

常磁性鹽のマイクロ波共鳴吸収線の幅と

イオン間距離の關係について

熊谷寛夫・大野和郎・林巖雄・阿部英太郎

庄野久夫・射場本秀子*・日月繁信†・島田順二

Inter-Ionic Distances and Line-Widths in Paramagnetic Resonance Absorption of Microwave.

H. KUMAGAI, K. ÔNO, I. HAYASHI, H. ABE, H. SHÔNO, H. IBAMOTO,
S. TACHIMORI, and J. SHIMADA.

ABSTRACT: Paramagnetic resonance absorption of microwave (9970 Mc) by twelve salts containing manganese and copper ions was observed with special attention to obtain the correct line shapes. The widths obtained were plotted against $1/a^3$, a being the lattice constant when ions are situated on a simple cubic lattice. For smaller values of $1/a^3$, the widths coincide with those by dipolar coupling calculated by Van Vleck. When $1/a^3$ is larger, that is when ions come nearer, widths are much smaller than those expected by dipolar coupling by the existence of exchange coupling. They get broader again at largest values of $1/a^3$. (Received July 24, 1951)

§1. はしがき

常磁性鹽が静磁場 H oe. の中におかれると、イオンはその磁気能率のために

$$E_1 - E_2 = g\beta H$$

によつて與えられるエネルギー準位の差を持ち、

$$h\nu = E_1 - E_2 = g\beta H \dots \dots \dots (1)$$

によつてきまる周波数の電磁波を共鳴吸収することをソ連のフレンケルが豫想し、Zavoisky¹⁾ が實驗によつてこれをたしかめた。この式の β は Bohr のマグネトンであり、 g はランデの因子である。イオンの磁気能率が電子のスピンによる磁気能率であるために g は 2.0 に近い。 $g=2.00$ とすれば、 $\nu=2 \times 1.40 \times 10^4 H$ となり、 ν は cycle/sec., H は エルステッドである。それでたとえば $H=4000$ oe. とすれば $\nu=11200$ Mc, $\lambda=2.7$ cm となつてマイクロ波の範圍の電磁波となる。

(1) 式による共鳴吸収は結晶體の中のイオンの吸収であるが、比較的に尖鋭である。しかし近くのイオン同志の間の相互作用によつてエネルギー準位がある程度の連続分布を示し、そのために吸収線の幅があらわれる。この吸収線の極大によつて(1)式の g を決定するわけであるが、この g は結晶内の電場の影響を受けて一般に 2.00 とは少し違つた値をとる。この問題も結晶構造に関連して大切な問題であつて、理論と實驗の兩方面から研究されている。しかし我々はこの點とは違つて、吸収線の形、殊にその半値幅について考えることにしたい。

吸収線の幅をきめる第一の要素は、イオンの磁気能率の間の相互作用によるもので、これについては既に Van Vleck²⁾ の理論がある。いろいろの結晶について實驗してみると、その吸収線の幅は、あるものでは Van Vleck の値に一致し、他のものでは一致しなくてはなかに小さい。幅の小さいものは、イオン間の交換相互作用によるものと考

* 大阪大學理學部化學教室

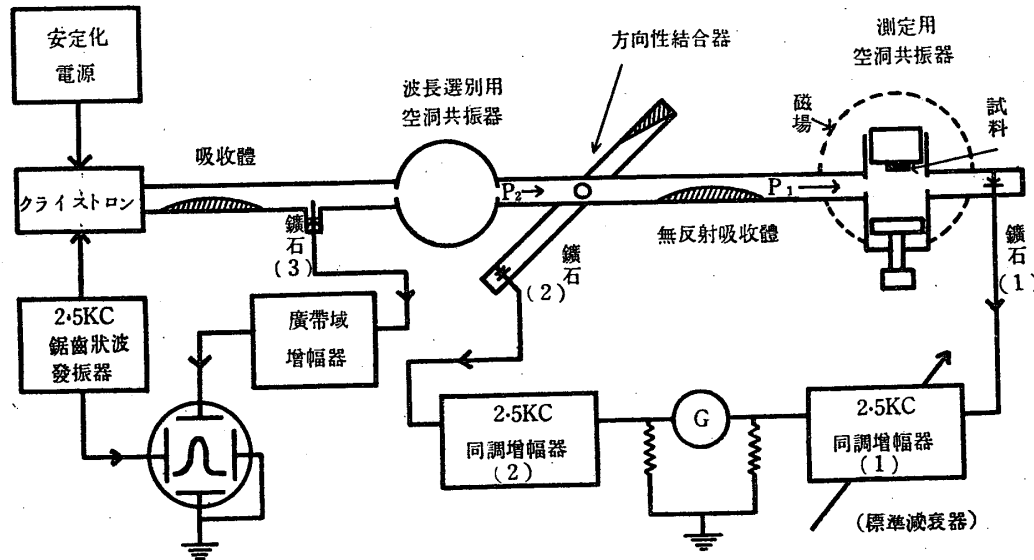
† 金澤大學理學部物理學教室

えられている。これが吸収線の幅をきめる第二の要素である。我々は Mn^{++} と Cu^{++} を含む十數種の常磁性鹽について吸収線の幅を正確に求めたところ、イオン間距離との間に注目すべき関係があ

ることを知つたので、以下これについて述べたい。

§ 2. 實驗方法

装置の全系統を第 1 圖に示す。使用電波は波長 3.01cm (周波數 9970Mc) で組立式クライストロ



第 1 圖 實驗裝置

る其の他によつて發振する。2.5kc で變調されたクライストロンの出力は波長選別用の空洞共振器 ($Q=10000$) を通つて試料を入れた測定用空洞共振器へ導波管でみちびかれる。測定用空洞共振器は矩形 ($1 \times 2 \times d$ cm) で、 H_{011} 又は H_{012} mode の共振を利用し、その一方の壁に試料をはりつけ、試料を一様な静磁場の中へ入れる。この空洞にはマイクロメーターによつて動作するプランジャがついていて空洞の長さ d を微細に調節できるようになつている。プランジャが調節されると、發振管につながる窓 W_1 (第 2 圖) からマイクロ波エネルギーが流れこみ、空洞内に強い電磁振動が起る。こゝでもし試料が磁氣共鳴吸収を起せばこの電磁振動の振幅は減少し、その変化はもう一つの窓 W_2 から流れ出るマイクロ波の振幅變化となつて鑛石檢波器 (1) によつて檢出される。鑛石 (1) の檢波出力は 1mV 以下であるから自乗檢波とみなしてよい。2.5kc に同調した狭帯域の増幅器 (1) (帯域幅約 200c/s) には低周波標準減衰器が入つていて、鑛石 (1) の檢波出力の變化を補しようするように減衰器を調節して、増幅器の出力をいつも一定に保たせる。即ち、測定用空洞共振器を通過したマイクロ波のエネルギーの變化は、減衰器のデシベルの變化として讀みと

られることになる。クライストロンの電源は真空管その他を用いて安定化してあるが、それでもその出力に多少の變化を生じて測定用空洞への入射波 P_1 が變動する。この變動の影響を避けるために次のようにする。まづよく調整した方向性結合器と(更に安全のために)無反射吸収體をつける。鑛石 (2) の出力は P_2 に比例、即ち P_1 に比例するから、これを増幅器 (1) と相似な増幅器 (2) で増幅し、二つの増幅器の出力をバランスさせることによつて、 P_1 の變動を消去している。尙方向性結合器及び吸収體は、試料が吸収を起した際に測定用空洞からの反射波が變化するため生ずる影響を消去して、磁氣共鳴曲線の形を正確に測定するのにも役立つ。吸収曲線を正確にはかるためには共鳴に際して試料空洞の共鳴波長に生ずる變化を刻々プランジャを調節して補正している。

空洞の透過エネルギー T は、

$$T = \frac{4Q^2}{Q_1 Q_2} \dots \dots \dots (2)$$

($Q_1 Q_2$ は窓 $W_1 W_2$ の結合の Q)

の関係で空洞の全體としての Q の二乗に比例する。磁氣共鳴を起していない時と、起した時の透過率をそれぞれ T_0, T 、全體の Q を Q_0, Q と

すれば、磁気共鳴吸収によつて附加される Q 値、即ち Q_m は

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_0} \left(\frac{Q_0}{Q} - 1 \right) \\ = \frac{1}{Q_0} \left(\sqrt{\frac{T_0}{T}} - 1 \right) \dots \dots \dots (3)$$

となる。

鑛石 (1) と (2) の出力の比は T に比例するから、 $\left(\sqrt{\frac{T_0}{T}} - 1 \right)$ は減衰器のよみから計算され、共鳴吸収の相対値は直に與えられる。更に吸収の絶対量を求めたい時には空洞内の電磁場の分布を計算した上に、空洞の Q_0 を知る必要がある。今イオン1箇當りの帯磁率 χ_{ion} を

$$\chi_{ion} = \chi'_{ion} - i\chi''_{ion}$$

と書けば吸収に關與するのは χ''_{ion} であつて、

$$\chi''_{ion} = K \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi} \frac{b^2 + d^2}{2b^2} \frac{1}{Q_m} \dots \dots \dots (4)$$

となる。こゝで、

V : 空洞共振器の體積 (cm^3)

N : 試料中の常磁性イオンの總數

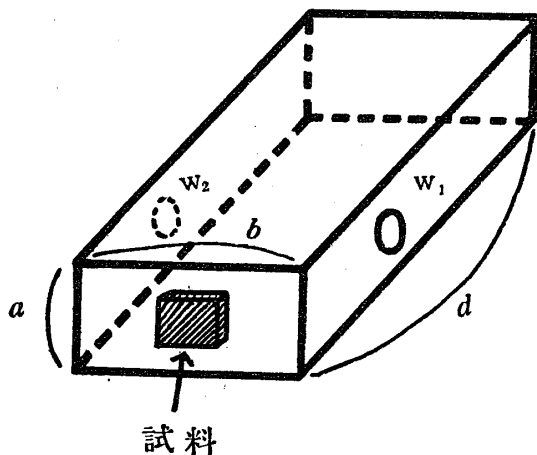
$$N = \frac{m}{M} L$$

m : 試料の重量

M : 試料の分子量

L : アボガドロの數

b, d は空洞共振器の寸法である (第2圖)。 K は



第2圖 空洞共振器と試料

試料の存在する部分のマイクロ波の磁場の強さによつてきまる常數で、薄くて厚さ一様の試料を空洞の b 方向の幅一杯にはりつけた場合に ($K=1$)、薄い試料をその面の中央附近にのみはつたときに

$\left(K = \frac{1}{2} \right)$ となる。 χ'_{ion} は共鳴の際調整するプランジヤーのマイクロメーターのよみの變化から計算出来る。

空洞の Q_0 (約 500~1000) を測定するためにはプランジヤーを動かして空洞の長さ d を變化し、その時の透過率の變化とマイクロメーターのよみから Q を求める方法と、波長選別空洞の共振波長を別の方法で確かめられた値だけ變化させて測る方法も用いて正確を期した。 Q の測定確度は約 5%、透過率の測定確度は約 0.5% である。磁場は陽子の磁気共鳴吸収を利用して較正し、約 0.5~1% の確度できめられる。

尙我々は初期には、測定用空洞共振器の反射波の變化によつて測る方法も用いた。そのためには測定用空洞の手前に定在波測定器を置き、共鳴吸収による定在波比 (standing wave ratio) の變化を測定した。この方法によれば測定用空洞の窓は1ヶですみ、且共鳴に際していちいちプランジヤーを動かして同調をとらなくても定在波の比と定在波の最小になる位置の變化から χ'' 及 χ' を知り得る利點はあるが、定在波測定器を動かして測るため時間がかゝり實驗資料の整理計算が複雑になる。又定在波を正確に測るためには、定在波測定器に取るマイクロ波エネルギーを極めて少くしなければならず、これは元々エネルギーの大きくないこの測定では、檢波出力の信號雜音比を下げる結果になる。此等の經驗の結果、我々は先に述べた透過波による測定方法を採用した。

第1圖の方法は英國のOxford大學のClarendon LaboratoryでGriffiths³⁾等が用いているものと原理的に同じであるが、Griffiths等が連続波 (Continuous wave) を用いて、鑛石檢波器の出力を檢流計で檢出しているのに対して、我々は變調波で、取扱い易い交流増幅器を用いているのが主要な相違點である。又二つの鑛石檢波器の出力をバランスさせるために、クライストロン電源の安定化もそれ程嚴格に行ふ必要がなく、測定はかなり能率よく行える。たゞし感度はGriffiths等の場合に比べて少し低い。又感度については、磁場を變調し、“lock-in amplifier” を利用したBeringer等⁴⁾の測定方法は更に數等高い感度を持つているが、この方法は我々の方法と違つて吸収量の絶対測定が困難なことが缺點である。

§ 3 実験結果

用いた単結晶の種類と、その結晶形を第1表に示す。このうちで、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は大阪大學理學部化學教室の桐山助教授の研究室で我々の一人射場本が作ったものである。實物の結晶形が第1表のものに一致するので、試料の化學的組成は確實である。又第1表の結晶の外に、これらの単結晶から結晶水を適量に取り去った粉末、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

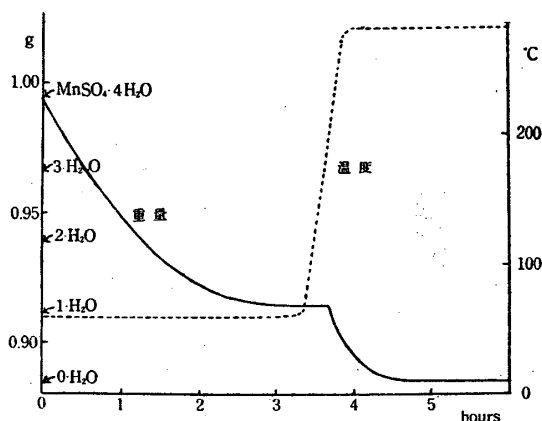
及び CuSO_4 について實驗した。 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と MnSO_4 は $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を碎いて粉末にしたものから出發して、それぞれ $60^\circ \sim 70^\circ$ 及び $200^\circ \sim 250^\circ\text{C}$ でその重量が一定になるまで乾燥して得られたもので、秤で重量を測つてその結晶水の量を確めた。このときの乾燥曲線の一例を第3圖に示す。縦軸は $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から出發する粉末の重量(實線)と、乾燥温度(破線)であり、横軸は時間である。 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と CuSO_4 も同じように $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の粉末を乾燥して得られたもの

第 1 表 使用した單結晶の結晶形

結 晶 名	結 晶 系	軸 比			軸 角		
		a	b	c	α	β	γ
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	單 斜 晶 系	0.7360	1	0.4972	90°	$107^\circ 2'$	90°
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	三 斜 晶 系	0.5893	1	0.5691	$81^\circ 37'$	$110^\circ 5'$	$104^\circ 59'$
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	單 斜 晶 系	0.4321	1	0.5820	90°	$90^\circ 53'$	90°
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	單 斜 晶 系	0.7433	1	0.4838	90°	$106^\circ 6'$	90°
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	正 方 晶 系	1	1	0.7417	90°	90°	90°
$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	正 方 晶 系	1	1	0.7525	90°	90°	90°
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	三 斜 晶 系	0.5721	1	0.5554	$82^\circ 5'$	$107^\circ 8'$	$102^\circ 41'$
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜 方 晶 系	0.9179	1	0.4627	90°	90°	90°

である。このような譯で、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ では粉末の状態でのみ實驗が行われた。又 CuSO_4 ではマイクロ波の共鳴吸収を認められなかつた。

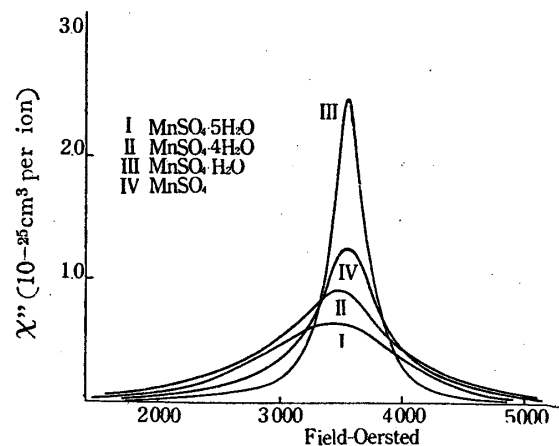
第1表のうちで $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では Mn の大部分を Zn でおきかえる。即ち、 Mn^{++} を Zn^{++} で稀薄にしたものも用いたのである。この時に結晶形は變らない。實驗した結果については、後から化學的定量分析を行つて Mn と Zn の比をきめた。測定された結晶ではこの比は約 $1/10$



第 3 圖 乾燥曲線

であつた。

得られる吸収曲線の例として、四種の硫酸マンガンの(この時はどれも粉末状)のものを第4圖に示す。縦軸は χ''/ion である。このうちで一水化物の吸収が最も強く五水化物は最も弱い。曲線の形



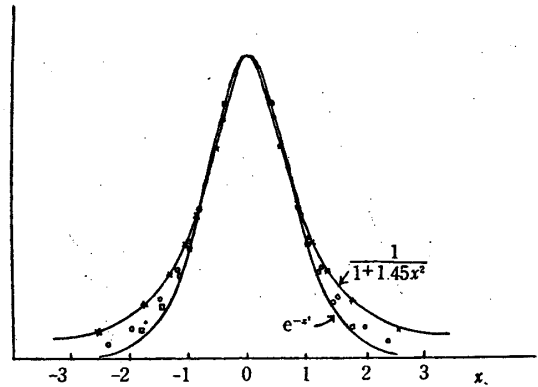
第 4 圖 吸収線の例

については一水化物では曲線は殆ど完全に共鳴曲線 $1/\{1+\beta^2(\Delta H)^2\}$ であらわされる。こゝに ΔH は曲線の最大値に相當する H と實驗している磁場の差である。四水化物と五水化物では共鳴曲線

ではなくて、ガウス曲線 $e^{-a^2(\Delta H)^2}$ が加味された形である。

曲線の形については、 $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では吸収線は二つの山の組合せになるが、両方が一致する様な結晶の角度では、曲線はガウス曲線によく一致する。曲線の形を比較するために、単結晶の $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の吸収曲線を、その高さと半値幅を一致させて第 5 圖に示した。曲線の形は更に正確に求められるように目下装置を改良している。

実験した結晶について、吸収曲線の形を分類して第 2 表に示す。この表には、曲線の形に無関係



第 5 圖 吸収線の形

- $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- × $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

第 2 表 吸収線の形、幅及び g 一値 (9970 MC)

結 晶	単結晶 } の別 粉 末 }	吸 收 線 の 形	結晶方向による 半値幅の範囲	g -値の範囲
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (うすめたもの)	単 結 晶	一部重つた數個の山	~70 Oe.	—
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	単 結 晶	分離しにくい數個の山	1000—2000	—
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	單 結 晶	山 1 個, ガウス形と共鳴形の中間	—	—
	粉 末	上に同じ	1250	2.06
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	單 結 晶	上に同じ	980—1500	2.00—2.07
	粉 末	上に同じ	1140	2.04
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	粉 末	山 1 個, 共鳴形	305	2.00
MnSO_4	粉 末	上に同じ	655	2.00
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	單 結 晶	山 2 個, ガウス形に近い	~230	2.0—2.3
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	單 結 晶	山 1 個, 共鳴形	90—230	2.05—2.20
$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	單 結 晶	上に同じ	110—250	2.05—2.20
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	單 結 晶	上に同じ	50—220	2.04—2.24
	粉 末	—	300	—
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	單 結 晶	山 1 個, 共鳴形	55—70	2.03—2.23
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	粉 末	山 1 個, ガウス形	310	2.17
CuSO_4	粉 末	吸収が観測できなかった		

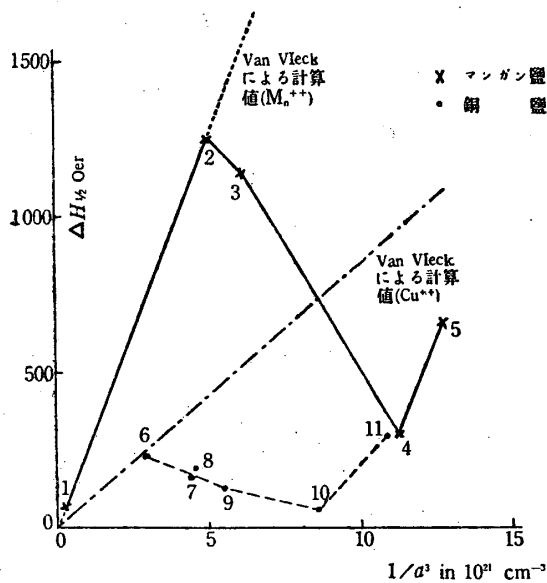
に求めた半値幅も示した。単結晶の場合には半値幅が結晶の方向によつて違ふので、表にはその變化の範囲も示した。又この表には g -値も示し、単結晶の時には方向によるその變化の範囲を示した。

このようにして求めた半値幅と、イオン間距離の關係を見るために第 6 圖をえがいた。横軸はイオン間距離を表わすもので、次のようにして求めたものである。第一次近似としてイオンが單純立方格子に配置するものと考え、その格子常數

a は、

$$\frac{1}{a^3} = \frac{L\rho}{M} \dots\dots\dots (5)$$

によつて與えられる。こゝに L はアボガドロ數、 ρ は結晶の比重、 M は一つのイオンに着目する時の分子量である。たとえば $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ では、こゝに書いた原子團の中に銅イオンが一つ含まれているので、この原子團の分子量を M とする。 Zn でうすめた $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では Mn が 1/10 含まれていれば、こゝに書いた原子團



第 6 圖 吸収線の幅とイオン間距離

- 1, $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (diluted)
- 2, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- 4, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5, MnSO_4 ,
- 6, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 7, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8, $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 9, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- 11, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

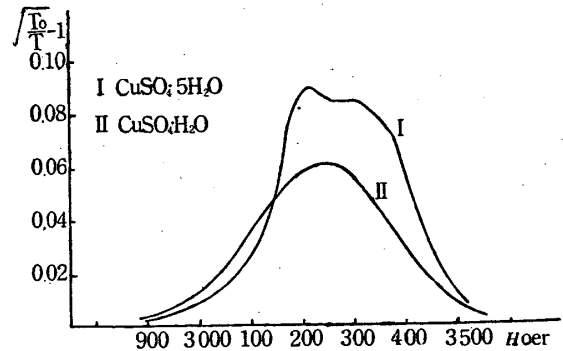
の 10 倍のものを分子量にとる。この時は Mn の代りに Zn が入つても、結晶構造は殆ど変わらないのである。

結晶の比重は各種の物理表から知つたものである。このように求めた a はイオン間距離に比例するものであつて、 $1/a^3$ を第 6 圖の横軸にとつてある。

第 6 圖の縦軸は吸収線の半値幅であつて、第 2 表のものである。但し、うすめた $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では吸収線がいくつもの山からできているので、それを分解した一つのものゝ幅である。この他の Mn^{2+} イオンを含む鹽では、すべて粉末について実験したものの幅を第 6 圖に示した。この様にしてよい理由は、 Mn^{2+} は ${}^6\text{S}$ の状態にあるために、結晶電場の影響をうけることが少くて、 g -値が結晶の方向によつて殆ど変化しない。これは第 2 表でも認められる。吸収線の幅は方向によつて変化するが、 g -値が変化しないから、粉末について実験すれば半値幅の平均が求められることになる。

しかし Cu^{2+} イオンは ${}^2\text{D}_{1/2}$ の状態にあるために、 Mn^{2+} と違つて結晶電場の影響をうけて、 g -値が方向によつて変化する。これも第 2 表で

認められる。そのために粉末で実験すれば、極大値の位置が違つているいくつもの曲線を重ねさせたものになり、たとえば $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の粉末について実験すると、第 7 圖の (I) のような結果が得られる。この曲線は左右非対称となり、又機械



第 7 圖 多結晶の吸収曲線

的に半値幅を求めると、単結晶の半値幅とは非常に違つたものになる。このような事情のために、 Cu^{2+} イオンを含む結晶では単結晶を用いて、方向によつて変化する半値幅の平均を求めて第 6 圖の縦軸にとつた。但し、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ では単結晶の実験は出来なかつたが、この時はさいわい粉末のものゝ吸収曲線が第 7 圖 (II) のようにガウス曲線に近いので、この場合には結晶電場による g -値の變化が少いものと假定して、粉末のものゝ半値幅を採用した。即ち、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ では結晶電場が偶然に g -値に影響しないような形をしていると假定している譯である。又事情の違ふのは $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であつて、これでは吸収線が結晶の方向によつては二つの山からできている。圖にはそのうちの一つの山の半値幅をとつてある。

このような実験を行つた米國の Cummerow⁵⁾ は、我々と殆ど同じ波長の實驗において $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の半値幅として 415 Oe. をあげ、これは我々のものとひどく違ふ。これについては大阪大學の伊藤順吉教授との通信によつて知られたように、試料が市販のものであり、おそらく $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に變化したものであろう。我々も市販の $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と稱するものについて実験すると Cummerow と同じような結果になる。Cummerow の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などに關連する結果は我々のものと大差はない。又 Racroix 等⁶⁾

が $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ と稱する Cummerow と同じ試料について、我々と同じように、吸収を觀測する時にいつも空洞共振器の同調をとることに注意して實驗した所によると、結果は我々の $MnSO_4 \cdot H_2O$ に一致している。

ごく最近米國の Ting⁷⁾ 等が、我々と同じ波長で常磁性鹽のマイクロ波吸収を實驗し、やはり特に吸収線の形について實驗しているが、試料のうちで我々のものと同じものは、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 、及び $CuCl_2 \cdot 2(NH_4Cl) \cdot 2H_2O$ であるが、これ等について Ting はみな粉末状態で實驗している。上に述べた様な理由で Cu^{++} イオンの結晶で、粉末について實驗しても一般にはあまり意味がないことである。

又大阪大學の伊藤順吉教授⁸⁾ は波長 10cm に於て、同じく桐山助教授の所で作られた結晶を用いて實驗しているが、 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 、 $MnSO_4$ 、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $CuK_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ 及び $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ に於て g -値、吸収線の幅の値が、我々の波長 3 cm のものと殆ど一致している。但し、波長が長いために $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 等は吸収を觀測できない。

§ 4. 理論との比較

常磁性共鳴吸収の幅とイオン間距離については、Van Vleck²⁾ やその他の人々⁹⁾ がいろいろ理論的計算をしている。

幅を興える第一の原因はイオン間の磁氣双極子相互作用によるもので、第二はイオン間の交換相互作用によるものである。但し、交換相互作用は大體に於て吸収線の幅をむしろ狭くする作用がある。この交換相互作用は e^{-kr} の項が強きくので、イオン間の距離 r が大きい時にはあまり問題にならない。したがつてイオン間距離 r が大きくて交換相互作用がない時は、吸収線の幅を出す計算は比較的簡單で吸収線の形もガウス曲線という假定が大體よくあてはまり、Van Vleck によれば吸収線の半値幅 ΔH は、

$$\Delta H = 2.35g\beta \left\{ 3S(S+1) \sum r_{jk}^{-6} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{jk} - \frac{1}{2} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (6)$$

となる。但し、 S はイオンのスピン量子數、 r_{jk} は常磁性イオンの k 番目と j 番目との相互間の

距離、 θ_{jk} は j から k を見た方向と靜磁場の方向とがなす角である。

結晶が多結晶で、 g -値が結晶の方向によらない時は、(1) 式を方向に對して平均して

$$\Delta H = 2.35g\beta \left\{ \frac{3}{5} S(S+1) \sum r_{jk}^{-6} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (6)$$

更に r をイオン間の平均距離と考える近似に於ては

$$\Delta H \propto g\beta \sqrt{S(S+1)} r^{-3} \propto g\beta \sqrt{S(S+1)} a^{-3} \dots \dots (7)$$

となる。こゝに r と a は比例すると考えてよいのである。

マンガン鹽では $S = \frac{5}{2}$ であり、銅鹽では $S = \frac{1}{2}$ であるので、第6圖に見られる様にマンガン鹽の半値幅の方が銅のそれより數倍廣く出ているのは當然である。第6圖の破線は(7)式に従つて書いたもので、磁氣双極子相互作用のみを考慮した場合である。イオン間距離の大きい $Mn(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Zn 鹽でうすめられている)、 $Cu(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 、($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) では大體(7)式の破線に一致している。

しかし、 a が小さくなるにしたがつて(7)式の半値幅はだんだん大きくなるに反して、實測の半値幅はむしろ小さくなり、(7)式によるものより著しく異つてくると同時に第2表に見られるように吸収曲線の形もガウス曲線から共鳴曲線に變つてくる。これは前述のイオン間の交換相互作用によるものと考えられる。かくして第6圖からは交換相互作用に關して今までよりはつきりした何かの手がかりが得られるであらう。

イオン間の交換相互作用は靜磁場における帶磁率 χ' と、絶對溫度 T との關係においても認められている。

$$\chi' = \frac{C}{T + \Delta} \dots \dots \dots (8)$$

であらわされる Curie-Weiss の法則に於ける Δ は交換相互作用によるものも含んでいるが、 Mn^{++} の場合には 6S の状態にあるため、 Δ は殆ど交換相互作用によると考えてよく、この場合交換相互作用の大きいもの程 Δ は大きい。したがつて Mn^{++} の場合は、 Δ の大きさと我々の吸収曲線の形や半値幅とを直接比べて見ることが出来る。

$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び MnSO_4 の Δ の値はそれぞれ 0.7° , 3° , 2° , 24° であつて、このことは MnSO_4 を除く上記の三つのマンガン鹽の半値幅が磁氣双極子相互作用のみを考えた Van Vleck の計算値とあまり違わないのに、 MnSO_4 の半値幅が計算値と著しく異つているという實驗結果と一致している。我々は更に互換相互作用が磁氣共鳴吸収に及ぼす影響を量的に知るため、 Δ の知れている ${}^6\text{S}$ 状態の Mn^{++} , Fe^{+++} の鹽類の磁氣共鳴吸収の實驗を續けている。

終りに、結晶製作を指導して下さい下さつた桐山助教に感謝の意を表す。又、有益な議論をしていただいた武藤俊之助、小谷正雄兩教授及び山下次郎助教にお禮を申し述べたい。又装置の製作に絶大な協力を得た金工室の辻清雄氏その他の人々にも心から感謝する。この研究の費用の一部は、科學研究費及び藥理研究會の補助によつてまかなわれたもので、こゝに厚く謝意を表す。

文 献

- 1) E. Zavoisky: *J. Phys. (U.S.S.R)* 10(1946), 170, 197.
- 2) J. H. Van Vleck: *Phys. Rev.*, 74 (1948) 1168.
- 3) D. M. S. Bagguley & J. H. E. Griffiths: *Proc. Roy. Soc., A* 204 (1950) 183.
- 4) R. Beringer & J. G. Castle, Jr.: *Phys. Rev.*, 78 (1950), 581.
- 5) R. L. Cumberow, D. Halliday & G. E. Moore. *Phys. Rev.*, 70 (1946), 433.
- 6) R. P. Racroix, CH. E. Ryter & C. R. Extermann: *Phys. Rev.*, 80 (1950), 763L.
- 7) Y. Ting & D. Williams: *Phys. Rev.*, 82 (1951), 507.
- 8) 伊藤順吉, 藤本稔: 日本物理學會分科會講演 (昭和 26 年 5 月).
- 9) A. Wright: *Phys. Rev.*, 76 (1949), 1826.
- 10) J. H. Van Vleck & W. G. Penny: *Phil. Mag.*, 17 (1934), 961.

(1951 年 7 月 24 日受理)