
修士論文

(1985年度)

強弾性体 BiVO_4 の相転移の核磁気共鳴による研究

筑波大・物理 山 田 容 士

(1986年4月11日 受理)

目 次

第1章 序 論

1-1 はじめに

1-2 結晶構造

1-3 今までの実験事実

1-3-1 格子定数の温度変化

1-3-2 Bi イオンの変位の温度変化

1-3-3 歪みテンソル, 及び, 分域の境界面の方向

1-3-4 光学的測定

1-3-5 磁氣的・電氣的性質

1-4 本研究の目的

第2章 実 験

2-1 試料作製

2-2 CW-NMR 法

2-2-1 装 置

2-2-2 磁場校正

2-2-3 温度制御

2-3 パルス-NMR 法

第3章 実験結果

3-1 ^{51}V 核の核磁気共鳴

3-2 ^{51}V 核の核磁気緩和

3-3 ^{209}Bi 核の核磁気共鳴

山田容士

第4章 検 討

- 4-1 V核の受ける四重極周波数, 及び, 非対称パラメータ
- 4-2 Bi核の受ける四重極周波数, 及び, 非対称パラメータ
- 4-3 酸素イオンの変位
- 4-4 結晶の結合性
- 4-5 6p軌道の電子数
- 4-6 結晶の歪みに関する考察

第5章 結 論

参考文献

謝 辞

第1章 序 論

1-1 はじめに

物質を特徴づけている性質にはさまざまなものがある。磁性や誘電性といったものは、それらの一つである。本論文の題にもある“強弾性”も、そのうちの一つである。強弾性体とは、次の2つの性質を持ち合わせた物質のことを言う。すなわち、

- ① 結晶が自発的な歪みを持っていること。
- ② その歪みは、外力を加えることにより、外力の方向に応じて、歪みの方向を変え得ること。

さらに具体的に述べるならば、結晶に異なる配向の分域が存在しており、外力を加えることにより、分域 S_1 と分域 S_2 の境界面が移動したり、あるいは、分域 S_1 の中に、異なる配向の分域 S_2 が生じたりする性質を持った物質を言う。ビスマスとバナジウムの酸化物である BiVO_4 は、まさにこの性質を持った物質である。 BiVO_4 は、528 K 付近で構造相転移を起こし、高温相の歪みを持たない常弾性相から低温相の自発歪みを持った強弾性相へと変わる¹⁾。相転移前後の様子を調べることにより、相転移の機構を解明することは、単にこの物質のことのみにとどまらず、誘電性の物質や、さらには、構造相転移を起こす物質すべてに関連する興味深い仕事である。

1-2 結晶構造

BiVO_4 の結晶構造は、Sleight et al. 及び David et al. によって報告されている^{2), 3)}。

それによると、この物質は 528 K 付近で構造相転移を起こし、その前後で構造が微妙に変化する。高温側の相では、sheelite と呼ばれる空間群 $I_{4/a}$ の正方晶系に属する構造を持っているのに対して、低温側の相では $I_{2/a}$ の単斜晶系に属する構造を持っている。格子定数を表 1-1 に示す。また、両相の結晶構造の投影図を図 1-1 から図 1-4 に示す。

高温側の常弾性相では、V イオンは O イオンにより正四面体を c 軸方向に縮めた形に取り囲まれている。そして、Bi イオンは c 軸方向に並んだ VO_4 四面体間のちょうど中間に位置している。低温側の強弾性相では、Bi イオンが c 軸方向に変位して、 VO_4 四面体の中間の位置からずれ、また、 VO_4 四面体自体も

表 1-1 BiVO_4 の格子定数

573 K (正方晶)		300 K (単斜晶)	
a	5.1509 (5) Å	a	5.1966 (5) Å
c	11.730 (1) Å	b	5.0921 (5) Å
		c	11.704 (1) Å
		r	89.616 (1)°

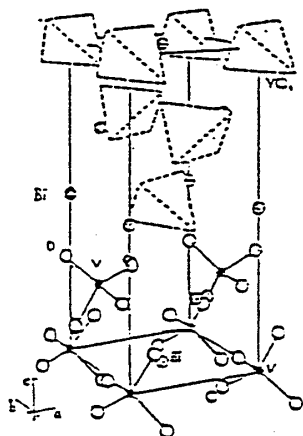


図 1-1 結晶構造のステレオ投影図 ($T > T_c$)

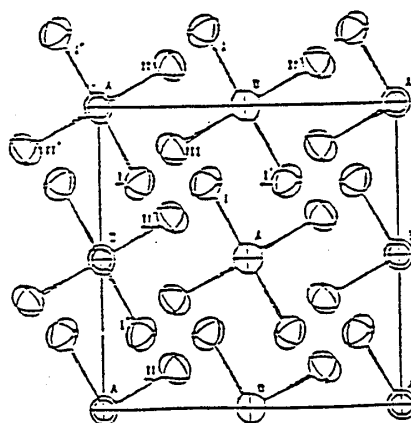


図 1-2 結晶構造の (001) 面投影図 ($T > T_c$)

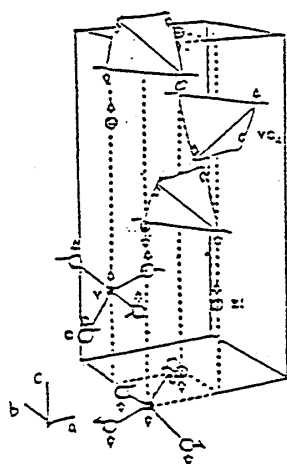


図 1-3 構造相転移における変位

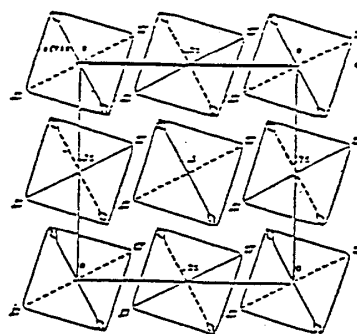


図 1-4 構造相転位における変位の (001) 面投影図

変形し、2個のOイオンはVイオンに近づき、2個は遠ざかるように変位する。

また、強弾性相ではAizuの分類に従う2種の分域を持つ^{4), 5)}。この分域が生じるのは、常弾性相の全く同等な2つの a 軸のうち、どちらが延び、どちらが縮むかによる。したがって互いにほぼ90度の角を成している。

1-3 今までの実験事実

1-3-1 格子定数の温度変化

298 K から 628 K までの格子定数 a , b , c , a 軸と b 軸のなす角 γ , そして単位胞の体積 V の温度変化が David et al. により測定されている⁶⁾。これを図1-5に示す。図中で a_t , c_t とある直線は、常弾性相での温度変化を強弾性相に外挿したものである。 a_t , c_t の値は、その温度における仮想的な歪みのない状態の結晶（以下、これを prototype と称す）の格子定数を与える。

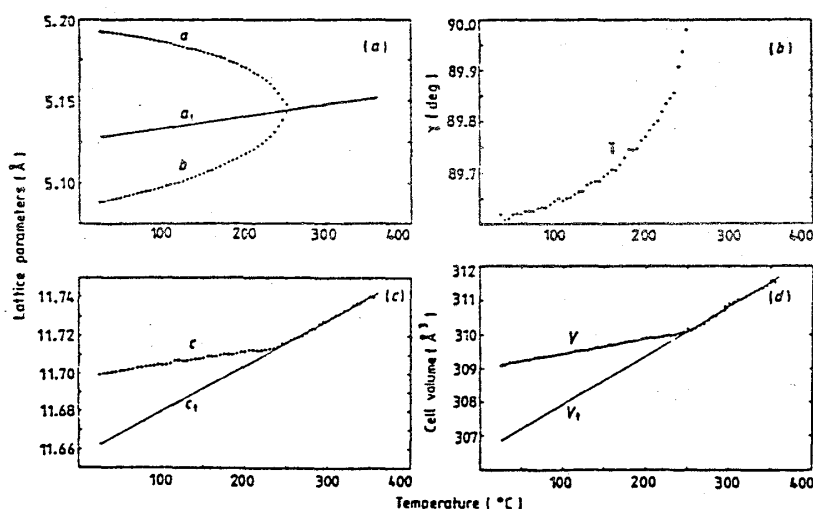


図1-5 格子定数の温度変化

1-3-2 Bi イオンの変位の温度変化

BiVO₄ の構造相転移で最も変位の大きなイオンが Bi イオンである。従って、Bi イオンはこの物質の相転移に関して大きな役割をはたしていることが予想される。図1-6に Bi イオンが本来入るべき位置からのずれを格子定数 c の比で示してある。

1-3-3 歪みテンソル、及び、分域の境界面の方向

BiVO₄ のように prototype の結晶が正方晶であり、強弾性相が斜方晶の場合には、歪みテンソル χ は一般に次のように表わされる。

$$\chi = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

ただし,

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= (a - a_t) / a_t, & \epsilon_{22} &= (b - a_t) / a_t, \\ \epsilon_{33} &= (c - c_t) / c_t, & \epsilon_{12} &= \tan \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \gamma \right) \right\} \end{aligned}$$

であり, a, b, c, γ は強弾性相の格子定数であり, a_t, c_t は prototype の格子定数である。格子定数の温度変化より得られた歪みテンソルの温度変化を図 1-7 に示す⁶⁾。

分域の境界面の方向は, 歪みテンソルから Aizu の表式に従って自発歪みテンソルを求め⁷⁾, さらに, Sapriel の考えに従って定式化⁸⁾することにより, 格子定数から見つめることができる。分域の境界面の方向を示す因子 P の温度変化を図 1-8 に示す⁹⁾。また, 実際に測定された分域の境界面の方向は, 結晶の $[110]$ 方向から b 軸に 9.9 度の方向であった。これより見積った P の値は, 0.735 であり, Sapriel の式から導びかれる値によく一致する。

1-3-4 光学的測定

波数 $q \sim 0$ の光学フォノンの温度変化が, ラマン散乱の測定により報告されている¹⁰⁾。

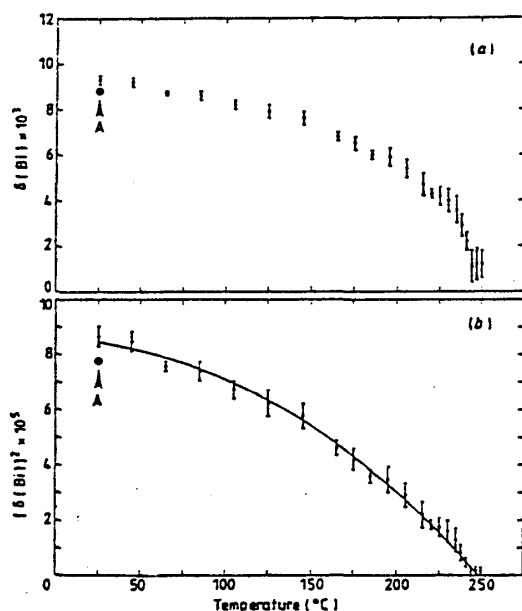


図 1-6 (A) Bi イオンの変位
(B) 変位の 2 乗
A の黒丸は中性子回折による値

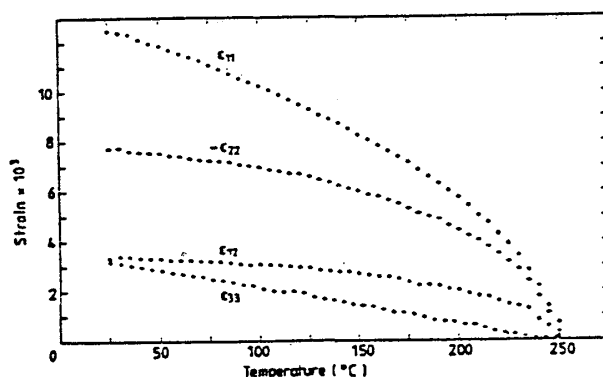


図 1-7 歪みテンソルの成分の温度変化

図1-9にフォノンのエネルギーの温度変化を示す。この測定により、常弾性相（正方晶）の E_g モード、及び、強弾性相（斜方晶）の A_g モードが、相転移温度でわずかにソフト化していることがわかった。また、このモードのエネルギーの2乗と温度との関係を図1-10に示す。さらに、このモードのエネルギーの圧力変化についても報告されている¹¹⁾。

一方、音響フォノンの温度変化、及び、角度変化が、ブリリュアン散乱の測定により報告されている^{12), ~14)}。図1-11に、相転移温度でのフォノンの速度の角度変化を示す。これより結晶の(001)面内で[110]方向から+10°の方向に伝播するフォノンがソフト化することがわかる。この方向でのブリリュアン周波数の温度変化を図1-12に示す。さらに、ブリリュアン散乱により決められた弾性スティフネスの値を表1-2に示す。

さらに、屈折率の3個の主値が報告されている¹⁵⁾。その温度変化を図1-13に示す。

1-3-5 磁氣的・電氣的性質

静磁化率が117 Kから473 Kまでの温度領域について測定されている¹⁶⁾。この領域では、

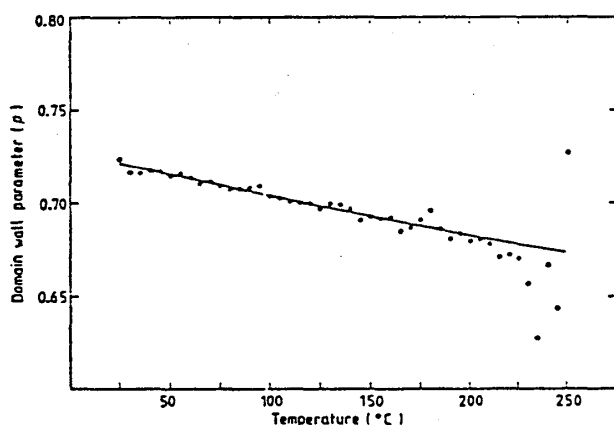


図1-8 格子定数から求めた分域の境界面の方向を示す因子Pの温度変化

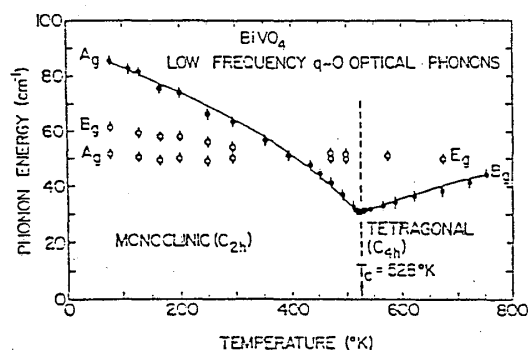


図1-9 光学フォノンのエネルギーの温度変化

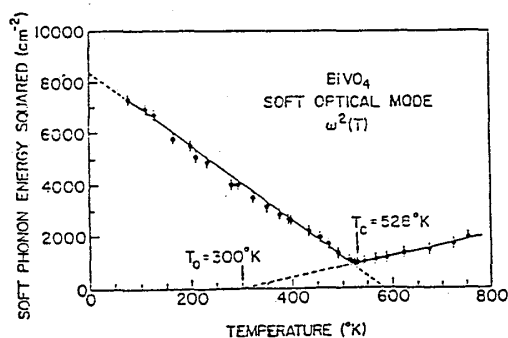


図1-10 フォノンエネルギーの2乗の温度変化

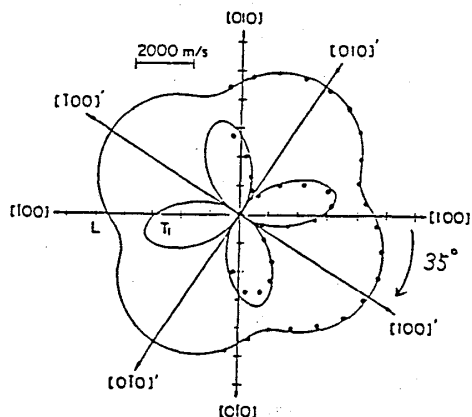


図1-11 音響フォノンの速度の角度変化 (T = 528 K)

表 1-2 弾性スティフネスの値 (単位 $\times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$)

	c_{11}	c_{12}	c_{16}	c_{44}	c_{66}
(a) $\phi_0 = -35^\circ$					
593 K	13.11	9.90	-2.10	4.38	6.61
527 K	13.56	10.82	-2.92	4.40	6.25
(b) $\phi_0 = 10^\circ$					
593 K	18.10	4.89	2.10	4.38	1.60
527 K	18.44	5.96	2.92	4.40	1.35

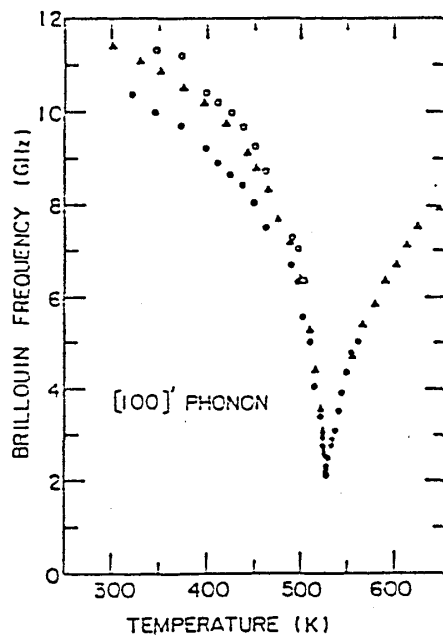


図 1-12 音響フォノンの温度変化

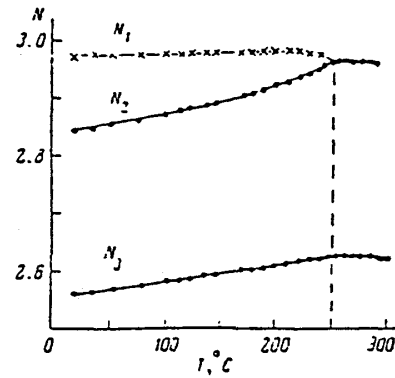


図 1-13 屈折率の温度変化

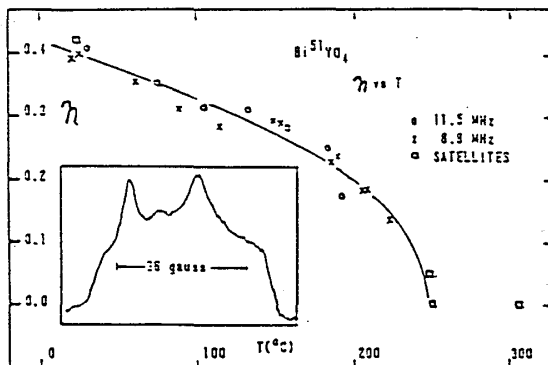


図 1-14 V 核の非対称パラメータの温度変化

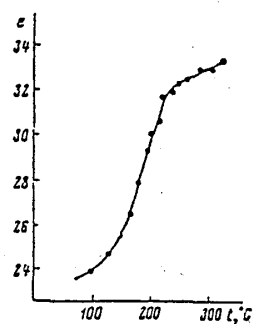


図 1-15 誘電率の温度変化

温度によらずほぼ一定の反磁性磁化率が測定されており、その値は $-1.7 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$ である。

微視的な測定手段である核磁気共鳴 (NMR) により、V 核の感じている電場勾配の諸パラメータが決定されている¹⁷⁾。それによると V 核の化学シフトは $+0.02\%$ であり、四重極結合定数 $e^2 q Q / h$ は 4.8 MHz で、温度変化はない。また、非対称パラメータ η の温度変化は、あたかも二次相転移の秩序変数のふるまいを示している。 $\eta = A(T - T_C)^B$ と書いたときの指数 B は 0.48 となっている。この温度変化を図 1-14 に示す。

また、誘電率の温度変化が報告されている¹⁸⁾。図 1-15 にそれを示す。測定温度領域では誘電率のヒステリシスは観測されなかつことより、 BiVO_4 は強誘電体でも反強誘電体でもないことが明らかになった。

1-4 本研究の目的

誘電性の物質における構造相転移の機構はまだ、ほとんど解明されていない。 BiVO_4 は相転移に共なって、常弾性相から強弾性相へと移るが、強誘電性や反強誘電性は示さない。したがって、相転移の機構を解明するにあたって、より単純に本質をとらえられる可能性がある。

また、核磁気共鳴法を用いて原子核をプローブとして、結晶の微視的な情報を得ることは、今までに知られている巨視的な物理量と合わせて、新たな展開の出発点となることと思われる。このような観点により、本研究をおこなった。

特に、David et al. が推論したように、 Bi^{3+} イオンから V^{5+} イオンへの電荷の移動が相転移の引き金になっているのかどうかを確かめるには核磁気共鳴法が最適であり、まずはこのことの是非を問う。

第2章 実 験

2-1 試料作製

バナジウム酸化物 V_2O_5 とビスマス酸化物 Bi_2O_3 を 1 対 1 のモル比で混合し、Bridgman 法により石英管中で作製した。 BiVO_4 の融点付近の温度勾配が約 5 K/cm となる電気炉において、 V_2O_5 と Bi_2O_3 の混合物を 1230 K に加熱し、溶けたことを確認した後、 1.6 cm/h の速さで引き上げた。

得られた結晶は、石英管の軸に沿って中空のものであったが、NMR、及び、X線回折により単結晶であることを確かめた。

測定に用いた試料の平均的な大きさは $6 \times 6 \times 4 \text{ mm}^3$ である。試料の中には、へきかい面に見えるものがあり、この面は結晶の ab 面であることがX線回折により確められた。

2-2 CW-NMR 法

2-2-1 装 置

使用した装置は、Varian 社製 WIDE LINE NMR SYSTEM である。表 2-1 に主な仕様を、図 2-1 にブロック図を示す。高周波発振器からの高周波は減衰器を通して送信コイルに送られ、試料の位置に振動磁場（最大振幅 2 G）を作る。一方、低周波発振器からの 35 Hz の交流は磁場変調コイルに送られる。これにより、掃引される静磁場は 35 Hz の変調がかかることになり、ロックイン増幅器で S/N を向上させる。高周波の振動磁場に共鳴した核の信号は受信コイルにより検出される。送信コイル、受信コイルは、互にほぼ直角に位置している。送信コイルから受信コイルへのもれ磁場を制御することにより、吸収曲線、分散曲線を選択的に取り出すことができる。この方

表 2-1 CW-NMR 装置の仕様

VARIAN WIDE LINE NMR SYSTEM			
Magnet	V 7400		
Pole piece diameter	6	inch	
Pole piece gap	1.764	inch	
Maximum field	24.4	kG	
Homogeneity of field	70	mG/cm ³	
Power supply	E-7900		
Spectrometer	WL-15		
RF unit	WL-210		
RF probe	WL-230		

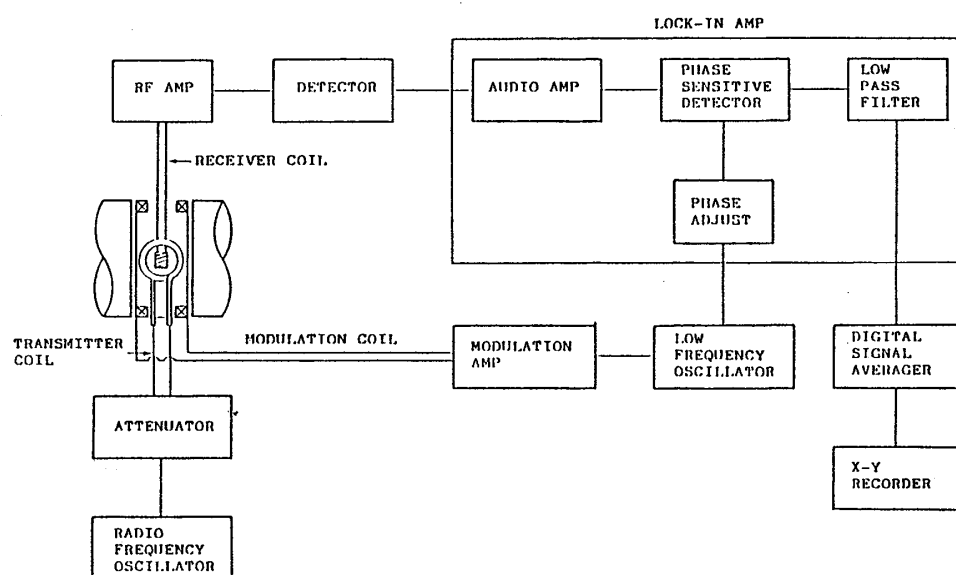


図 2-1 CW-NMR 装置のブロック図

式のもの、交叉コイル法と呼ばれる。受信コイルからの信号は高周波増幅され、ロックイン増幅器で位相敏感検波されて、吸収、分散曲線の微分曲線が得られる。最後に、汙波回路により、時定数に応じた雑音が平均化される。必要に応じて積算器により積算し、十分な S/N を得る。

2-2-2 磁場校正

^{51}V 核の測定における磁場の校正、及び、共鳴磁場の基準として、 NaVO_3 水溶液中の ^{51}V 核の信号を用いた。また ^{209}Bi 核の測定では、磁場の基準となる適当な物質がなかったので、水素原子核を用いた NMR 磁場測定器で直接磁場を測定した。Bi 核の共鳴磁場の基準として 10 KG での共鳴周波数 6.842 MHz という値を用いた。測定中の磁場の校正は、測定前と測定後の 2 回行ない、磁場の変動が許容されることを確かめた。

2-2-3 温度制御

試料の温度制御は N_2 ガスのガスフロー法により行なった。図 2-2 に模式図を示す。制御できる温度範囲は 100 K から 573 K までである。

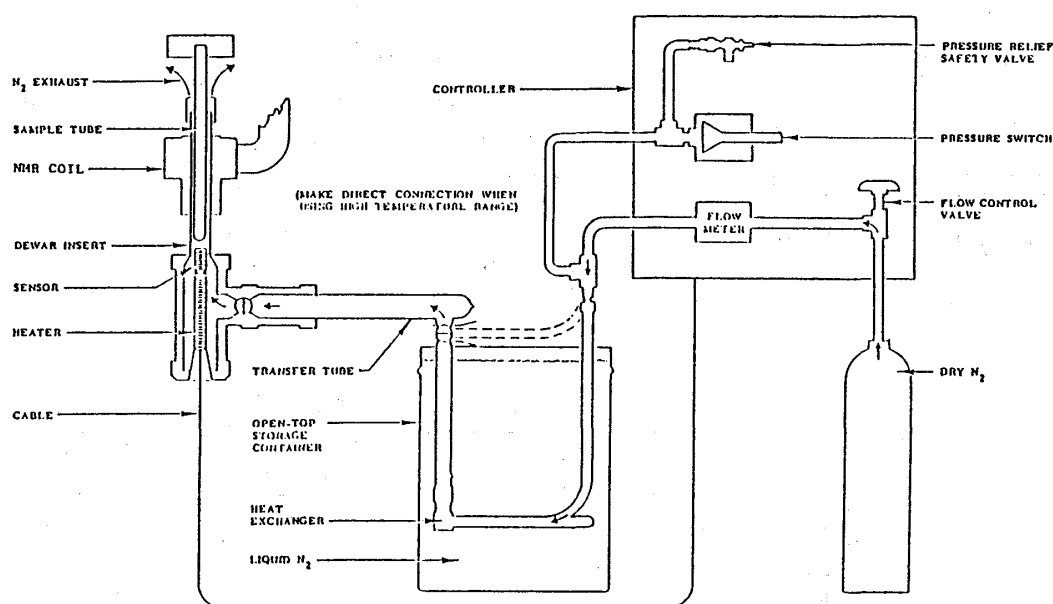


図 2-2 温度制御法

2-3 パルス-NMR 法

装置は、Brucker 社製 Pulsed Spectrometer SXP である。表 2-2 に主な仕様を、図 2-3 にブロック図を示す。パルスプログラマーにより高周波発振器からの高周波はパルス変調され、コイルにより試料に数 10 G の振動磁場が加えられる。共鳴している核の信号も、同一のコイルによって検出される。検出された信号は、増幅器を通り位相敏感検波される。最後に、

トランジェントレコーダーによりデジタルサンプリングした後、積算器により積算して十分な S/N を得る。温度制御はガスフロー法によりおこなった。温度範囲は 150 K から 420 K である。

表 2-2 パルス-NMR 装置の仕様

BRUCKER Pulsed Spectrometer SXP		
Frequency	4-100	MHz
Output power	1-3	$\text{kW}_{\text{p-p}}$
(according to frequency)		
H_1	50-90	G
HF pulse rise time	200-300	n sec
dead time	10-20	μ sec

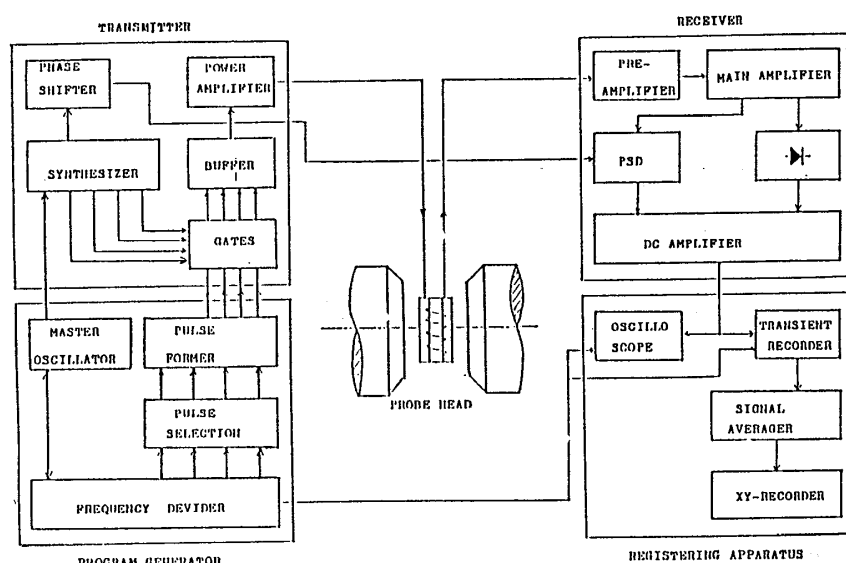


図 2-3 パルス-NMR 装置のブロック図

第 3 章 実験結果

3-1 ^{51}V 核の核磁気共鳴

^{51}V 核の信号は、測定したすべての温度範囲で、中心線と共に随伴線を測定することができた。また、相転移温度よりも高温では、一対の随伴線が観測されたのに対し、低温ではこれが分裂し、二対の随伴線が観測された。

回転面内に c 軸と外部磁場が含まれるようにして、 c 軸に垂直に試料を回転させた。このときの、対を成している 2 本の随伴線の共鳴磁場の差 $\nu' - \nu''$ 、及び、中心線の共鳴磁場のずれ $\nu_{1/2} - \nu_c$ の角度変化を図 3-1 から図 3-3 に示す。また、試料の ab 面内に、外部磁場が含まれるように試料を設置したときの角度変化を図 3-4 から図 3-5 に示す。

次に、 c 軸を試料の回転軸として、随伴線の角度変化を、563 K, 503 K, 402 K, 294 K,

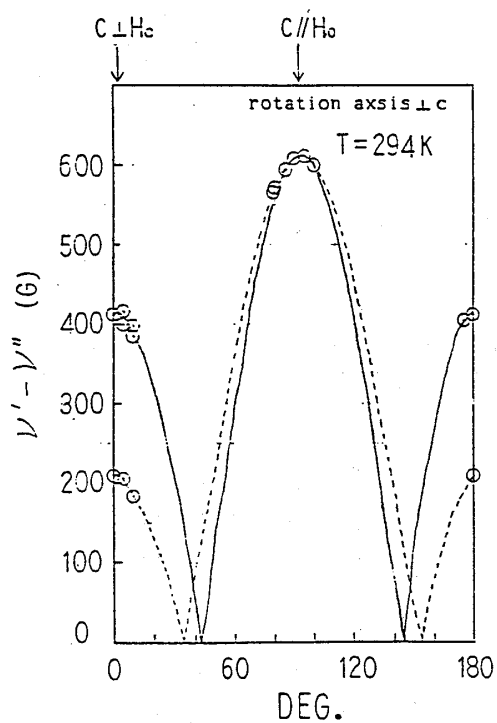


図 3-1 ^{51}V 核の随伴線の角度変化 (294K)

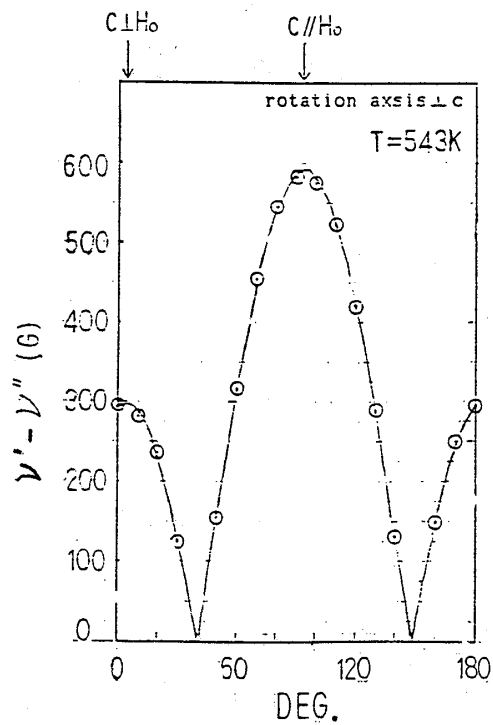


図 3-2 ^{51}V 核の随伴線の角度変化 (543K)

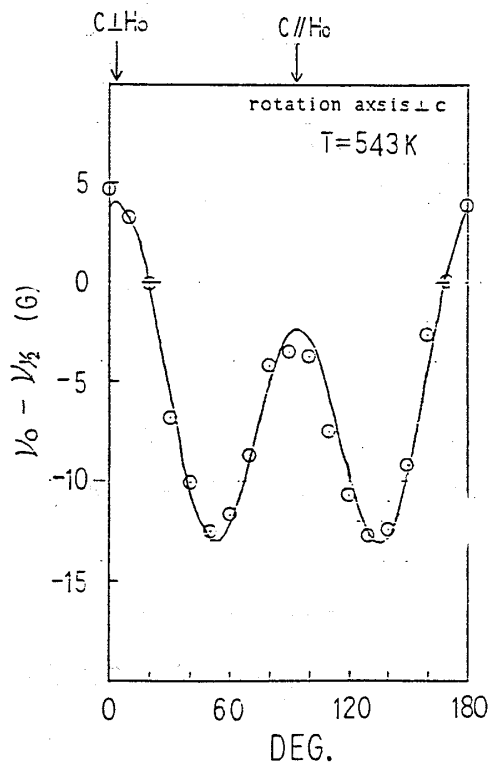


図 3-3 ^{51}V 核の中心線の角度変化 (543K)

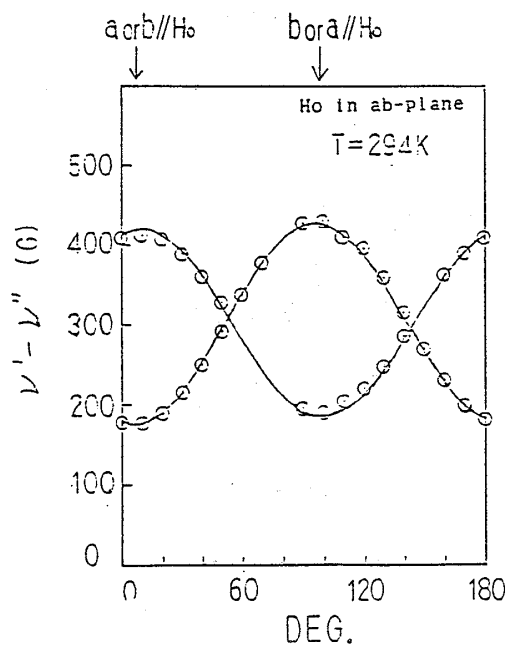


図 3-4 ^{51}V 核の随伴線の角度変化

114K の 5 点について測定を行なった。この結果を図 3-5 から図 3-9 に示す。この結果よりただちにわかるのは、相転移温度以下での $\nu' - \nu''$ の角度変化の曲線の位相はほぼ等しいということである。さらに、結晶の a 軸（あるいは b 軸）と外部磁場のなす角が $0 \pm 4^\circ$ ，すなわち、平行となる時に最大値と最小値を取ることがわかった。

$\nu' - \nu''$ が最大値，最小値を取る角度に試料を固定して、共鳴線の温度変化を測定した。

共鳴線形の温度変化を図 3-10 に示す。また、

$\nu' - \nu''$ の温度変化を図 3-11 に示す。相転

移温度以下で随伴線は 2 対に分裂するが、それぞれの $\nu' - \nu''$ を $(\nu' - \nu'')_A$ ， $(\nu' - \nu'')_B$ としたときの、これらの差 $(\nu' - \nu'')_A - (\nu' - \nu'')_B$ ，及び、平均 $\{(\nu' - \nu'')_A + (\nu' - \nu'')_B\}/2$ を図 3-12，図 3-13 に示す。また、中心線の共鳴磁場のずれは、相転移の前後で大きな変化はない。

なお、 ^{51}V 核の測定は、周波数 15 MHz でおこなった。

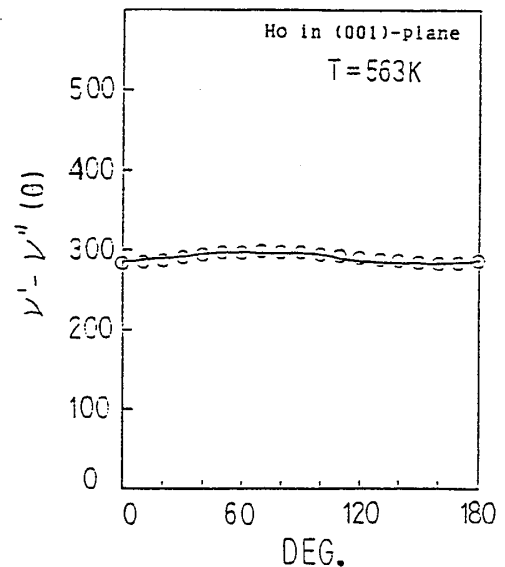


図 3-5 ^{51}V 核の随伴線の角度変化

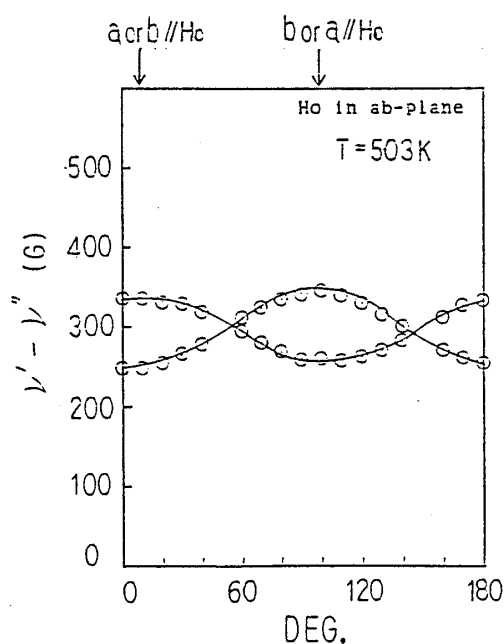


図 3-6 ^{51}V 核の随伴線の角度変化

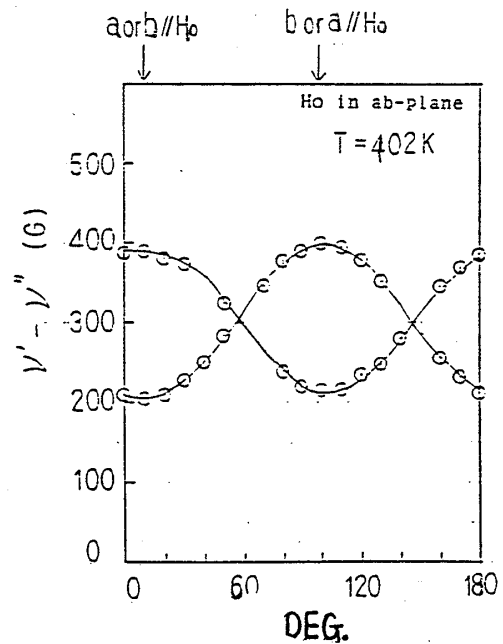


図 3-7 ^{51}V 核の随伴線の角度変化

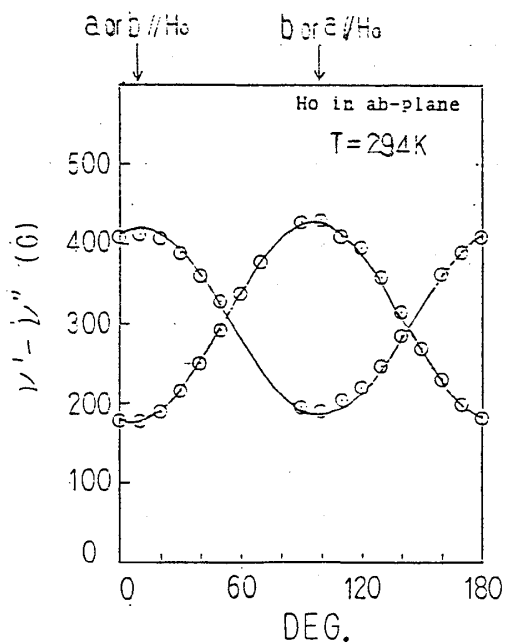


図 3-8 ^{51}V 核の随伴線の角度変化

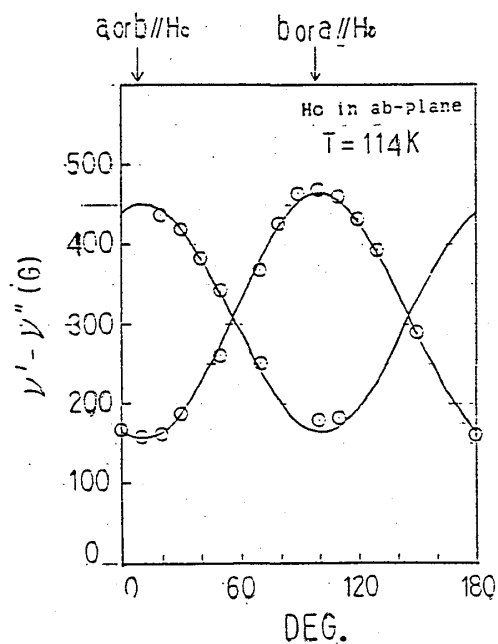


図 3-9 ^{51}V 核の随伴線の角度変化

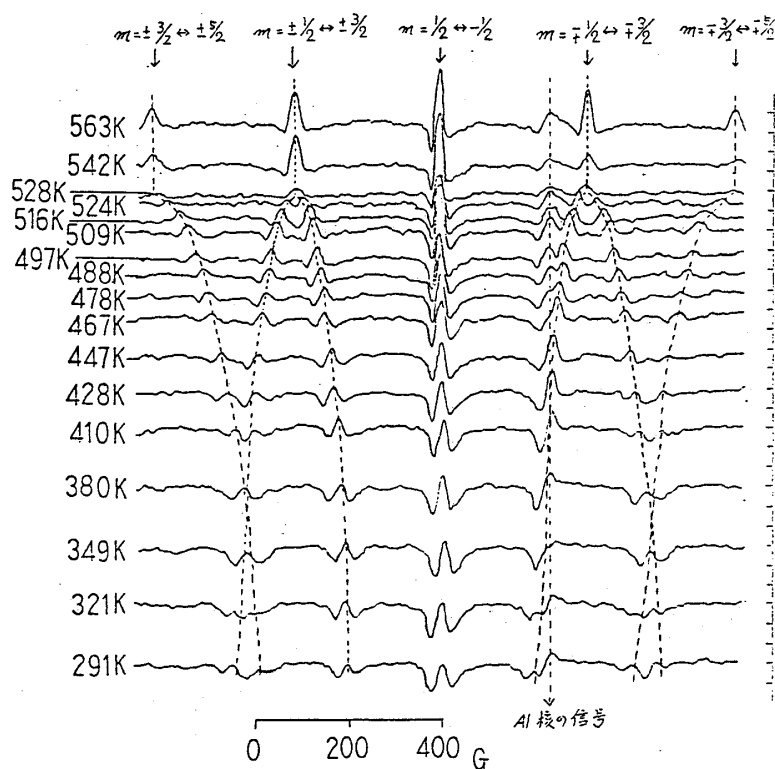


図 3-10 ^{51}V 核の共鳴線の温度変化 (a 軸, b 軸//Ho)

3-2 ^{51}V 核の核磁気緩和

パルス-NMR を用いて, ^{51}V 核のスピン-格子緩和時間 T_1 を, 170 K から 410 K の温度範囲にわたって測定した。その結果を図 3-14 に示す。試料は c 軸を外部磁場と平行となる

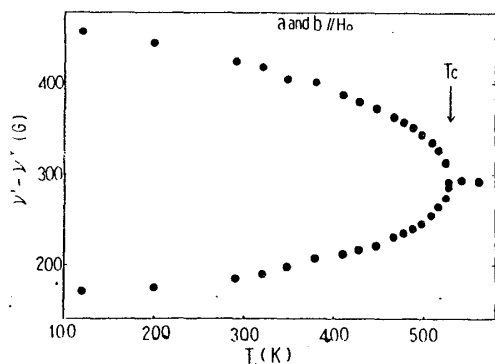


図 3-11 ^{51}V 核の随伴線の間隔

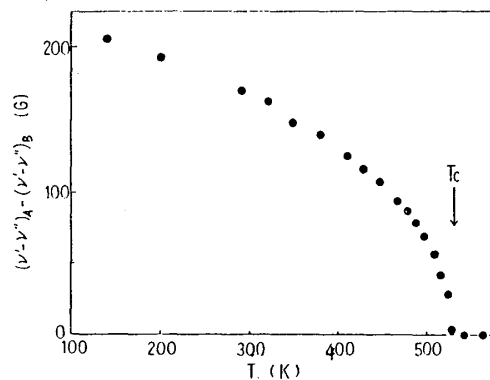


図 3-12 ^{51}V 核の 2 対の随伴線の間隔の差

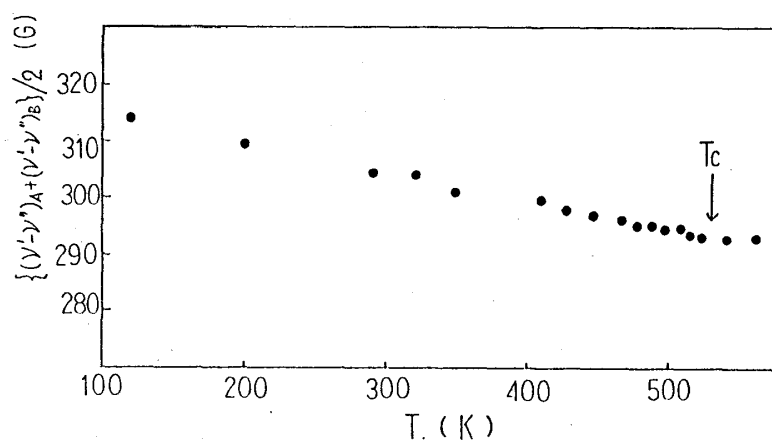


図 3-13 ^{51}V 核の 2 対の随伴線の間隔の平均

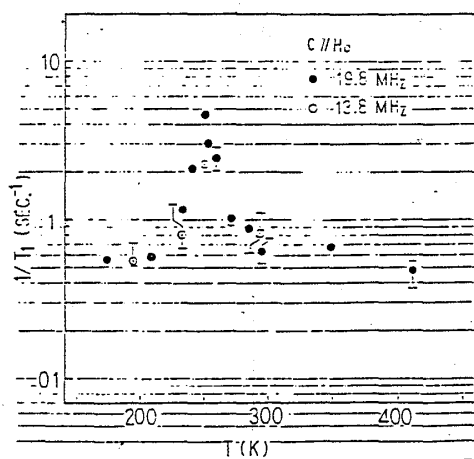


図 3-14 ^{51}V 核の緩和率の温度変化

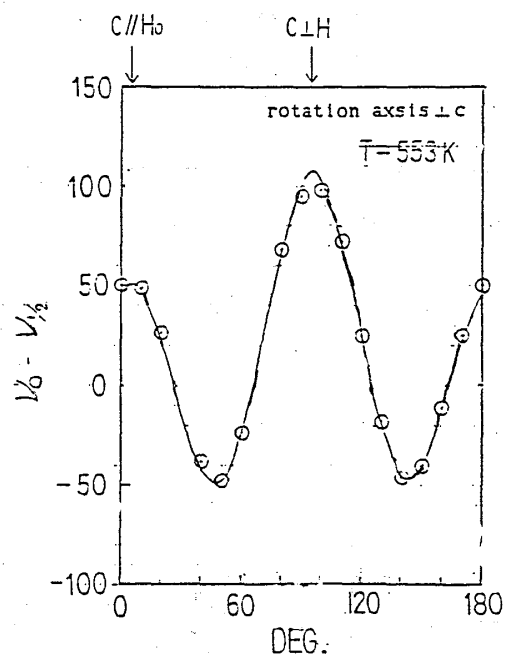


図 3-15 Bi 核の中心線の角度変化

山田容士

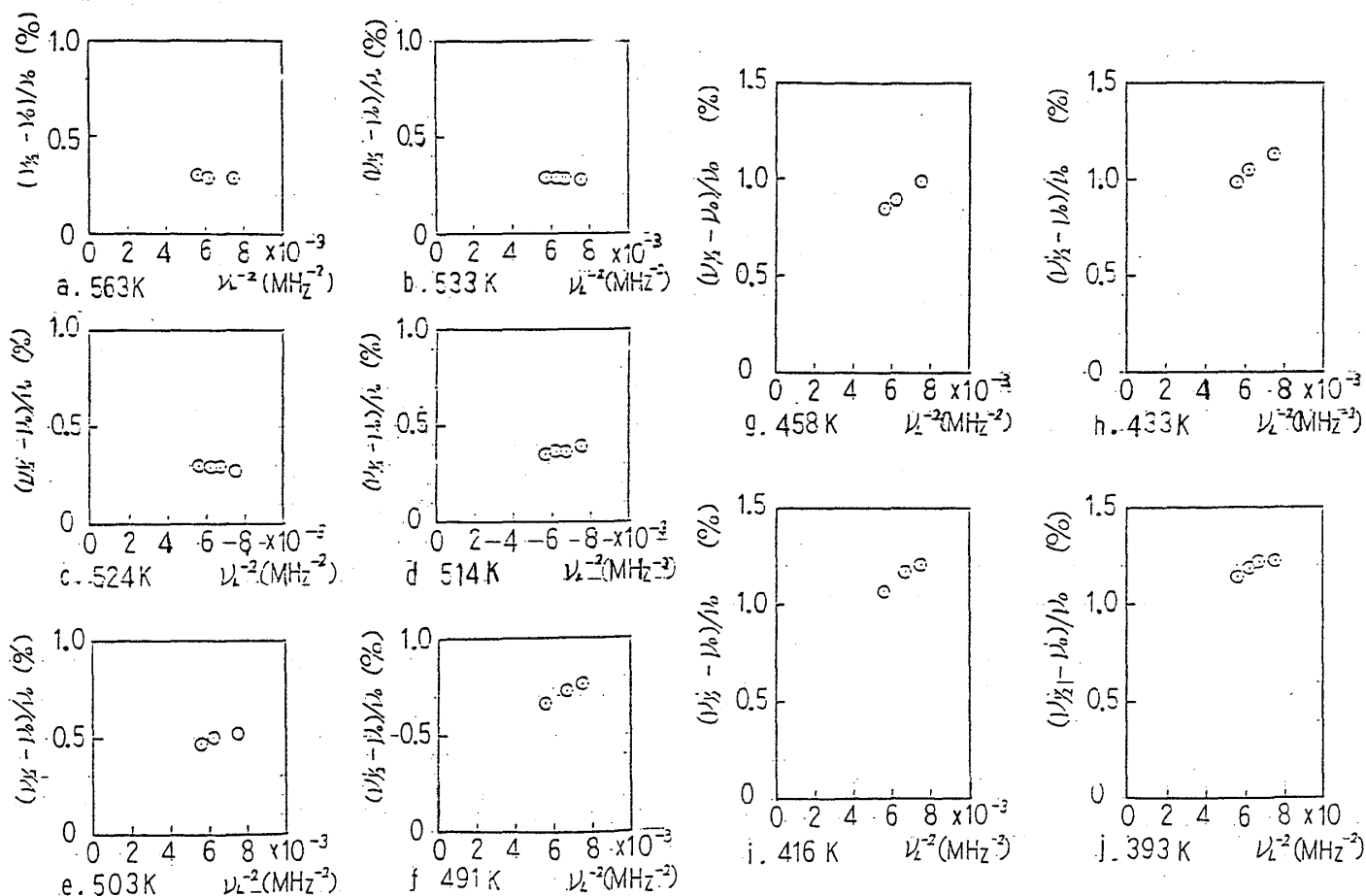


図3-16 Bi核のシフトと周波数の関係 ($C \parallel Ho$)

図3-17 Bi核のシフトと周波数の関係 ($C \parallel Ho$)

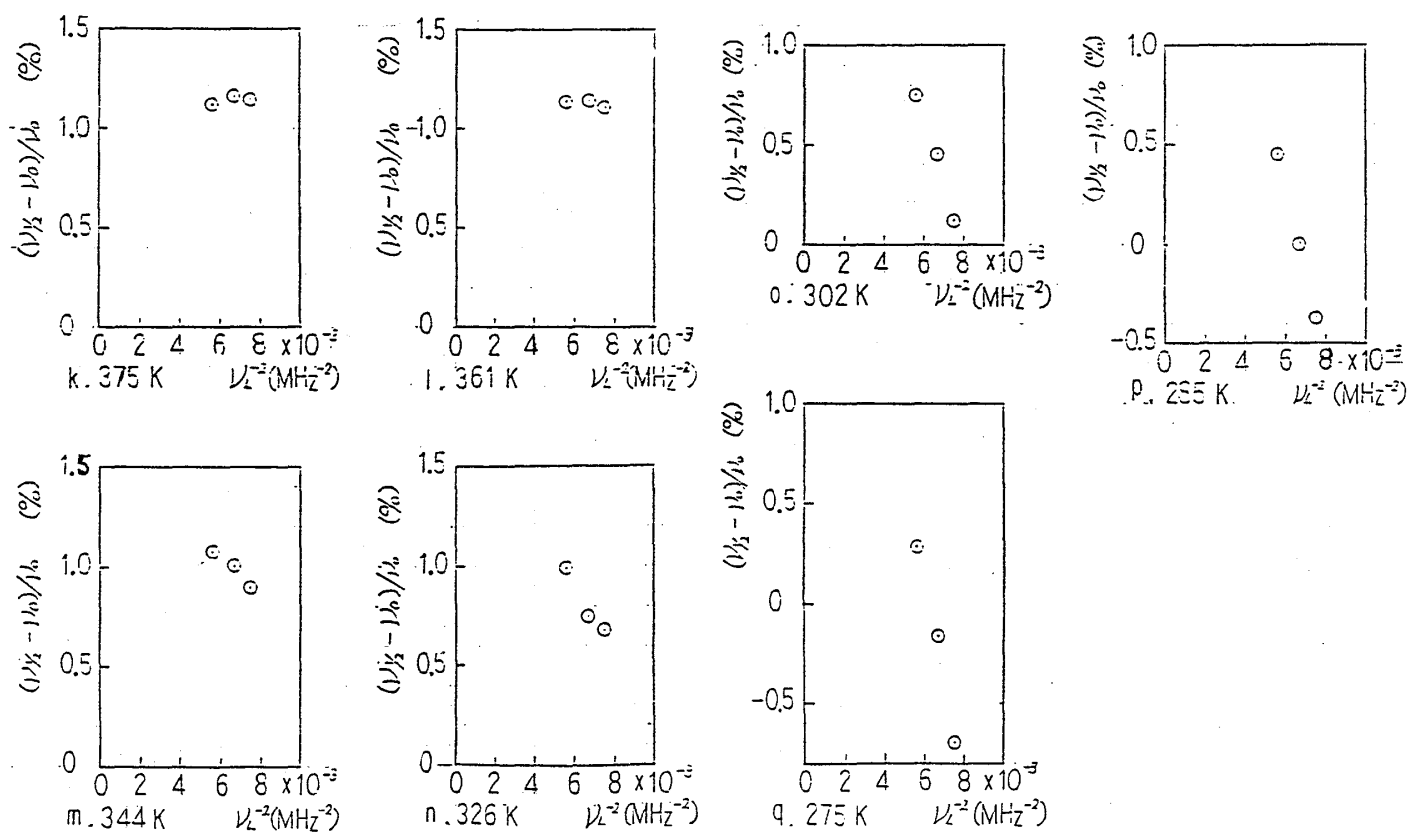


図3-18 Bi核のシフトと周波数の関係 ($C \parallel Ho$)

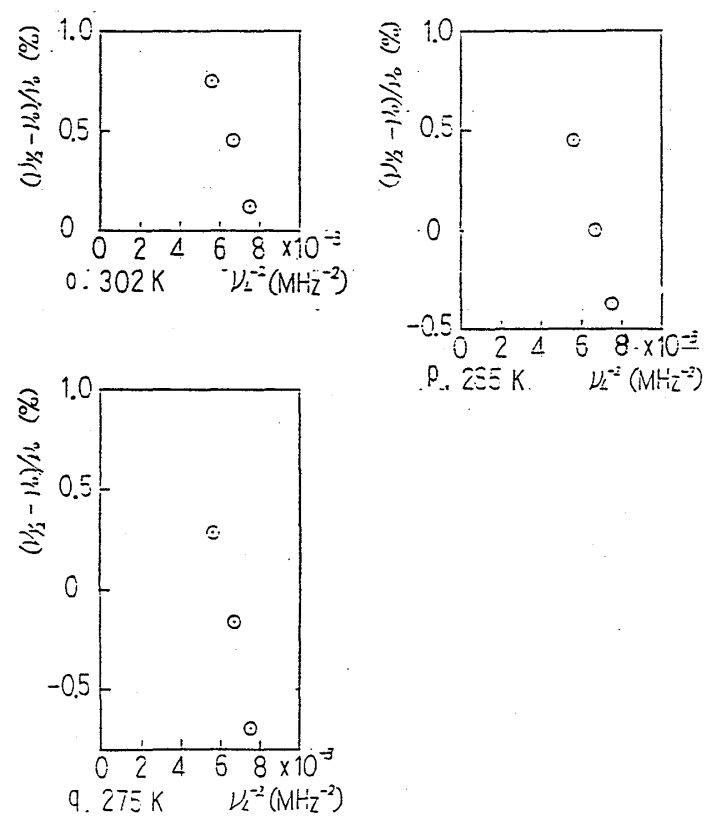


図3-19 Bi核のシフトと周波数の関係 ($C \parallel Ho$)

ように設置した。測定周波数は 19.8 MHz と 13.8 MHz でおこなった。250 K 付近で、周波数に依存しない緩和率の異常が見られた。なお、測定はサチュレーションコムパルス法、及び簡便法であるくり返し法を用いた。

3-3 ^{209}Bi 核の核磁気共鳴

553 K において、中心線のずれ $\nu_{1/2}^{(2)} - \nu_0$ の角度変化を測定した。このとき、 c 軸に垂直な軸を回転軸とし、回転面内に外部磁場と c 軸が含まれるように試料を設置した。図 3-15 に結果を示す。測定周波数は 12.17 MHz である。

さらに、 c 軸と外場磁場を平行になるように設置して、随伴線の位置をさがしたところ、中心線から 800 G 程離れた位置に見つけられた。

随伴線の対の間隔は 1626 G であった。

次に、 c 軸と外部磁場を平行において、中心線のずれの周波数変化を、温度を変えて測定した。これらの結果を図 3-16 から図 3-19 に示す。図は中心線のずれの比 $(\nu_{1/2}^{(2)} - \nu_0) / \nu_c$ を測定周波数の 2 乗の逆数 ν_L^{-2} でプロットした。

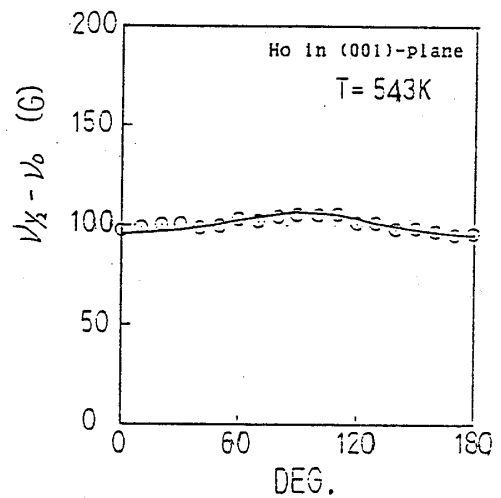


図 3-20 Bi 核の中心線の角度変化

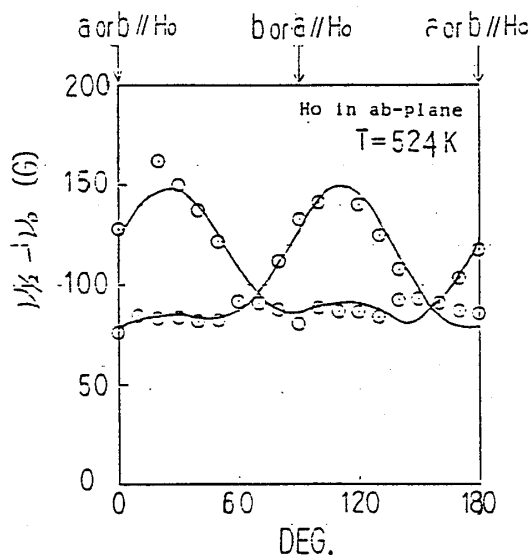


図 3-21 Bi 核の中心線の角度変化

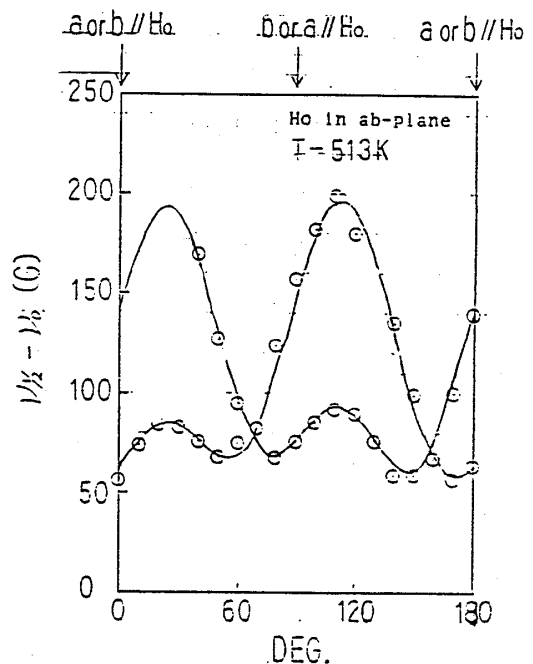


図 3-22 Bi 核の中心線の角度変化

また、 c 軸を回転軸としたときの中心線の角度変化を測定した。温度は相転移点近傍で周波数は 13.28 MHz である。結果を図 3-20 から図 3-22 に示す。

第4章 検 討

4-1 V核の受ける四重極周波数、及び、非対称パラメーター

測定された ^{51}V 核の信号は、随伴線を伴っていることより、四重極相互作用が作用していることがわかる。また、 ^{209}Bi の信号は著しい角度依存性を持っていた。 BiVO_3 が絶縁体であることを考えると、この角度依存性も四重極相互作用によるものと考えられる。そこで、まず、四重極相互作用による共鳴線の角度依存性を以下に述べた^{19)~22)}。

核磁気モーメントと外部磁場とのゼーマン相互作用のハミルトニアン $\mathcal{H}_Z$ 、及び、四重極相互作用のハミルトニアン $\mathcal{H}_Q$ は次のように書ける。

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{I} \quad (4-1)$$

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4 I (2I - 1)} \left[3 I_Z^2 - I(I + 1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (4-2)$$

I : 核スピン

H_C : 外部磁場

γ : 磁気回転比

$\hbar$: プランク定数

Q : 核の四重極モーメント

q : 環境の四重極モーメント

η : 非対称パラメータ

$\mathcal{H}_Z$ に $\mathcal{H}_Q$ が摂動として加わったとき、2次までの摂動計算により、随伴線、及び、中心線の外部磁場に対する角度変化は次のように書ける。対を成している第1随伴線の間隔を $(\nu' - \nu'')$ 、中心線のずれを $(\nu_{1/2}^{(2)} - \nu_0)$ とすると、

$$(\nu' - \nu'') = \nu_Q (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cdot \cos 2\alpha) \quad (4-3)$$

$$(\nu_{1/2}^{(2)} - \nu_0) = -\frac{\nu_Q^2}{6 \nu_L} \cdot \left\{ I(I + 1) - \frac{3}{4} \right\} \{ A(\alpha) \cos^4 \theta + B(\alpha) \cos^2 \theta + C(\alpha) \}$$

(4-4)

$$A(\alpha) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4} \eta \cdot \cos 2\alpha - \frac{3}{8} \eta^2 \cdot \cos^2 2\alpha$$

$$B(\alpha) = \frac{30}{8} - \frac{1}{2} \eta^2 - 2\eta \cdot \cos 2\alpha + \frac{3}{4} \eta^2 \cdot \cos^2 2\alpha$$

$$C(\alpha) = -\frac{3}{8} + \frac{1}{3} \eta^2 - \frac{1}{4} \eta \cdot \cos 2\alpha - \frac{3}{8} \eta^2 \cdot \cos^2 2\alpha$$

ここで,

$$\nu_Q = 3e^2 q Q / \{2I(2I-1)\hbar\}$$

であり、四重極周波数と呼ばれる。 ν_L は測定周波数である。また、角 θ , α は、電場勾配の主軸系から見た外部磁場 H_0 の天頂角、及び、方位角である。

実際の測定においては、試料の回転軸が主軸系から見てどの方向であるかは未知である。角度変化の実験結果を解析するために式 (4-3), (4-4) を次のように書きかえる。

$$(\nu' - \nu'') = \nu_Q \{3\mu^2 - 1 - \eta(1 - \mu^2) \cdot \cos 2\alpha\} \quad (4-5)$$

$$(\nu_{1/2}^{(2)} - \nu_0) = -\frac{\nu_Q^2}{6\nu_L} \cdot \{I(I+1) - \frac{3}{4}\} \cdot \{A(\alpha) \cdot \mu^4 + B(\alpha) \cdot \mu^2 + C(\alpha)\} \quad (4-6)$$

ただし,

$$\mu = \sin \varphi \cdot \cos \beta$$

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{\tan \delta + \tan \varphi \cdot \sin \beta}{1 - \tan \varphi \cdot \sin \beta \cdot \tan \delta} \right)$$

ここで、 φ は試料の回転角で、 $\varphi = 90^\circ$ のとき電場勾配の z 軸と外部磁場の角度が 90° となる。 β は試料の回転面（必ず外部磁場を含む）と z 軸の角度である。 δ は $\varphi = 0^\circ$ のときの主軸系の x 軸と外部磁場のなす角である（図 4-1）。

試料の回転軸が c 軸に平行、及び、垂直の場合の ^{51}V 核の実験結果を満足するように、式 (4-5), (4-6) の各パラメータを最小二乗法により決定した。理論曲線を、図 3-1 から図 3-5 に実線で示す。パラメータの決定により次のことがわかった。 V 核の電場勾配の z 軸は結晶の c 軸に一致している。相転移温度 T_c 以下の 2 対の随伴線は、 c 軸を軸として互いに $90^\circ \pm 2^\circ$ ずれていることより、配向の違いがほぼ 90° の 2 種の分域からの信号である。また、電場勾配の x 軸は、 a 軸、あるいは、 b 軸に $\pm 5^\circ$ の誤差内で一致している。さらに、543 K の中心線は四重極効果の他に $+0.018\%$ の化学シフトを持つことがわかった。 ν_Q は、0.331

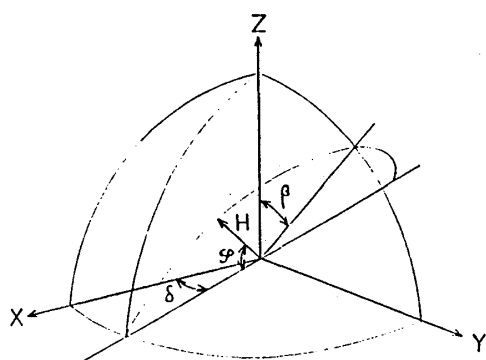


図4-1 電場勾配テンソルの主軸と磁場の関係

表4-1 V核の受ける ν_Q , η

T (K)	ν_Q (MHz)	η
563	0.331	0.
503	0.338	0.144
402	0.344	0.304
294	0.344	0.398
114	0.351	0.477

MHz (563K), 0.344 MHz (294K), η は, 0 (563K), 0.398 (294K) であった。報告されている四重極結合定数¹⁷⁾を四重極周波数 ν_Q に書き換えると 0.343 MHz となり, 今回の測定により得られた値とほぼ一致する。

c 軸を回転軸とした角度変化 (図3-6 ~ 図3-10) より決定した ν_Q , η の値を表4-1に示す。また, 図中に式(4-5)による理論曲線を示した。電場勾配の主軸の向きは測定温度領域で, $\pm 2^\circ$ の実験誤差内で変化しないことがわかった。

c 軸を回転軸としたときの2対の随伴線 ($\nu' - \nu''$) が最大, 最小を取る位置は, 式(4-3)において $\theta = 90^\circ$ で α が 0° と 90° に対応する。つまり, 電場勾配の x 軸と外部磁場の平行, 垂直に対応している。温度変化の測定は, このような試料の設置であったので, 随伴線は,

$$(\nu' - \nu'') = \nu_Q (-1 \mp \eta) \quad (4-7)$$

である。したがって随伴線の温度変化 $\{(\nu' - \nu'')_A + (\nu' - \nu'')_B\} / 2$ (図3-14) 及び, $\{(\nu' - \nu'')_A - (\nu' - \nu'')_B\}$ (図3-13) は ν_Q , $2\nu_Q\eta$ に比例した量となる。実際には, $\theta = 84^\circ$, $\alpha = 100^\circ$ であったので, この補正をした ν_Q , η の温度変化を図4-2, 図4-3に示す。

ν_Q は相転移の前後で大きな変化はない。一方, η は2次相転移の秩序変数のふるまいを示している。 $\eta = A(T_C - T)^B$ とおいたときの A , B の値, $A = 0.04$, $B = 0.42$ となり, 報告されている値¹⁷⁾ $B = 0.48$ よりも小さい値が得られた。報告されている値は多結晶の試料について測定されたものであるが, 今回の測定では, 単結晶を用いているので, こちらのほうが, より正しい値に近いであろう。

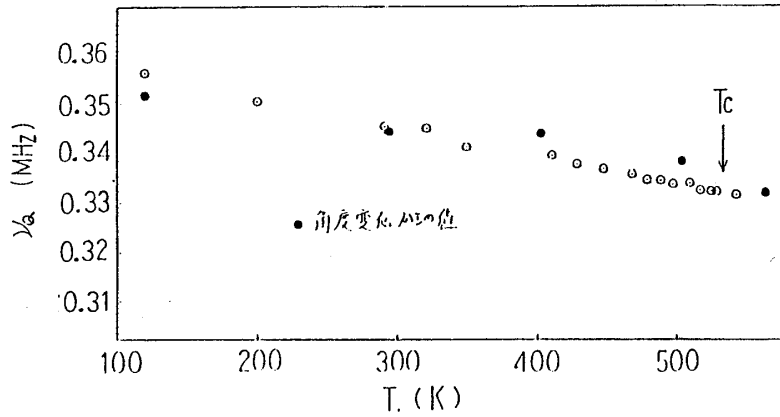


図 4-2 ^{51}V 核の四重極周波数の温度変化

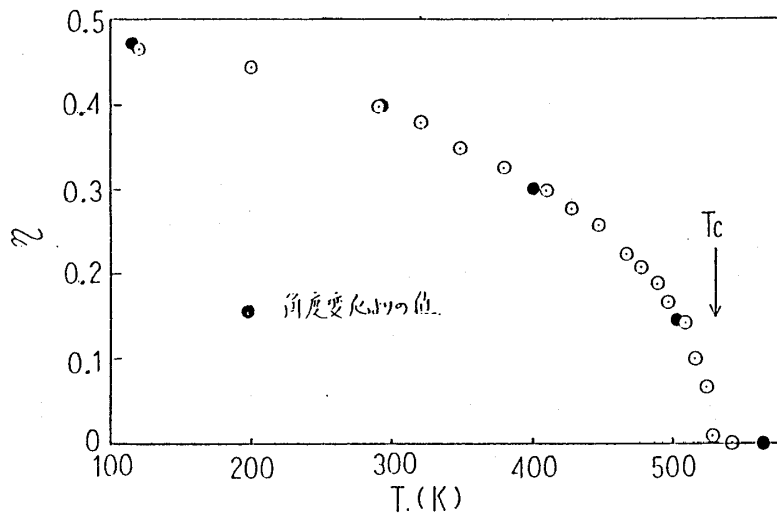


図 4-3 ^{51}V 核の非対称パラメータの温度変化

4-2 Bi 核の受ける四重極周波数, 及び, 非対称パラメータ

553 K における ^{209}Bi 核の信号の角度変化 (図 3-16) を式 (4-6) によって解析すると, $\nu_Q = 0.55 \text{ MHz}$, $\eta = 0$ で, 結晶の c 軸が電場勾配の z 軸であることがわかった。また, 化学シフトは $+0.28\%$ であった。図 3-16 にこのときの理論曲線を示す。

一般に, 中心線のシフト $(\nu_{1/2} - \nu_L) / \nu_L$ は, 共鳴周波数に依存しない項 k と, ν_L に依存する四重極効果による項との和で表わされる。四重極相互作用を摂動として 2 次まで計算すると, この項は ν_L^{-2} に比例する。

$$(\nu_{1/2} - \nu_L) / \nu_L = k + f \cdot \nu_L^{-2} \quad (4-8)$$

図 3-17 から図 3-20 は, c 軸と外部磁場が平行の状態でのシフトの周波数変化を ν_L^{-2} に対

してプロットしてあるので、実験結果が式(4-8)に従うとすると、グラフの傾きは f に対応し、 $\nu_L^{-2}=0$ の切片は k に対応することとなる。このようにして求めた k, f の値は次のようになった。 k は相転移温度 T_C 以下で、急速に大きくなり、300 K で 2.5 % とという非常に大きな値をとる。また、 f は初め正であったものが 360 K 付近で負に変わる。これらの結果は次の点で矛盾を生じる。まず、 ν_L に依存しないシフトが 2.5 % という大きな値であることは、このシフトの原因は化学シフトではなく、Bi 核が超微細相互作用を通して電子の磁化率を見ていると考えられるが、そうだとすると、静磁化率が温度に依存しないことと矛盾する。また、 f の符号が変わることは、 T_C 以上で c 軸に平行であった電場勾配の z 軸が c 軸と平行でなくなることを示しているばかりでなく、 ab 面内にも含まれないことを示している。結晶構造から考えて、 c 軸には電場勾配の 3 本の主軸のうちのどれかが一致していると考えられるので、このことも説明がつかない。

これらのことに加えて、この解析で室温における四重極周波数 ν_Q は少なくとも 1.7 MHz 以上となるので、四重極相互作用の 2 次の効果までしか考えていない式(4-8)は、この場合にはあてはまらないものと考えられる。そこで、ゼーマン相互作用と四重極相互作用を合わせたハミルトニアンを数値計算により解き、その結果と実験値を比較することにより、 ν_Q, η を求めた。ハミルトニアンは式(4-1)、式(4-2)に与えられている。 T_C 以上では c 軸 $\parallel z$ 軸であるので、 T_C 以下でも c 軸 $\parallel z$ 軸と仮定する。実験では z 軸に平行に外部磁場をかけているので、ゼーマンハミルトニアン $\mathcal{M}_Z$ と四重極のハミルトニアン $\mathcal{M}_Q$ の量子化軸を同じにとれる。このときの全ハミルトニアン $\mathcal{M} = \mathcal{M}_Z + \mathcal{M}_Q$ の行列表現は次のとおりである。

$$\begin{aligned} \langle m | \mathcal{M} | m \rangle &= -\nu_L \cdot h \cdot m + \nu_Q \cdot \frac{h}{6} \{ 3m^2 - I(I+1) \} \\ \langle m+2 | \mathcal{M} | m \rangle &= \nu_Q \cdot \eta \cdot \frac{h}{12} \cdot \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \cdot \\ &\quad \times \sqrt{I(I+1) - (m+1)(m+2)} \end{aligned}$$

ここで、 I は ^{209}Bi のスピン数 $9/2$ である。これを対角化し、中心線を与えるエネルギー準位の変化を ν_Q/ν_L , η を変えて追っていったときのシフトと $(\nu_Q/\nu_L)^2$ の関係を図 4-4 に示す。この図に実験値を重ね合わせたものを図 4-5 から図 4-16 に示す。実験値の重ね合わせ方は、実験値を測定周波数 ν_L の 2 乗の逆数でプロットした図を図 4-4 と比較して、3 点あるいは、4 点ある周波数変化の測定値が等しい η を結ぶ曲線に乗るように適当にグラフを横軸方向に移動させて重ね合わせた。ただし、このとき重ね合わせた実験値は、化学シフト

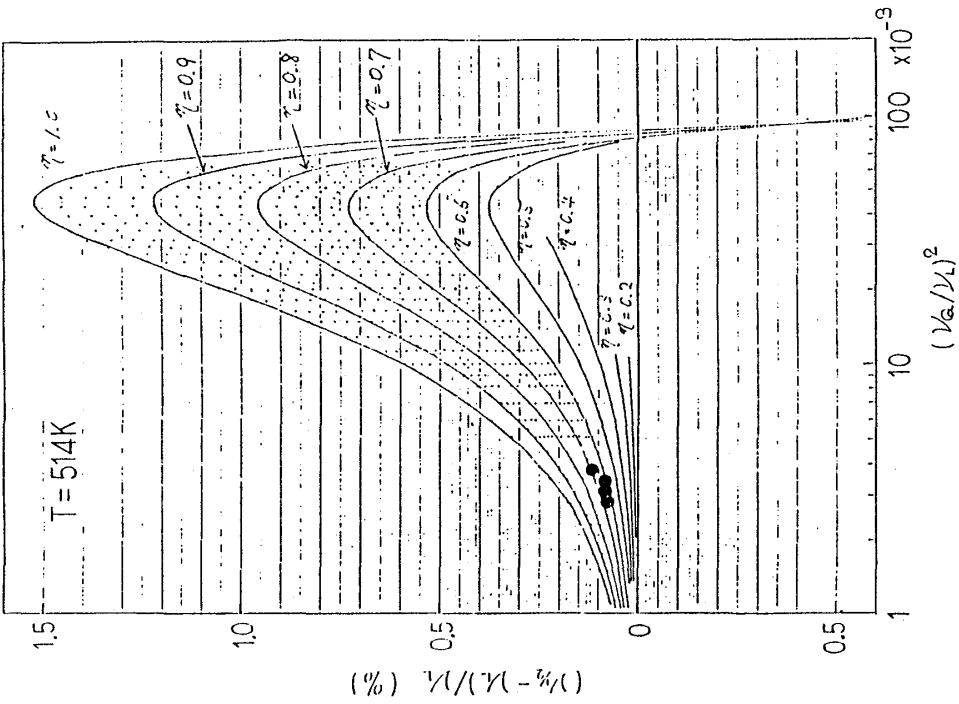


図4-5 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

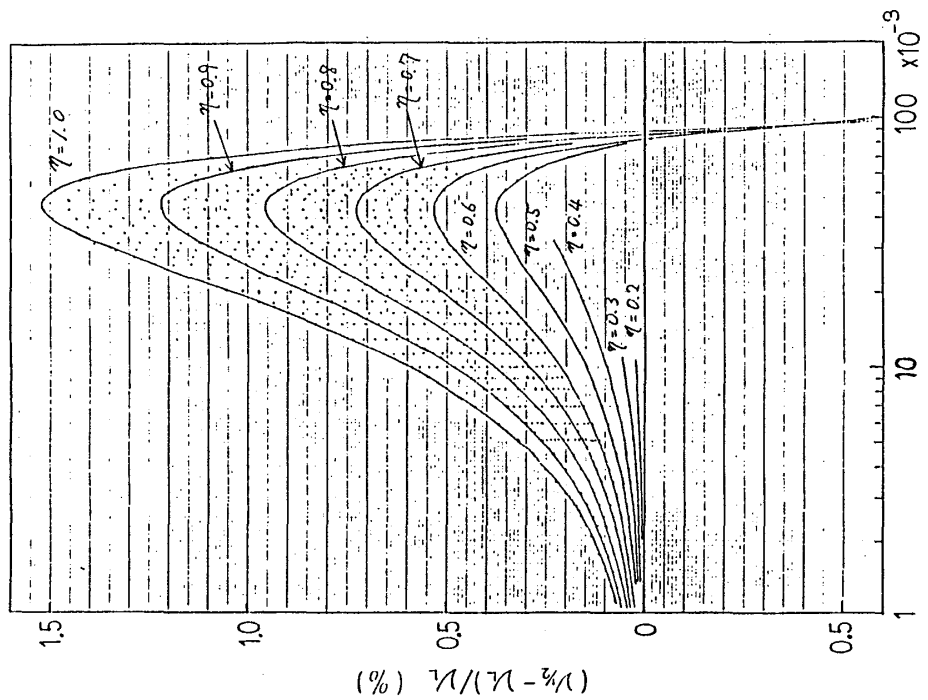


図4-4 四重極周波と共鳴周波数の比とシフトの関係
の計算値 (電場勾配の Z 軸 $\parallel \text{Ho}$)

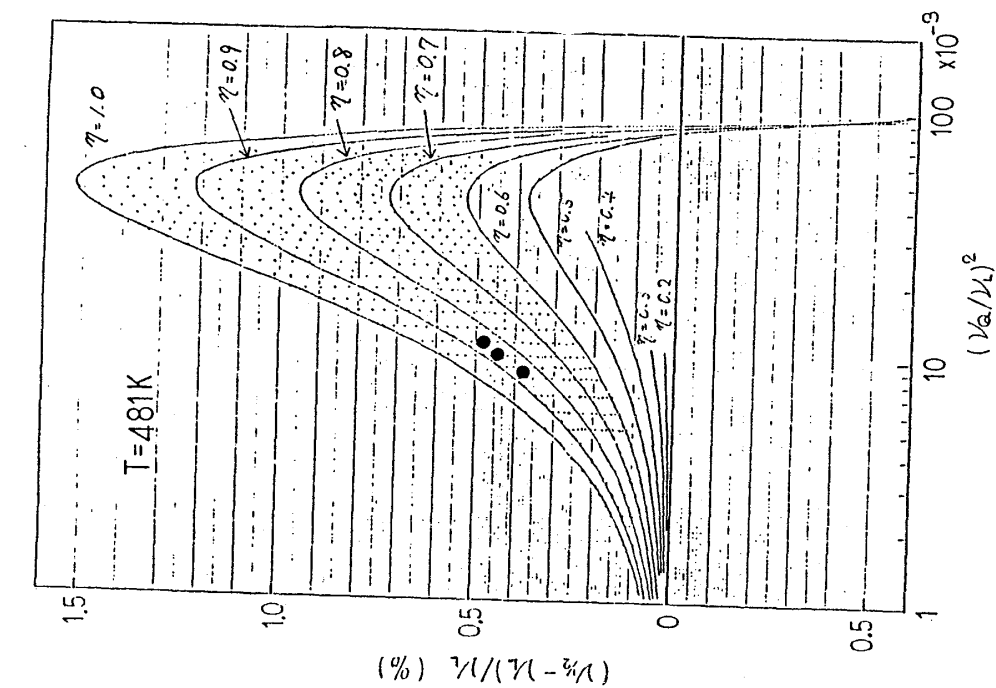


図4-7 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

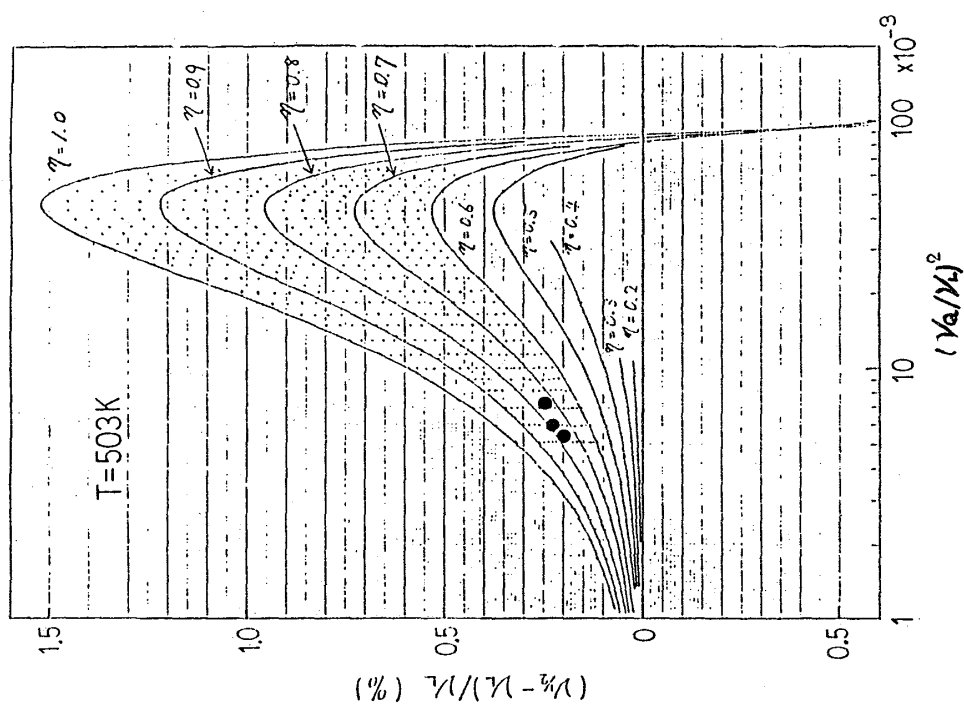


図4-6 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

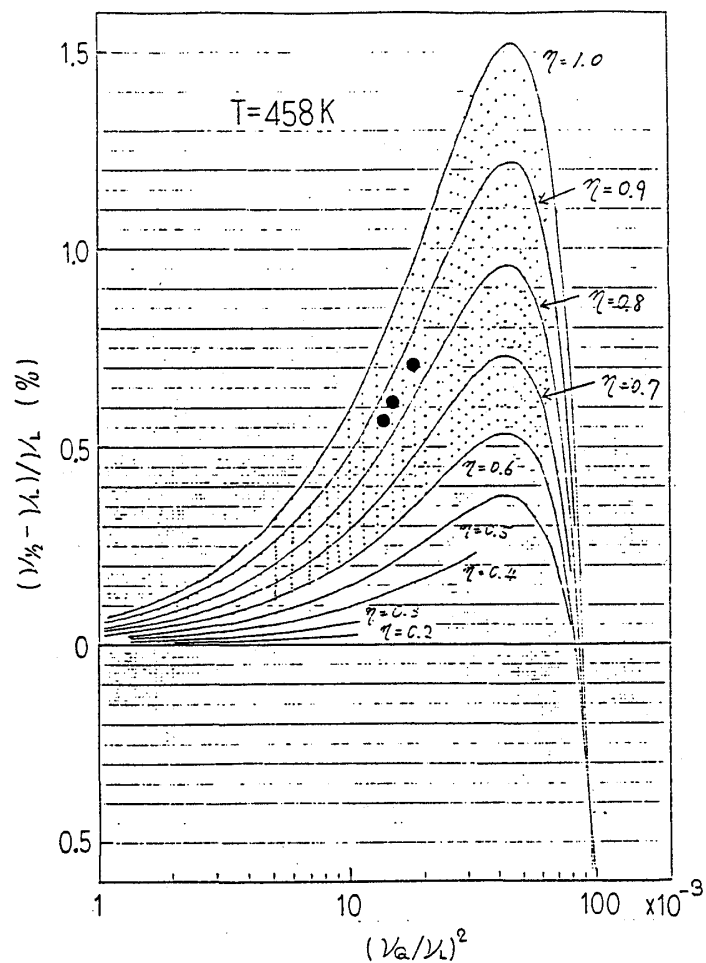


図 4-8 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

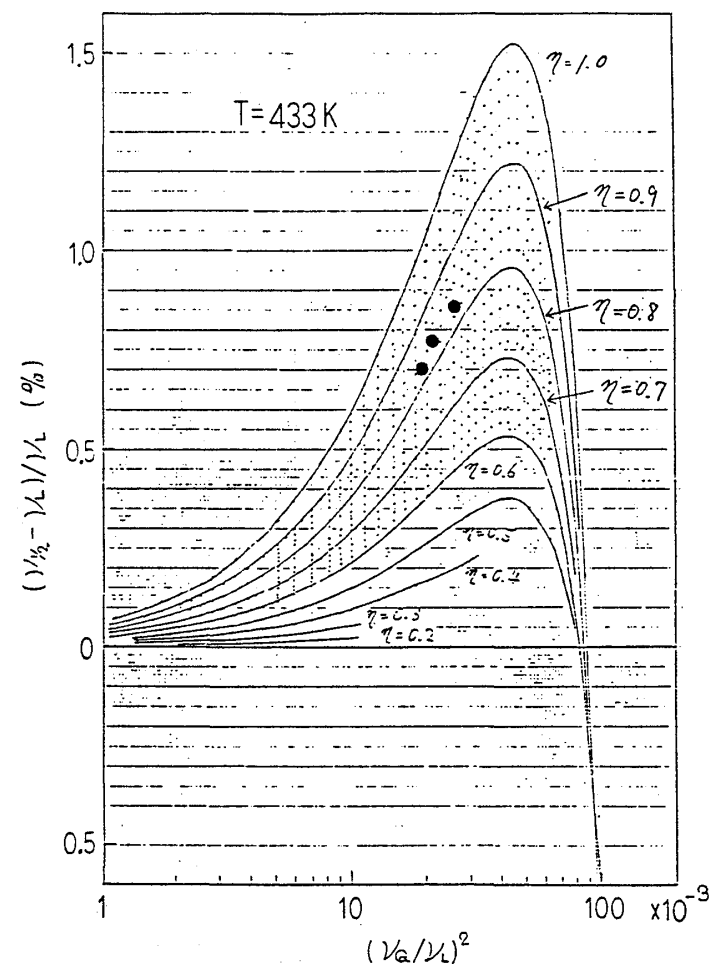


図 4-9 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

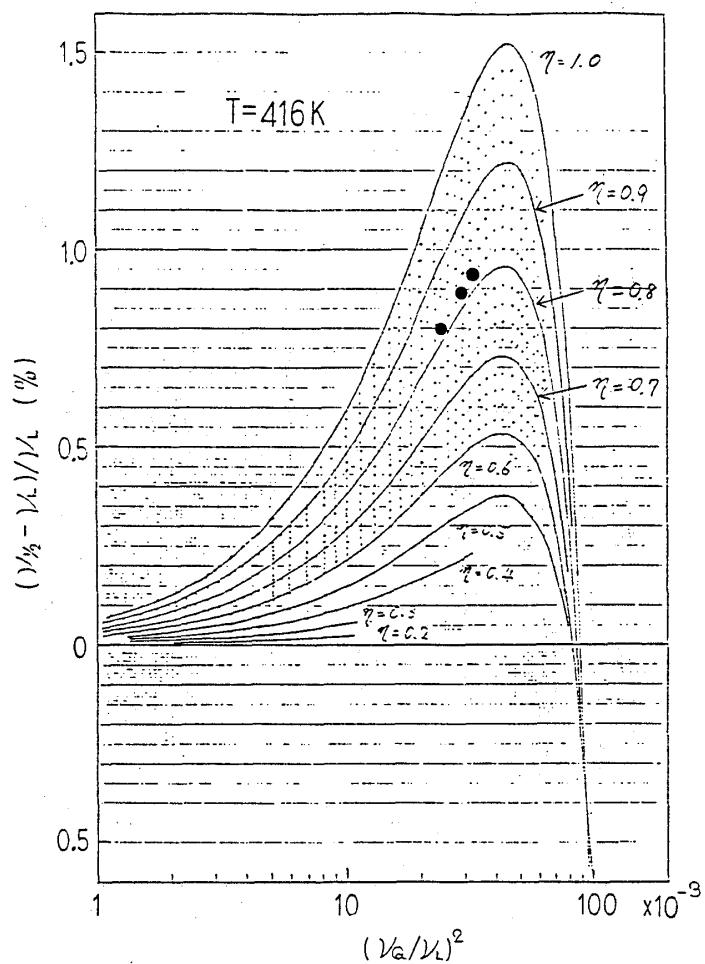


図 4-10 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

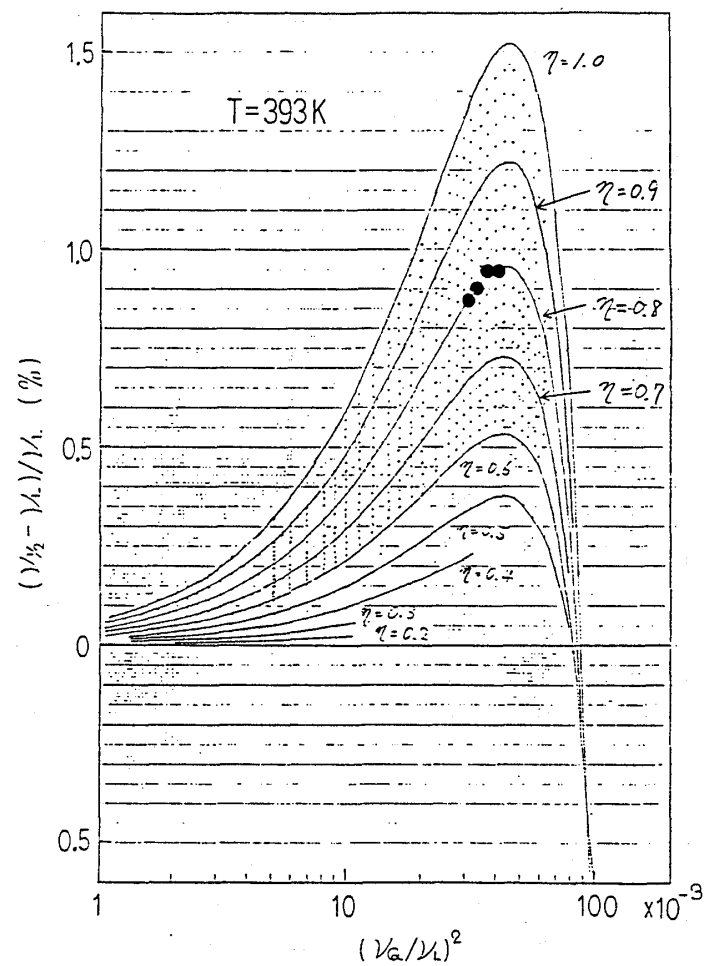


図 4-11 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

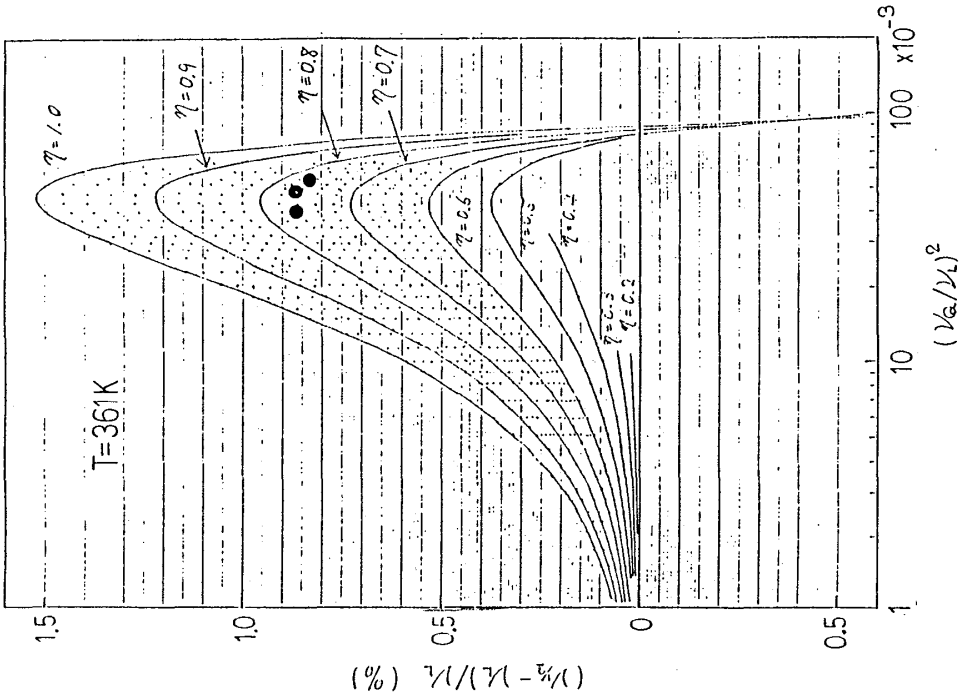


図 4-13 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

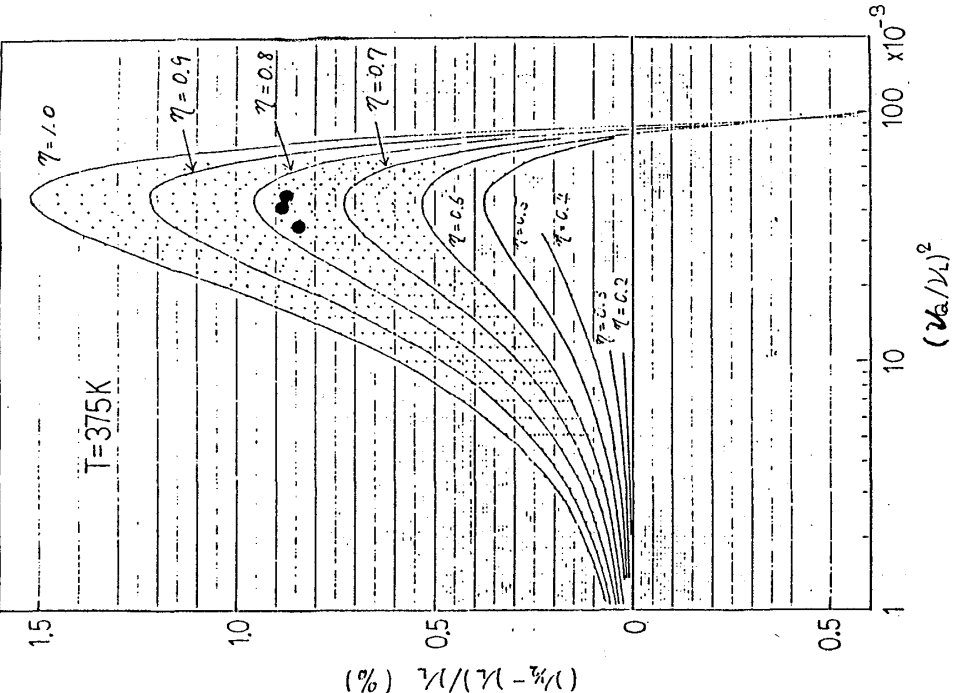


図 4-12 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

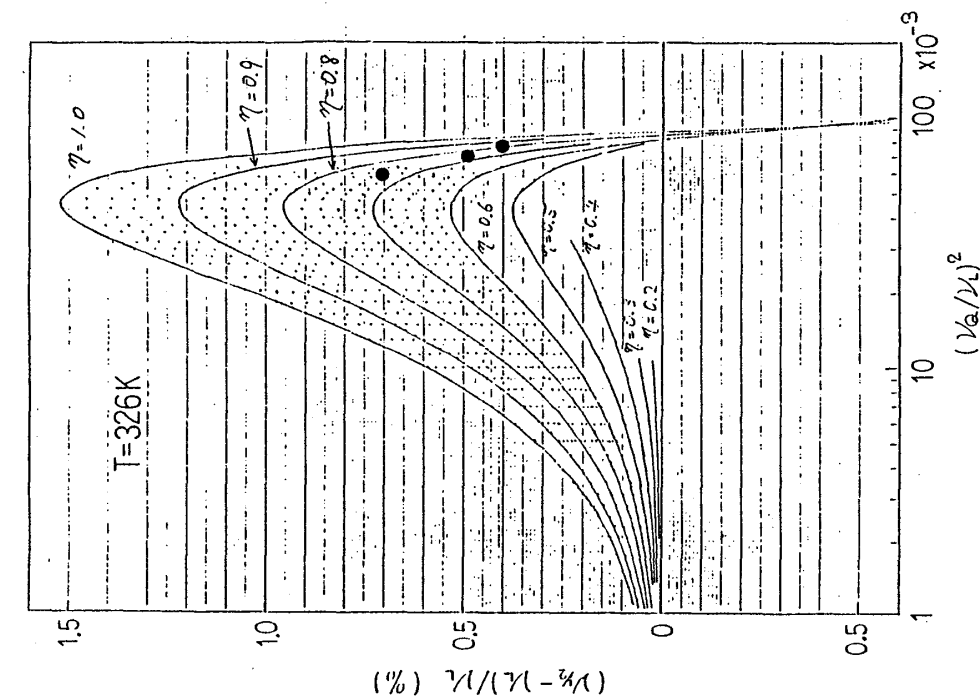


図 4-15 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

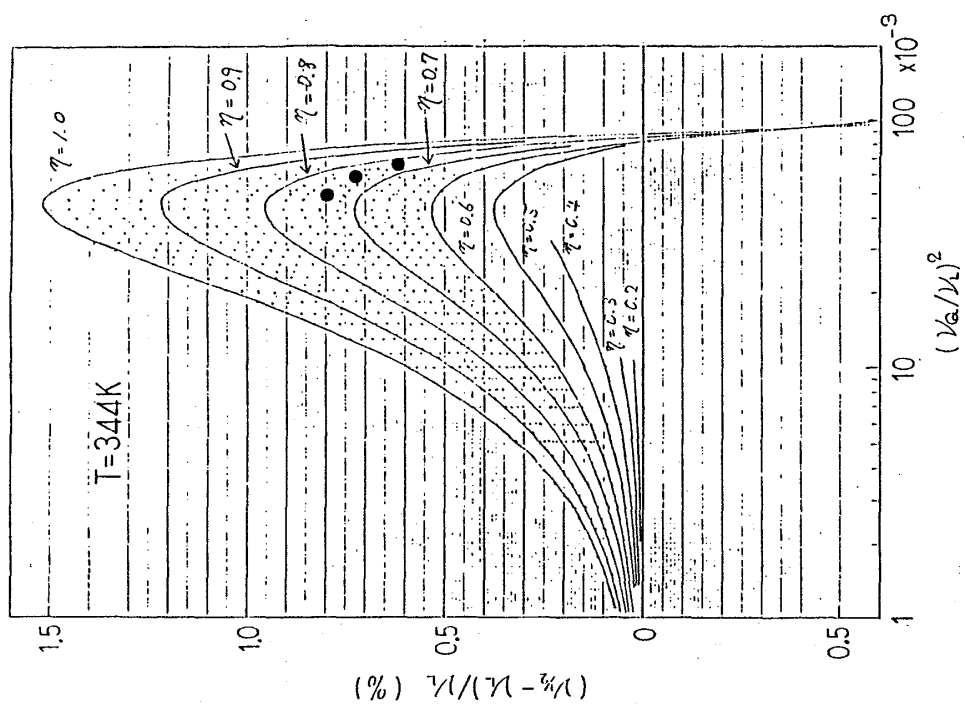


図 4-14 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

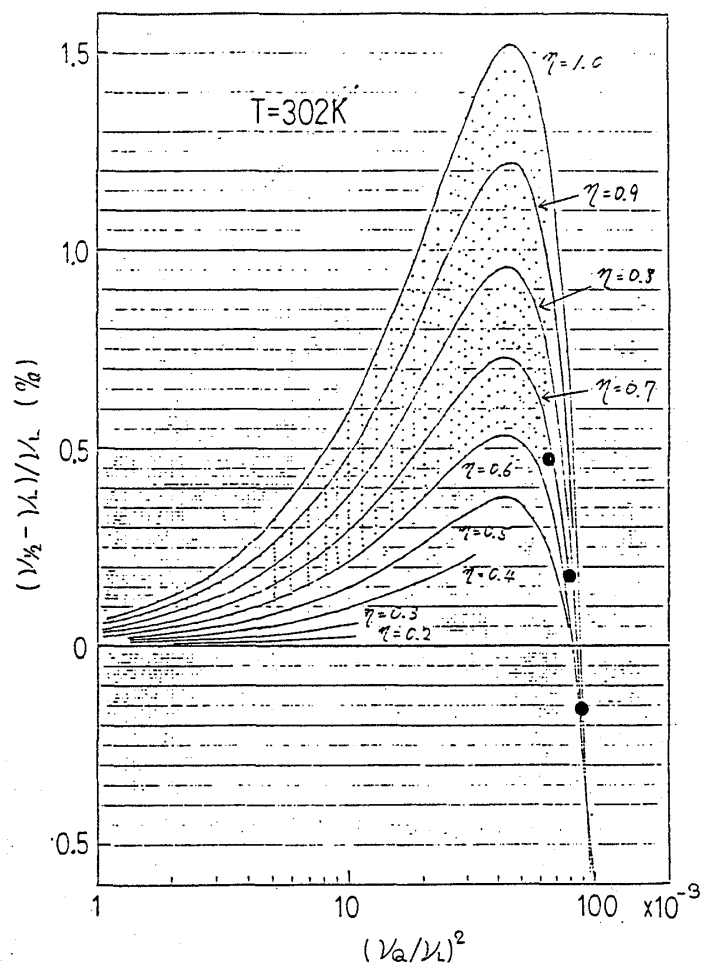


図 4-16 ^{209}Bi 核のシフトの実験値と計算値

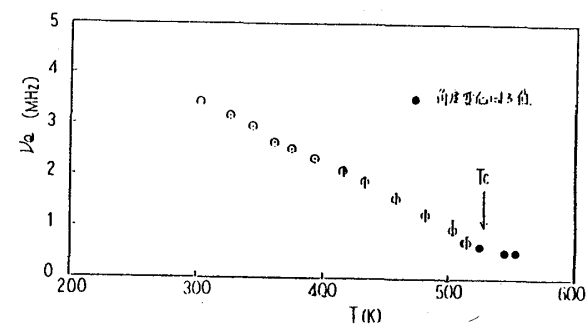


図 4-17 ^{209}Bi 核の四重極周波数の温度変化

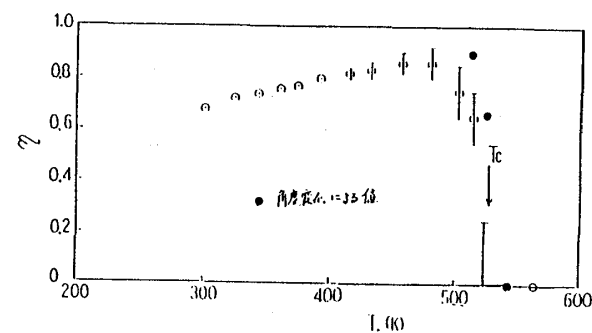


図 4-18 ^{209}Bi 核の非対称パラメータの温度変化

の分+0.28%を差し引いてある。このように実験値を重ね合わせることで、まず、 η が直接決定でき、さらに、 $(\nu_Q/\nu_L)^2$ の値を知ることができるので、測定周波数 ν_L の値を使って ν_Q を決定することができる。以上のことにより求めた ν_Q 、 η の温度変化を図4-17、図4-18に示す。

また、相転移近傍の温度での、 c 軸を回転軸としたときの角度変化より求めた η 、 ν_Q の値を合わせて図に示した。ただし、これらの温度では四重極相互作用の2次までの摂動による式(4-6)が使えるものとして解析した。また、これにより ab 面内にある電場勾配の x 軸の向きは結晶の a 軸、あるいは b 軸から $+23^\circ \pm 3^\circ$ 、あるいは、 $-23^\circ \pm 3^\circ$ の方向にあることがわかった。式(4-6)による理論曲線を図3-21から図3-23に示す。

η の温度変化は T_C の直下で急激に大きくなり、500 K付近で最大となった後、ゆっくりと減少してゆく。また、 ν_Q は相転移温度以下で直線的に増大して、300 Kでは相転移温度での値の約7倍にもなる。

4-3 酸素イオンの変位

^{51}V 核の四重極周波数 ν_Q は、相転移の前後で大きな変化がない。したがって、Vイオンの電子状態も変化していないと考えられる。そこで、 ^{51}V 核の非対称パラメータ η の温度変化の原因は、Vイオンのまわりの4個のOイオンの変位によるものとする。イオンを点電荷近似して、電場勾配の x 軸と結晶の a 軸、又は b 軸とが一致するという実験結果を満足するようにOイオンの変位を計算により求めた。このとき、Oイオンは c 軸方向には変位せず ab 面内だけに変位するとした。さらに、結晶の対称性を満たすように、Vイオンに対して対称な位置にあるCイオンは、互いに同方向逆向きに変位させた。この計算に用いた変数を図4-19に示す。Oイオンの変位は300Kにおけるprototypeの結晶のOイオンの位置からの変位である。prototypeの結晶の格子定数として $a_t = 5.128 \text{ \AA}$ 、 $c_t = 11.663 \text{ \AA}$ という値を用いた。

図4-20から図4-23に、電場勾配の x 軸と結晶の a 軸、あるいは b 軸とが平行となる変位方向 θ_1 、 θ_2 の取り得る値を示した。図4-20、図4-21は、 $\delta_1 = \delta_2 = 0.0146 \text{ \AA}$ の場合であるが、変位の大きさを4倍程大きくして $0.065 \text{ \AA}$ まで計算しても $\pm 1^\circ$ の範囲で同じ値が得られた。また、図4-22、図4-23は、 $\delta_1 = 0.0146 \text{ \AA}$ 、

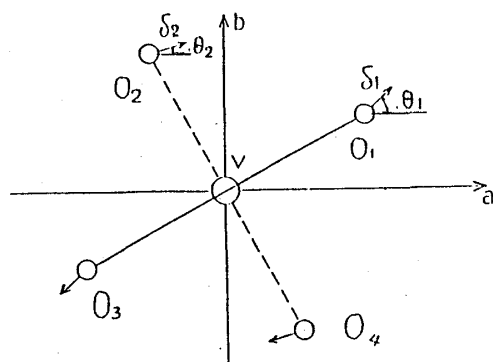


図4-19 Vイオンのまわりの酸素の変位

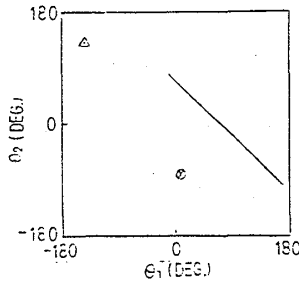


図 4-20 電場勾配 x 軸 $\parallel b$ 軸となる
 θ_1, θ_2 の値
($\delta_1 = \delta_2 = 0.0146 \text{ \AA}$)

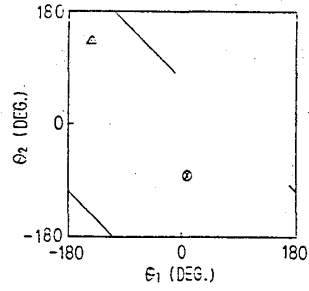


図 4-21 電場勾配 x 軸 $\parallel a$ 軸となる
 θ_1, θ_2 の値
($\delta_1 = \delta_2 = 0.0146 \text{ \AA}$)

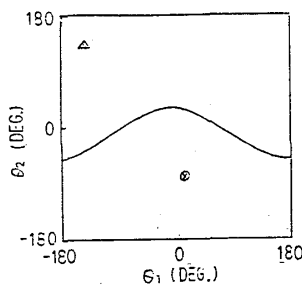


図 4-22 電場勾配 x 軸 $\parallel b$ 軸となる
 θ_1, θ_2 の値
($\delta_1 = 0.0146 \text{ \AA}, \delta_2 = 0.0219 \text{ \AA}$)

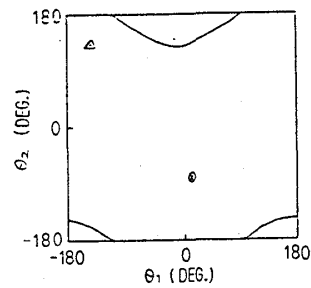


図 4-23 電場勾配 x 軸 $\parallel a$ 軸となる
 θ_1, θ_2 の値
($\delta_1 = 0.0146 \text{ \AA}, \delta_2 = 0.0219 \text{ \AA}$)

$\delta_2 = 0.0219 \text{ \AA}$ であるが、 δ_2 / δ_1 の比を変えなければ、 $\delta_1 = 0.044 \text{ \AA}$ まで計算して全く同様であった。

X線回折から得られているOイオンの変位は、 $\theta_1 = -144^\circ$ 、 $\theta_2 = 132^\circ$ である。 $\delta_1 = \delta_2$ の解析でこの値に近いのは、電場勾配の x 軸が a 軸に平行なときで、 $\theta_1 = -103^\circ$ 、 $\theta_2 = 174^\circ$ である。この値は、それぞれ 40° 程ずれてはいるが大まかな傾向は一致している。ただし、これはあくまでも、電場勾配の x 軸が a 軸に平行であるとした場合であり、もし、 x 軸と平行なのが実際には b 軸であった場合には、報告されている変位の向きとは全く逆向きの変位をしていると結論されることとなる。

$\delta_2 > \delta_1$ のときでも、電場勾配 x 軸 $\parallel a$ 軸とすれば、 $\theta_1 \simeq -100^\circ$ 、 $\theta_2 \simeq 170^\circ$ の値を取り得ることより、報告されている値と傾向は一致する。しかし、 $\delta_1 = \delta_2$ の場合と全く同様に、この逆向きの変位の可能性を完全に否定し得るものではない。

また、結晶の歪みテンソルに従ってOイオンが変位すると考えると、 $\theta_1 = 10^\circ$ 、 $\theta_2 = -80^\circ$ となる。参考のために、図中にこの点を $\otimes$ で示す。また、X線回折により報告されている変位を $\triangle$ 印で示す。

4-4 結晶の結合性

BiVO_4 の結晶の結合性，すなわち，イオン結合性が強いのか，共有結合性が強いのかを考察する。このために，各イオンの位置に点電荷が存在するとした点電荷モデルを仮定して，このモデルにより見積った四重極周波数 ν_Q と実験より得られた ν_Q を比較した。 ν_Q は次のように書ける。

$$\nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{h \cdot 2I(2I-1)} \cdot r \quad (4-9)$$

ここで， Q は原子核の電気四重極モーメントである。 eq は電場勾配テンソルの V_{ZZ} 成分に等しく，式(4-9)で未知な量はこの量だけである。また， r は反しゃへい因子と呼ばれる量で，内殻が歪むことによる効果である。 Bi ， V ， O の位置に，それぞれ $+3e$ ， $+5e$ ， $-2e$ の点電荷が存在するとして，半径 $50\text{\AA}$ までの範囲のイオンのクーロンポテンシャルの2階微分の総和を求めた。これはテンソル量であるが，これの最大の固有値が eq である。このとき用いたイオンの座標は David et al. が 573 K において決定した値を用いた³⁾。また， r の値は V^{5+} イオンに関しては4， Bi^{3+} に対しては50とした²³⁾。以上の計算により得られた ^{51}V 核の四重極周波数 ν_Q は 1.0 MHz ， ^{209}Bi 核のそれは 3.6 MHz であった。 573 K 付近の実験値は ^{51}V 核の ν_Q は 0.33 MHz ， ^{209}Bi 核の ν_Q は 0.55 MHz であり，共に，計算値のほうが実験値よりも数倍程度大きい，点電荷というあらい近似をしていることを考えれば，この一致はかなり良いものと考えられる。このことより， BiVO_4 はイオン性の強い物質である。

以上のことは，相転移温度より上の常弾性相についての検討であった。次に，強弾性相について検討する。

V 核については，4-3節で述べたように相転移の前後で四重極周波数がほとんど変化していないことより，イオンの電子状態も変化していないと考えて，周囲の O イオンの変位について考察した。

一方， Bi 核の四重極周波数は室温付近で相転移温度での値の約7倍にも達する。このふるまいは， Bi イオンの電子状態の変化を示しているものと考えられる。その理由は次のとおりである。 BiVO_4 を構成しているイオンの中で，常弾性相から強弾性相に変わることによって最も大きく変位するのは Bi イオンの c 軸方向の変位である。そこで， Bi イオンを取り囲む8個の O イオンを点電荷近似して， Bi 核の四重極周波数を計算すると， Bi イオンの変位を考慮しても，四重極周波数の変化はせいぜい数%であった。このことは， Bi イオンの周位のイオンの変位では，7倍という大きな変化を説明できないことを示しており，これを説明するためには，周囲のイオンよりも Bi 核に近い位置で電荷の変化が生じていなければならない。すなわ

ち、Bi イオン上の電子状態が変化していると考えられる。

室温付近の静磁化率が $-1.7 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$ であることより、強弾性相で孤立電子が存在しているとは考えられない。したがって、電子状態の変化というのは、共有結合性の変化であると理解することができる。

以上のことをまとめると、原子の結合に関して次のことが言える。V 原子と O 原子の結合は常弾性相も強弾性相も共にイオン結合性が支配的である。それに対して、Bi 原子と O 原子の結合は、強弾性相でイオン結合性に対して共有結合性が無視し得なくなっている。

Bi 原子中の電子で、共有結合に寄与しているのは、6 P 軌道電子であると思われる。なぜなら、第一に、四重極周波数に寄与を及ぼす電子の波動関数は、球対称でないことが要請されるから、第二に、最外殻の電子であるからである。

Bi イオンを取り囲む 8 個の O イオンの ab 面への投影図を図 4-24 に示す。Bi イオンから最近接、第二近接 O イオンまでの距離は、573 K において、それぞれ 2.448 Å、及び 2.497 Å であり、ほとんど等しい。Bi³⁺ イオン、O²⁻ イオンの一般的に知られているイオン半径は、それぞれ、0.96 Å、1.40 Å であるので、常弾性相においては、両イオンはほとんど接している。

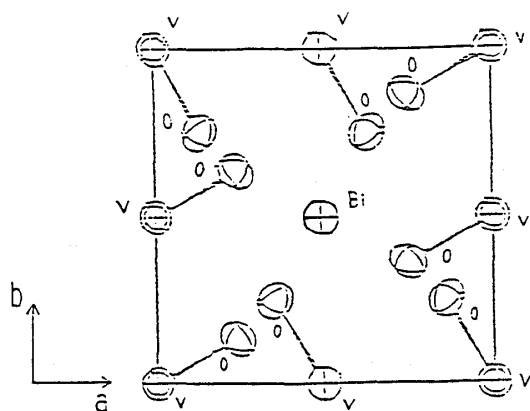


図 4-24 Bi イオンを囲む 8 個の O イオン

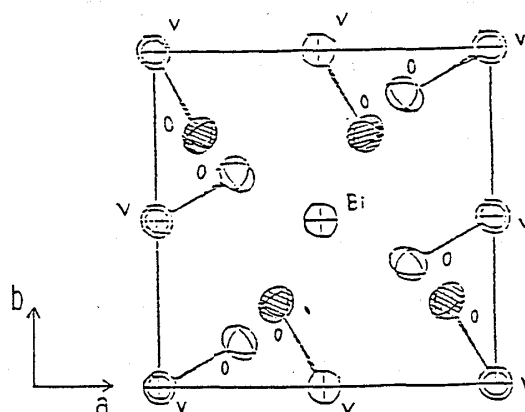


図 4-25 Bi-O 距離の短くなる、あるいは長くなる O イオンの位置。短くなるものを黒色で、長くなるものを白色で示した。

そして、強弾性相では、Bi イオンの c 軸方向の変位と、O イオンの ab 面内の変位により、Bi イオンと O イオンの距離が短くなるものと、長くなるものが生じる。図 4-25 には、短くなるほうの O イオンを黒色で示した。Bi イオンと O イオンの距離が短くなることによって、それぞれのイオンの軌道が重なり合い、その結果として 6 P 軌道に電子が生ずるとも考えられる、6 P 軌道ののびている方向と O イオンの位置との関係は、4-5 節で述べる。

4-5 6P 軌道の電子数

前節で考察したように、Bi 原子の 6P 軌道の電子が強弾性相で存在している可能性があるのだが、この場の 6P 電子の数を議論する。そこで、まず、測定された四重極周波数の中から 6P 電子の寄与のみを見つめるために、相転移温度より高温の常弾性相では 6P 電子は存在せず、周囲のイオンからの寄与のみが四重極周波数、及び、非対称パラメータ η に反映されていると考える。このように考える根拠は、もし、常弾性相において 6P 電子が存在しているとすると、測定された ν_Q の値がかなり小さいことを説明するためには、 P_X, P_Y, P_Z の 3 つの P 軌道に電子は均等に存在しなくてはならないが、結晶構造を見る限り Bi 原子の環境は常弾性相で c 軸が特別な軸となっており、均等に電子が分布するとは考えづらいからである。このように考えて、各温度での測定された ν_Q から、常弾性相での値 $\nu_Q = 0.55$ MHz を差し引いた。これを図 4-26 に V_{ZZ}^P として示す。また、 ν_Q は電場勾配の Z 成分 V_{ZZ} に比例した量であるが、同様に電場勾配の X 成分、Y 成分に比例した量は

$$-(\eta \cdot \nu_Q + \nu_Q)/2, \quad (\eta \cdot \nu_Q - \nu_Q)/2$$

である。これらの値についても、常弾性相の値 -0.275 MHz を差し引いたものを V_{XX}^P, V_{YY}^P として、図 4-26 に示した。したがって、図 4-26 の表わしている値が 6P 電子からの電場勾配への寄与である。

P 軌道は、 P_x, P_y, P_z の 3 つの軌道より成る。そこで、各軌道に電子が 1 個存在している時に、それぞれの電子が Bi 核の位置に作る電場勾配を $V_{jj}^{P_i}$ と書く。これは、 P_i 軌道電子が j 方向に作る電場勾配を表わす。また、電場勾配の主軸の方向としては、Z 方向を P_Z 軌道の延びている方向、X 方向を P_X の方向、Y 方向を P_Y の方向と取る。各軌道に電子が 1 個存在しているのではなく、 P_X 軌道に C_X 個、 P_Y 軌道に C_Y 個、 P_Z 軌道に C_Z 個 ($0 \leq C_i \leq 2$) の電子が存在しているとすれば、3 個の P 軌道全体が Bi 核の位置に作る電場勾配は、

$$\begin{cases} V_{XX}^P = C_X \cdot V_{XX}^{P_X} + C_Y \cdot V_{XX}^{P_Y} + C_Z \cdot V_{XX}^{P_Z} \\ V_{YY}^P = C_X \cdot V_{YY}^{P_X} + C_Y \cdot V_{YY}^{P_Y} + C_Z \cdot V_{YY}^{P_Z} \\ V_{ZZ}^P = C_X \cdot V_{ZZ}^{P_X} + C_Y \cdot V_{ZZ}^{P_Y} + C_Z \cdot V_{ZZ}^{P_Z} \end{cases} \quad (4-10)$$

となる。さらに、1 つの P_i 軌道の作る電場勾配は軸対称であることより、

$$V_{jj}^{P_i} = V_{kk}^{P_i} = -\frac{1}{2} V_{ii}^{P_i} \quad (4-11)$$

なる関係が成立するので,

$$\begin{cases} V_{XX}^P = C_X \cdot V_{XX}^{P_X} - \frac{1}{2} C_Y \cdot V_{YY}^{P_Y} - \frac{1}{2} C_Z \cdot V_{ZZ}^{P_Z} \\ V_{YY}^P = -\frac{1}{2} C_X \cdot V_{XX}^{P_X} + C_Y \cdot V_{YY}^{P_Y} - \frac{1}{2} C_Z \cdot V_{ZZ}^{P_Z} \\ V_{ZZ}^P = -\frac{1}{2} C_X \cdot V_{XX}^{P_X} - \frac{1}{2} C_Y \cdot V_{YY}^{P_Y} + C_Z \cdot V_{ZZ}^{P_Z} \end{cases} \quad (4-12)$$

$V_{XX}^{P_X}$, $V_{YY}^{P_Y}$, $V_{ZZ}^{P_Z}$ は共に全く同じ大きさであるので, これを V^P と書けば,

$$\begin{cases} V_{XX}^P = (C_X - \frac{1}{2} C_Y - \frac{1}{2} C_Z) \cdot V^P \\ V_{YY}^P = (-\frac{1}{2} C_X + C_Y - \frac{1}{2} C_Z) \cdot V^P \\ V_{ZZ}^P = (-\frac{1}{2} C_X - \frac{1}{2} C_Y + C_Z) \cdot V^P \end{cases} \quad (4-13)$$

となる。 V_{XX}^P , V_{YY}^P , V_{ZZ}^P は図 4-26 に与えられているので, V^P を見積ることができれば, P_X , P_Y , P_Z の各軌道に存在する電子数に関する情報を得ることができる。

V^P は簡単な計算により求まる²⁴⁾。

$$V^P = -e \cdot \frac{4}{15} \left(\frac{1}{r^3} \right) \quad (4-14)$$

ここで, $(1/r^3)$ は, Bi の 6P 軌道についての $1/r^3$ の平均である。この値として,

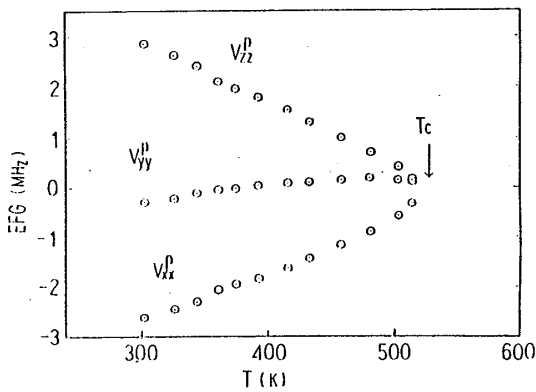


図 4-26 6P 軌道電子の作る電場勾配

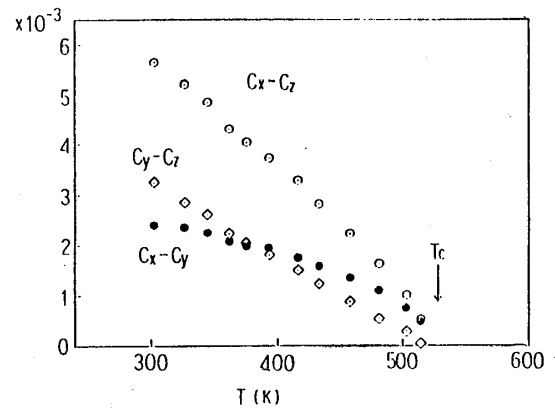


図 4-27 3 個の P 軌道に入る電子数の差

山田容士

$9.8335 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ を用い²⁵⁾, また, 反しゃへい因子 $r=50$ として

$$V^P = 647 \text{ (MHz)} \quad (4-15)$$

を得る。 V_{XX}^P , V_{YY}^P , V_{ZZ}^P に図 4-26 で与えられている値を代入し, V_P に 647 を代入して (4-13) 式をまとめると,

$$C_X - C_Z, C_Y - C_Z, C_X - C_Y$$

の値を得ることができる。これを図 4-27 に示す。

$C_X - C_Z$, $C_Y - C_Z$, $C_X - C_Y$ の符号については, 実験的に電場勾配の符号を決定できないことからくる正, 負の任意性がある。しかし, 常弾性相の点電荷モデルにより計算した電場勾配の Z 成分が正であることと, 実験より ν_Q が単調に増加していることより, P 軌道電子の作る電場公配も Z 成分は正であると考えられる。図 4-27 の符号は, この考えに基づいたものである。このことから, 電子数の大小関係は,

$$C_X > C_Y > C_Z \quad (4-16)$$

となる。すなわち, 電場勾配の x 軸方向にのびた P_X 軌道電子の数が最も多く, 電場勾配の z 軸 (これは, 結晶の c 軸に対応する) にのびた P_Z 電子の数が最も少ない。これは, Bi 原子を取り囲む O 原子の配置が, 球対称よりも c 軸方向にのびた対称性を持っていることと関係があると考えられる。Bi と O の距離の相対的に短い ab 面内の P 軌道に電子が入りやすいのであろう。

$C_X - C_Z$, $C_Y - C_Z$ は, ほぼ直線的な温度変化をしている一方, $C_X - C_Y$ は相転移温度近傍での立ち上がりが急である。 $C_X - C_Y$ のこの温度変化を $A(T_C - T)^B$ の形に最小二乗法によりあてはめると, $T_C = 528 \text{ K}$ で $A = 2.4 \times 10^{-4}$, $B = 0.42$ となる。興味深いことに, 得られた指数 0.42 は, V 核の非対称パラメータ η の温度変化の指数に等しい。すなわち $C_X - C_Y$ も BiVO_4 の秩序変数と見なし得る量となっている。図 4-28 に $C_X - C_Y$ と V 核の非対称パラメータを比較のために規格化して同時に示した。図中の実線は $(528 - T)^{0.42}$ の曲線である。両者の温度変化の様子の一致は非常によい。

以上のことより, Bi 原子の 6 P 軌道の ab 面内にのびた軌道 6 P_X , 6 P_Y に存在する電子数の差が, BiVO_4 の強弾性相転移において, 重要な役割を担っているものと思われる。

$C_X - C_Y$, 及び, V 核の η の温度変化を, 他の相転移, すなわち, 超伝導相転移²⁶⁾, 強磁性相転移²⁷⁾, ヤン・テラー相転移²⁸⁾ に伴う秩序変数の温度変化と比較する。図 4-29 ~

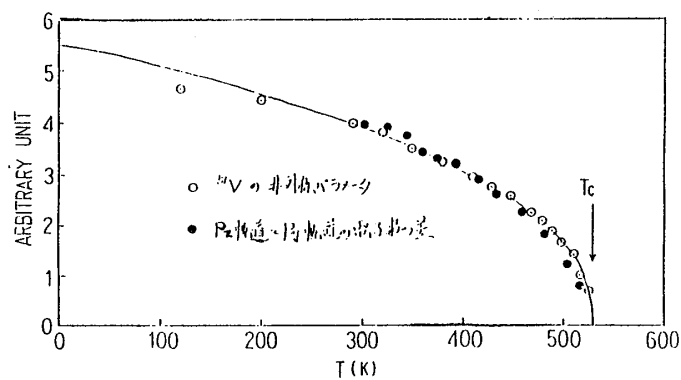


図 4-28 ^{51}V 核の非対称パラメータと、 P_x , P_y 軌道の電子数の差の温度変化の比較

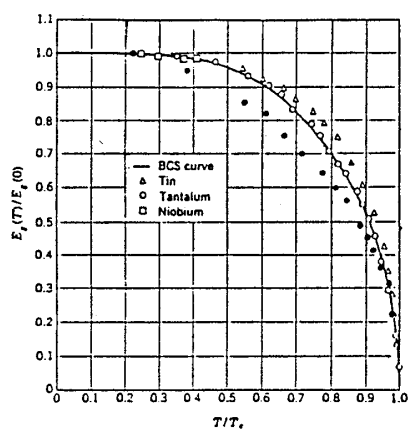


図 4-29 超伝導体のエネルギーギャップの温度変化。V 核の η の温度変化 (●) を書き加えた。

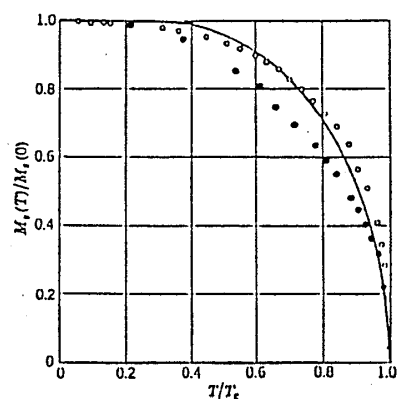


図 4-30 ニッケルの飽和磁化 (○) と $S = 1/2$ の理論曲線 (実線) の温度変化。V 核の η の温度変化 (●) を書き加えた。

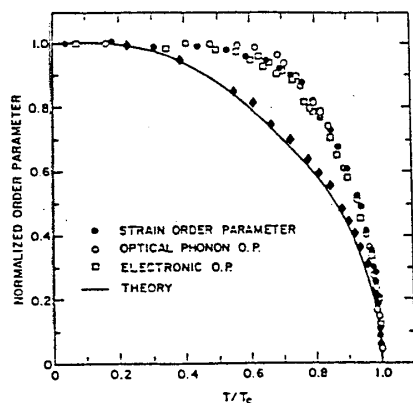


図 4-31 PrAlO_3 の秩序変数の温度変化。V 核の η の温度変化 (◆) を書き加えた。

図 4-31 は、それぞれの相転移の秩序変数の温度変化に、V 核の η の温度変化を書き加えたものである。このとき、 η の測定の最低温度での値を、それぞれの秩序変数の対応する値に合わせて規格化した。

超伝導相転移、強磁性相転位と V 核の η とは、その温度変化はあまりよい一致を示していない。ところが、ヤン・テラー相転移と比べると、その理論曲線と非常によい一致を示すことがわかった。

この理論曲線は、局在電子の作る四重極モーメントの秩序状態を結晶の歪みを取り入れて、平均場近似により求めたもので、

$$\langle \sigma^Z \rangle = \frac{[J(0) + \mu] \langle \sigma^Z \rangle}{W} \cdot \tanh\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (4-17)$$

ただし、

$$W = [\{(J(0) + \mu) \cdot \langle \sigma^Z \rangle\}^2 + \epsilon^2]^{1/2} \quad (4-18)$$

である。ここで、 $J(0)$ は四重極モーメント間の相互作用の大きさ、 μ はそれに及ぼす歪みの効果、 ϵ は相転移以前の電子のエネルギー準位の間隔である。

理論曲線との一致がよいことは、 BiVO_4 においても、ヤン・テラー相転移が起きているのか、あるいは、単に式 (4-15) の形の温度変化をしているだけなのかは、今の段階ではなんとも言えない。しかし、 BiVO_4 においても 6 P 電子の四重極モーメントが重要であることは明らかである。したがって、格子系と電子系の双一次の相互作用によりひきおこされるヤン・テラー相転移でおこなわれた定式化と同様の定式化が成立する可能性は、十分にあり得ると思われる。

また、 P 軌道ののびている方向であるが、3 個の P 軌道の中で、 P_Z 軌道が c 軸方向にのびていることは、結晶の対称性より明らかである。 P_X 、 P_Y 軌道については、2 通りの可能性がある。

P 軌道の方向と実験より求めた電場勾配の主軸の方向は、ほぼ一致していると考えられる。ところが、分域の存在によって、 a 軸、 b 軸を区別できないことにより、電場勾配の方向は a 軸、又は、 b 軸から ± 23 度という 4 通りの可能性がある。すなわち、 P 軌道の方向もこれに応じて 4 通り考えられる。この中で、2 通りはほぼ O イオンの方向へ軌道がのびることになる。Bi イオンと O イオンの距離が最も短い方向に P_X 軌道がのびているとすれば、この方向は $[100]$ 方向から -23 度の方向である。

一方、他の 2 通りは、O イオンをさける方向へ軌道がのびることになる。この場合においても、 P_X 軌道と、Bi イオンと O イオンの距離の短くなるものに関係があるとする、この方向は、 $[010]$ 方向から $+23$ 度の方向である。これら 2 通りの P_X 軌道の可能性を図 4-29 に

示す。

4-6 結晶の歪みに関する考察

4-4節で述べたように、Bi イオンの変位により Bi イオンと O イオンの距離の短くなるものと長くなるものがある。結合の強さという観点から考えれば、共有結合性により、結合の強くなる Bi イオンと O イオンの間の距離が短くなり、結合の弱くなるイオン間の距離が長くなると考えられる。一方、V イオンと O イオンの結合は、おもにイオン結合的であると考えられるので、V イオンと O イオンの結合の強さは、相転移の前後で大きく変わらないと考えられる。いずれにしろ、Bi イオンと V イオンとの間には O イオンを介して束縛力が働いていると考えられるが、Bi イオンと O イオンの結合の強弱に応じて、Bi イオンと V イオン間の束縛力にも強弱が生じると考えられる。このとき、束縛力の強くなる Bi-V 間、及び、弱くなる Bi-V 間を図 4-30 に示す。Bi-V 間の束縛力の強くなる方向は Bi イオンから見て (010), $(\bar{1}10)$ の 2 つの方向であるが、この方向は特定の Bi イオンと V イオンに限ったことではなく、すべての Bi イオンと V イオンとの間に成り立っている。したがって、結晶全体としては先ほどの 2 つの方向の合力となる方向に縮むものと考えられる。すなわち、結晶は (P10) 方向に縮む。ここで P は $-1 < P < 0$ である。この方向は、実際に格子定数の変化から求められる歪みテンソルの主軸のうち、のびる軸が (010) 方向から $+10^\circ$ 程の方向にあることと対応している。

このように、Bi イオンと V イオンの間の束縛力に変化がある場合、その束縛エネルギーの変化の大きさを見積る。これは、結晶が自発歪みにより正方晶から単斜晶へ変化するときの歪みのエネルギーに等しい。単位面積に作用する応力 F_i と歪み e_i とは弾性ステイフネス C_{ij} により結ばれ、

$$F_i = \sum_j C_{ij} \cdot e_j \quad (4-19)$$

である。また、このときの単位体積あたりの歪みのエネルギー u_i は

$$u_i = \frac{1}{2} \cdot F_i \cdot e_i$$

である。弾性ステイフネス C_{ij} はブリリュアン散乱より求められているが、取り得る値は 2 組与えられている。このうち、 C_{16} の値が負の組は式 (4-19) により F_6 が負となるが、実際の結晶の変形より F_6 が正であることが要請されるので、この組の値は用いない。もう一方の組の相転移温度における値と、 e_i の強弾性相における値を用いて、常弾性相の結晶が強弾性相

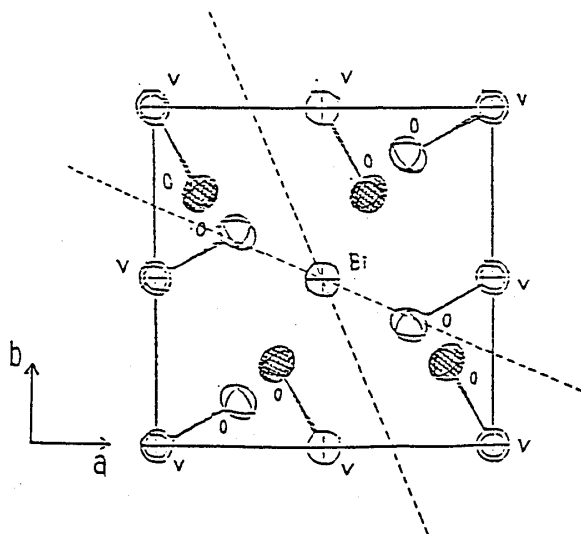


図 4-32 P_x 軌道の方角の2つの可能性

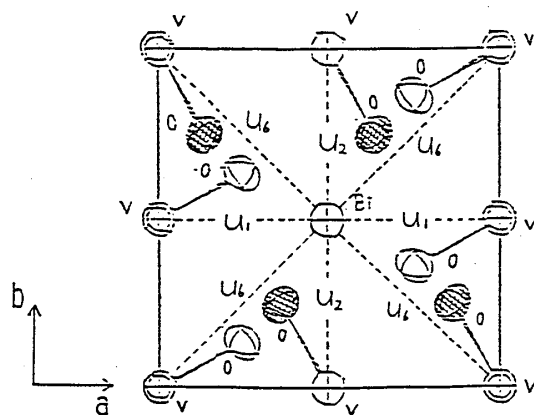


図 4-35 Bi と V の結合と歪みのエネルギーの対応

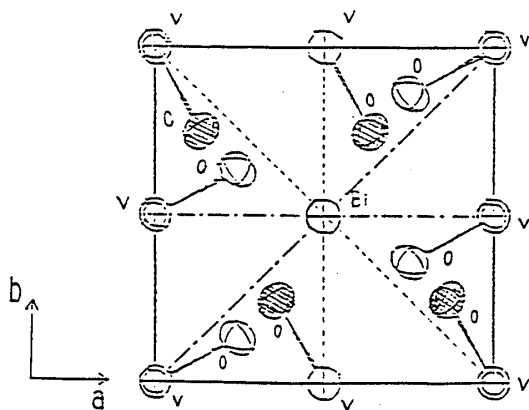


図 4-33 Bi-V 間の束縛力。点線は束縛力の強くなる方向を、一点鎖線は弱まる方向を示す。

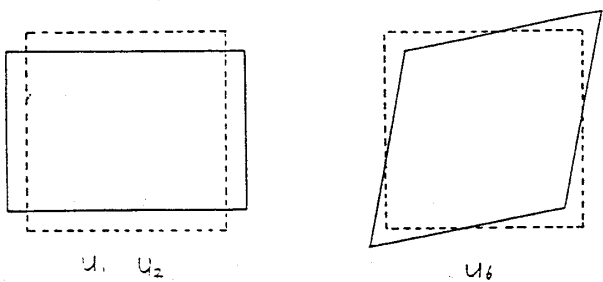
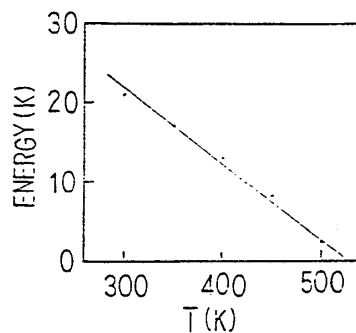
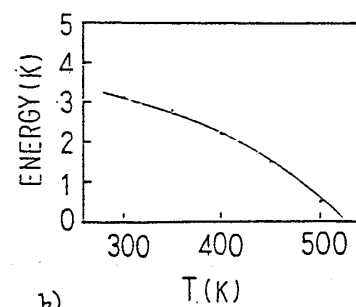


図 4-34 u_1, u_2, u_6 による ab 面の歪み



a)



b)

図 4-36 a) a, b 軸方向の一つの結合あたりのエネルギー
b) 対角線方向の一つの結合あたりのエネルギー

の歪みを持つときの歪みのエネルギーを求めた。例えば、300 K における e_i の値を用いると、単位胞あたり、

$$u_1 = u_2 = 2.3 \times 10^{-14} \text{ erg}$$

$$u_6 = 6.7 \times 10^{-15} \text{ erg}$$

となる。 u_1, u_2 は、 a 軸方向への伸び、及び、 b 軸方向への縮みに関するエネルギーである。これに関する Bi と V の結合は、 a 軸に平行な Bi と V 間、及び、 b 軸に平行な Bi と V 間であり、単位胞内にそれぞれ 8 個存在する。一方、 u_6 は、 a 軸と b 軸のなす角の 90 度からのずれを生じさせるエネルギーで、これに関する Bi と V の結合は、 a 軸と b 軸の作る四角形の対角線方向の Bi と V の結合であって、単位胞内に 16 個存在する。 u_5, u_6 は本質的に零であり、 u_3 は自発歪みを用いて計算したことより零となっている。図 4-31 に、 u_1, u_2, u_6 の各エネルギーの表わしている ab 面の歪みを、また図 4-32 に、Bi と V の結合と u_1, u_2, u_6 との対応を示した。1 組の Bi と V の結合あたりの歪みのエネルギーは、温度に換算して

a, b 軸方向の結合あたり 21 K

対角線方向の結合あたり 3.1 K

となる。この値は、歪みのエネルギーを表わしていると同時に結合に関与している電子状態の変化によって得をしたエネルギーをも表わしている。これらのエネルギーの温度変化を図 4-33 に示す。

第5章 結 論

強弾性 BiVO_4 の相転移の前後で、核磁気共鳴法によって ^{51}V 核、及び、 ^{209}Bi 核を測定することにより、V 核、Bi 核のまわりの微視的な環境に関する情報を得ることができた。

V 核のシフト、及び、四重極周波数が相転移の前後で変化がないことより、V イオンの電子状態は変化していない。また、Bi 核のシフトも変化せず、静磁化率も強弾性相で負であることより、Bi イオン上には不対電子はいない。したがって、David et al. が推論したような Bi^{3+} イオンから V^{5+} イオンへの電荷の移動はおこっていないと結論できる。

Bi 核の四重極周波数の強弾性相での増大が点電荷モデルで説明つかないことより、強弾性相では Bi イオンと O イオンの共有結合性が変化しているものと考えられる。この共有結合性は、相転移に伴って発生したのか、それとも、共有結合している波動関数の対称性が変化し

たかは明らかではないが、結晶の対称性より常弾性相で共有結合に関与している波動関数が球対称であることが期待できないことより、たぶん前者であろう。

共有結合に関与している電子は、Bi原子に属するものとしては、6*P*軌道の電子が考えられる。四重極周波数、及び、非対称パラメータ η の温度変化を満足させるためには、結晶の ab 面内にのびた軌道 P_X 、及び、 P_Y の電子数の差が BiVO_4 の秩序変数と見なせる温度変化をしなければならないことがわかった。すなわち、 P_X 軌道と P_Y 軌道の電子数の差が BiVO_4 の相転移に関して大きな役割を担っていることがわかった。

また、 ^{51}V 核の緩和時間は250 Kで異常に小さくなり、周波数依存性もないことから、何らかの相転移がおきている可能性がある。

参 考 文 献

- 1) J. D. Bierlein and A. W. Sleight, Solid State Commun. **16** (1975), 69.
- 2) A. W. Sleight, H. Y. Chen, A. Ferretti and D. E. Cox, Mat. Res. Bull., **14** (1979), 1571.
- 3) W. I. F. David, A. M. Glazer and A. W. Hewat, Phase Transitions, **1** (1979), 155.
- 4) K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn., **27** (1969), 387.
- 5) K. Aizu, Phys. Rev. B, **2** (1970), 754.
- 6) W. I. F. David and I. G. Wood, J. Phys. C : Solid State Phys., **16** (1983), 5127.
- 7) K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn., **28** (1970), 706.
- 8) J. Sapriel, Phys. Rev. B., **12** (1975), 5128.
- 9) W. I. F. David and I. G. Wood, J. Phys. C : Solid State Phys., **16** (1983), 5149.
- 10) A. Pinczuk, Gerald Burns and F. H. Dacol, Solid State Commun., **24** (1977), 163.
- 11) A. Pinczuk, B. Wolber and F. H. Dacol, Solid State Commun., **29** (1979), 515.
- 12) Gu. Benyuan, M. Copic and H. Z. Cummins, Phys. Rev. B., **24** (1981), 4098.
- 13) M. Cho, T. Yagi, T. Fujii, A. Sawada and Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn., **51** (1982), 2914.
- 14) H. Tokumoto and H. Unoki, Phys. Rev. B., **27** (1983), 3748.
- 15) L. P. Avakyants, D. F. Kiselev and A. V. Chervyakov, Sov. Phys., Solid State,

- 25 (1983), 1603.
- 16) N. Tsuda, private communication.
- 17) S. Segel, Solid State Commun., **54** (1985), 403.
- 18) E. F. Dudnik, V. V. Gene, S. V. Akimov and Ya. Kreicherek, Sov. Phys. Solid State, **16** (1975), 1767.
- 19) G. M. Volkoff, H. E. Petch and D. W. L. Smellie, Can. J. Phys., **30** (1952), 270.
- 20) G. M. Volkoff, Can. J. Phys., **31** (1953), 820.
- 21) K. Narita, J. Umeda and H. Kusumoto, J. Chem. Phys., **44** (1966), 2719.
- 22) J. Itoh, R. Kusaka and Y. Yamagata, J. Phys. Soc. Jpn., **9** (1954), 209.
- 23) H. Nagasawa, S. K. Takenaka and Y. Tomono, J. Phys. Soc. Jpn., **19** (1964), 764.
- 24) C. P. Slichter, “磁気共鳴の原理” (岩波書店, 1966), p 222.
- 25) C. F. Fischer, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **12** (1973), 87.
- 26) C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics*” (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976), 5th ed., p.367.
- 27) *ibid.* p. 464.
- 28) R. J. Birgeneau, J. K. Kjems, G. Shirane and L. G. Von Uiter, Phys. Rev. **B10** (1974), 2512.

謝 辞

本研究における実験、検討等全ての面にわたって御指導を頂いた長沢博先生に深く感謝致します。また、X線回折により結晶の軸を決定していただいた無機材質研究所の加藤克夫氏、静磁化率を測定していただいた東京理科大学の津田惟雄研究室の方々に感謝いたします。貴重な議論をしていただき、有形無形の便宜をはかっていただいた天児寧氏に感謝いたします。適切な助言をいただいた小野田雅重氏、宇治進也氏、小川啓子女史に感謝いたします。御厚意をいただいた斉藤好昭氏、本橋義美氏、原崎克彦氏、名嘉節氏、古賀哲哉氏、小田島央氏に、そして、村田容子女史に感謝いたします。