじめての実験的検出である。

#### Part II 交換相互作用で結合した異種スピン系におけるサブミリ波 ESR

##### A. 低温における Exchange Splitting

$(NH_4)_2 CuCl_4 \cdot 2H_2O$  (Cl 塩),  $(NH_4)_2 CuBr_4 \cdot 2H_2O$  (Br 塩) 及び  $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4 \cdot H_2O$  (CTS) のサブミリ波 ESR が  $500 kOe$  までのパルス強磁場及び HCN レーザーの  $337 \mu m$  線を用いて液体ヘリウム温度領域用に新しく開発された装置で行なわれた。上記 3 つの塩にはいずれも交換相互作用  $J$  で結合した  $g$  値の異なる 2 つのスピンサイトがあり、いわゆる “exchange splitting” が常温で観測された。液体ヘリウム温度では分離された 2 本の線の吸収強度が大きく異なり、強度の弱い方の線が大きなシフトを示す現象が Cl 塩及び CTS で観測された。また Br 塩では 1 本の線しか観測されなかった。これらの現象は  $4.2 K$  では  $H/T$  が大きくモーメントが充分のびていることを考慮して分子場近似

で理論的に扱うと満足に説明できた。解析の結果Cl塩及びBr塩ではJが強磁性的でありその値も熱力学的な測定から決定された値とほぼ一致することがわかった。またCTSではJが反強磁性的でその値も室温のサブミリ波ESRでのexchange splittingより決定された値でよいことが見出された。

### B. Copper BenzoateのESR

典型的な一次元反強磁性として知られる安息香酸銅,  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のサブミリ波ESRが常温及び77KでHCNレーザーの337 $\mu\text{m}$ 線とパルス強磁場を用いて行なわれた。この物質は異種スピンを含むが、 $\Delta g$ が最大となるbc'面内のb軸とc'軸の中間方向で約2kOeの線幅の増大が見出された。この値は通常のexchange splittingの理論による線幅の式、周波数にして $(\Delta g\mu_B H)^2/\hbar|J|$ にこの物質の $|J|=8.6\text{K}$ を用いた値とオーダー的に一致している。言葉をかえると一次元磁性体でもexchange splittingの現象に異常は見出されていない。最近網代により主張されている一次元磁性体ではexchange splittingが大きく促進されるという現象がおこることはこの結果、かなり疑わしいことがわかった。

## 論文の審査結果の要旨

電子スピン共鳴による物性の研究は普通マイクロ波領域で行われるのであるが、最近では遠赤外線レーザーの発達によってサブミリ波帯の電磁波が使い易くなったこと、および阪大理学部に新設された強磁場発生装置の利用によるパルス強磁場の実現によってサブミリ波の電子スピン共鳴(ESR)の研究が可能となった。

黒田君は液体ヘリウム温度から室温までのサブミリ波ESR装置を開発し、つぎの2点について研究を行った。

### (1) スピンハミルトニアンにおける $\text{SH}^3$ 項

普通のESRでは励起エネルギーが約 $1\text{cm}^{-1}$ 程度であるのに対し、サブミリ波ESRでは $100\text{cm}^{-1}$ に近い値となる。このために、これまで無視されていた高次の項がスピンハミルトニアンに現れる。その一つとして $\text{Co}^{2+}$ イオンを含む結晶において $\text{SH}^3$ 項があることを見出した。これは鉄遷移金属イオンがイオン結晶に存在する場合に見出された高次の項のはじめての例である。

### (2) 磁氣的不等価スピン間の交換相互作用

上記スピン間の相互作用はゼーマンエネルギーを変える、すなわち測定周波数を変えることによって評価することができる。とくにサブミリ波を用いると強磁場下での情報を得ることができるので、黒田君は最近問題となっている二三の低次元磁性体について詳細な研究を行った。その結果、低温でスピン共鳴磁場に相互作用を反映するシフトが現れること、そしてこれから交換相互作用の大きさ、符号を決定することに成功した。それによれば、一次元か二次元磁性体かで注目されているCTS( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ )は二次元的であること、などの結論を得た。これらの知見は化合物磁性の研究に大きな進歩をもたらすものであり、理学博士の学位論文として充分価値あるものと判断される。