【44】

氏　名(本　籍)	五十嵐　睦　夫(群馬県)
学位の種類	博　士(理　学)
学位記番号	博　甲　第　1086　号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	物理学研究科
学位論文題目	Nuclear Spin-Lattice Relaxation of ^{14}N NQR and ^{23}Na NMR Lines in $NaNO_2$ (亜硝酸ナトリウムの窒素14核の核四重極共鳴及びナトリウムの23核の核磁気共鳴線の核スピン格子緩和)
主　査	筑波大学教授　理学博士　阿部聖仁
副　査	筑波大学教授　理学博士　楢原良正
副　査	筑波大学教授　理学博士　福谷博仁
副　査	筑波大学教授　理学博士　舛本泰章

論　文　の　要　旨

亜硝酸ソーダ$NaNO_2$は体心斜方晶系に属する簡単な結晶構造を持ち，163.4°C以下の温度領域では強誘電性を示すが温度上昇に伴って反強誘電性領域をへて164.7°Cより上の温度になると常誘電性を示すことが知られている。このため室温以上の温度領域での結晶構造相転移を主題とした物性の研究については多くの報告があるが，室温以下の温度領域でこの物質の物性を研究した報告は少ない。そのうちの1つに^{14}N核の核四重極共鳴(NQR)線の観測により，150K以下の温度領域における共鳴吸収線のスピン格子緩和特性は試料作成過程の違いに強い依存性を示すことが報告されている。

本論文は2通りの試料作成方法，i)飽和水溶液から多結晶の析出，ii)溶融状態から単結晶の作成で$NaNO_2$の試料を準備し，それぞれの試料について20Kから300K迄の温度範囲で^{14}N格四重極共鳴線及び^{23}Naの核磁気共鳴(NMR)線の共鳴周波数及びスピン格子緩和時間の温度依存性を測定しそれぞれの原子の核磁子が感じる局所場の物性についての知見を微視的な視点から捕らえたものである。さらに水溶液から析出させた試料について温度及び時間を変えて真空加熱を行い，上記2通りの方法による試料作成過程と観測結果との相関を突き止め，加熱処理による緩和中心の生成が緩和特性に主要な役割を果たすことを明らかにしている。

研究成果に4つの展開が見られる。

1)飽和水溶液から析出させた多結晶試料について温度，時間の加熱条件を変えて真空乾燥を行い，^{14}NNQR線のスピン格子緩和時間T_1の温度依存性を測定した。析出したままの試料ではT_1は室

温からの温度低下にともない単調増加を示すが，100°Cから融点までの温度範囲で加熱処理を行うと温度及び加熱時間の増加に伴い70K及び35K近傍の2点でT_1が極小を示す特異な温度依存性を示すように変ることを明らかにした。このことから単結晶試料で観測されたT_1の温度依存性を表わす曲線に70K及び35K近傍で極小を示す原因として$NaNO_2$を溶融点以上の温度で加熱したことにより緩和中心が生成したことが指摘された。

$NaNO_2$がもつ他の探針核^{23}NaのNMRでは，磁場中で磁場に対する結晶の角度により±250KHzの範囲で周波数差が変わる3本の共鳴吸収線が観測できる。これら3本の吸収線について観測した結果

2）飽和水溶液から析出した多結晶試料では室温から温度が下るにつれて核スピン格子緩和時間T_1は緩やかな曲線に沿って長くなることが観測された。解析の結果，T_1の温度依存性は格子振動に基ずくラマン効果が核スピン格子緩和機構として支配的な役割を果たしていることを示唆するものと結論した。

3）単結晶試料について^{23}Na NMR線の中心線と2本の衛星線のスピン格子緩和時間の温度依存性を測定した結果，i）160K以上の温度領域では^{23}Na NMR線のT_1は格子振動に基づく結晶場のゆらぎに起因する核四重極緩和が支配的であるが160K以下の温度領域では磁気緩和からの寄与が強くなることを明らかにした。

4）高温で加熱処理が施された試料では160K以下の温度領域でスピン格子緩和時間が2点の温度の近傍で極小を示す特異な緩和機構を持つことの解明のために，1Tと7Tの異なった磁場中でT_1の温度依存性を測定し，いずれの磁場中でも2点で極小を示す温度依存性が観測された。この結果は加熱処理に伴って生成された常磁性緩和中心の熱運動に基づく磁気緩和機構が主体になっていることを示唆するが，既知の理論による周波数依存性の説明は出来ないことを明示した。

結論として，著者は$NaNO_2$の^{14}N NQR及び^{23}NaのNMR線の核スピン格子緩和機構が強い試料依存性を示す要因として高温加熱処理に伴って生成された常磁性緩和中心が特異な温度依存性をもたらすものと推論した。しかし緩和中心が試料中に一様な密度分布をしているという仮定では実験結果が説明できず，複数の緩和中心が互いに緩やかに結合した状態で試料中に存在しているという描像に基づく解析が必要であると結論している。

審　査　の　要　旨

著者はi）飽和水溶液から多結晶の析出，ii）溶融状態から単結晶の作成という2通りの方法で亜硝酸ソーダの試料を準備し，それぞれの試料についてi）^{14}N NQR線の共鳴周波数及び核スピン格子緩和時間の温度依存性を測定し，次にii）^{23}Na NMR線のスピン格子緩和時間の温度依存性を12.1MHzと79.3MHzの大きく異なる2つの共鳴周波数を使って測定した。これらの実験結果を解析し，水溶液から析出させた試料では格子振動に基づく核四重極緩和が支配的な緩和機構となるが，溶融法も含む加熱処理をした試料では熱処理によって生じた常磁性緩和中心による磁気緩和が大き

な寄与をすることを明らかにし，且，水溶液から析出させた試料に高温加熱処理を加えると160K以下の温度領域の2点の温度の近傍で極小を示す核スピン格子緩和機構が発生することを実証した。この特異な温度依存性はイオン結晶中に生じた常磁性不純物によるスピン拡散理論で部分的には説明できるが，緩和中心が一様に分布した描像では2つの極小の存在及び周波数依存性が説明できないことを指摘し，複数の緩和中心の結合状態を考慮する必要があると指摘した。

著者が，$NaNO_2$の室温以下の温度領埋に置ける物性について^{14}N NQR線と^{23}Na NMR線の温度依存性の測定から，溶融法で作成された$NaNQ_2$の試料中に置ける核スピン系の緩和は高温加熱処理に伴って試料中に生成された常磁性緩和中心に起因することを指摘するまでに行った一連の研究成果が固体物性物理学の分野に与える寄与は大きく高い評価が出来る。

よって著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。