

7. $C_{24}K$ (結晶)のE.S.R.に対する水素吸収の影響

菅 原 健

<序>

$C_{24}K$ は、グラファイトの結晶の層間にカリウム原子を挿入して得られる化合物の1つで、低温(約150K以下)において、水素を多量に物理吸収するというのが、その特徴である。この水素吸収の原理は、まだ完全にわかったというわけではないが、いくつかの実験から、 $C_{24}K$ が水素を吸収すると伝導電子の数が減ると考えられている。

今回は、 $C_{24}K$ の結晶を用いて、そのE.S.R.に対する水素吸収の影響を調べた。

< $C_{24}K$ のバンド構造>

$C_{24}K$ の、最も単純なバンド・モデルはリジッド・バンド・モデルである。これは、 $C_{24}K$ においてもグラファイトと同様のバンド構造をもつとし、フェルミ準位の変化だけを考えるものである。

図-1にリジッド・バンド・モデルをしめす。 $C_{24}K$ では、カリウム原子の価電子がグラファイトの π^* バンドに移り、伝導電子がふえて、金属的な性質を示す。

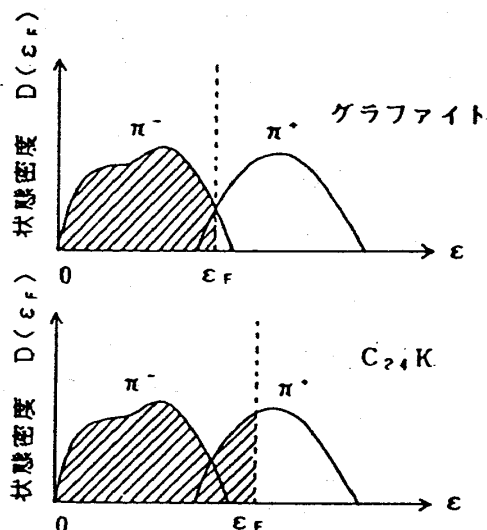


図-1

<E.S.R.の原理>

電子のスピン角運動量 S と磁気モーメント μ との間には

$$\mu = -\frac{g \mu_B}{\hbar} S \quad (\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e} : \text{ボーア磁子})$$

という関係が成り立つ。ここで、 g は g 因子といい、その値は電子の状態によって異なる(自由電子では $g = 2.0023$)。

さて、スピン量子数 S をもつ不対電子が静磁場中におかれると、エネルギー準位は $2S + 1$ 個にゼーマン分裂する。その隣りあった準位間のエネルギー差に等しいマイクロ波を加えると、共鳴的に吸収がおきる。この現象をE.S.R.という。

また、このときの電子の励起状態における平均滞在時間を横緩和時間という。

普通、E.S.R.の吸収量は複素磁化率の虚部に比例し、ローレンツ型の吸収曲線となるが、伝導電子のE.S.R.では表皮効果のために、複素磁化率の実部もまざり、さらに電子の拡散の効果により、図-2に示すような吸収曲線になる。これをダイソン型の吸収曲線という。

<実験装置>

E.S.R.スペクトロ・メーターを図-3に示す。クライストロンの発振周波数は、23.95 GHzとした。また、80 Hzで磁場変調をかけて、クリスタル検波器の出力

を位相検波している。したがって、レコーダーには図-4に示すようなESRの吸収曲線の微分形が描かれることになる。 $C_{24}K$ の信号はダイソン型吸収曲線の微分形になる。この線形から、 g 因子、横緩和時間などを求めることができる。 Mn^{2+} の信号は $C_{24}K$ と比較するためのものである。

<結果>

まず、粉末の $C_{24}K$ をもちいたESR吸収強度の測定結果をグラフ-1に示す。水素吸収後の強度が約150K以下で減っているのは、水素吸収により伝導電子の数が減り、図-1において $D(\epsilon_F)$ が小さくなったためと考えられる。伝導電子のESR吸収強度は $D(\epsilon_F)$ に比例する。

次に、結晶の $C_{24}K$ をもちいた g 因子の測定結果をグラフ-2、3に示す。 g 因子の値が自由電子の値からずれるのは、スピン-軌道相互作用による。

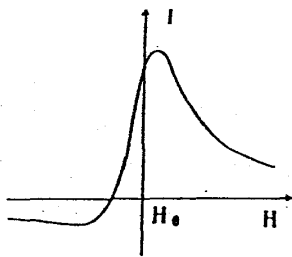


図-2

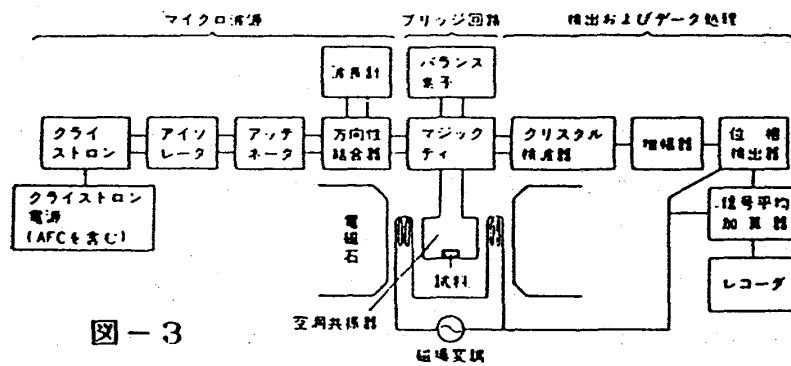


図-3

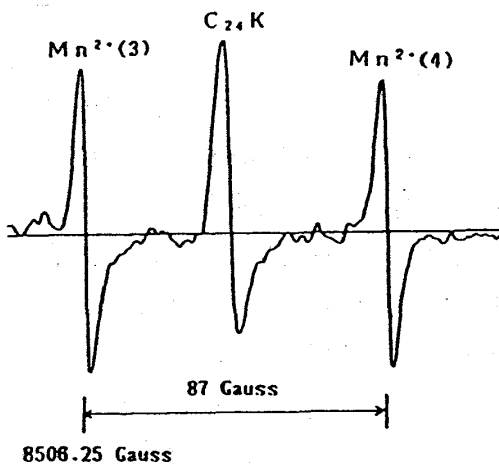
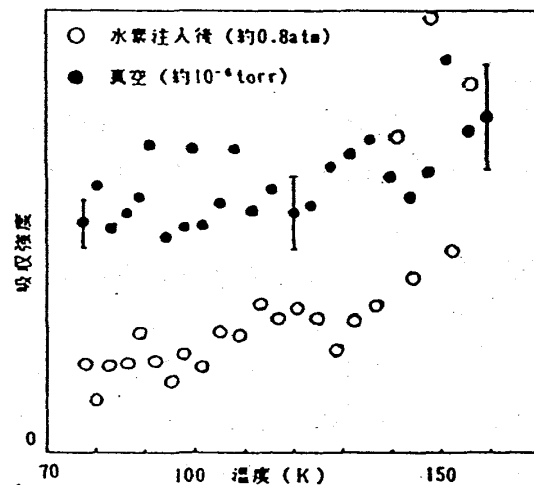
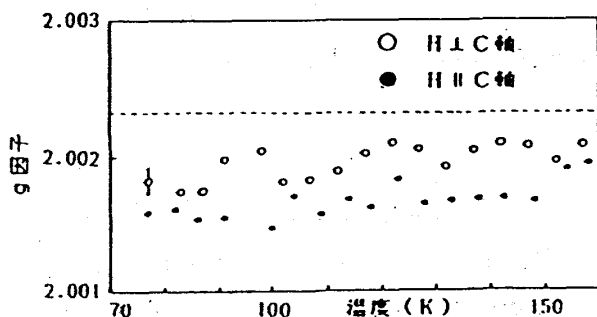


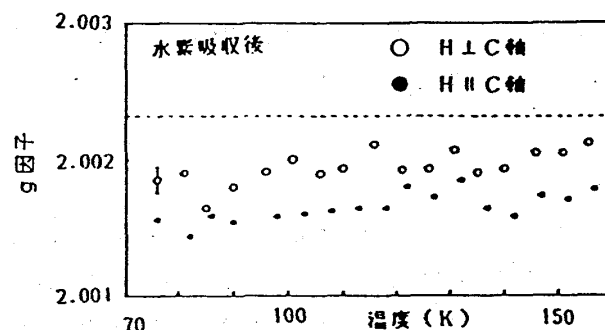
図-4



グラフ-1



グラフ-2



グラフ-3