
修 士 論 文 (1980 年度)

バナジウム・ブロンズの核磁気緩和

筑波大学 恵良田 知 樹

目 次

第1章 序 論	298
1-1 バナジウム・ブロンズ	298
1-2 結晶構造	298
1-3 ナトリウム・バナジウム・ブロンズにおける擬一次元性と 電荷揺動	300
1-4 本研究の目的	310
第2章 実 験	311
2-1 試 料	311
2-2 パルス核磁気共鳴	312
第3章 実験結果	319
3-1 ^{51}V 核のスピン-格子緩和時間	319
3-2 ^{23}Na 核のスピン-格子緩和時間	320
第4章 検 討	324
4-1 スピン-格子緩和機構の検討	324
4-2 実験との比較	327
4-3 ナトリウム原子の運動	329
第5章 結 論	338
参 考 文 献	339
謝 辞	340

1. 序 論

1-1 バナジウム・ブロンズ

「ブロンズ (bronze)」と呼ばれる、一連の三成分金属酸化物は、有名なソジウム・タンゲステン・ブロンズ (Na_xWO_3) をはじめとして、古くから特異な化合物として興味をもたれていた。その主な特徴は、

1. 黄色から黒色にいたる強い光沢
2. 電気伝導が金属性あるいは半導体性
3. 安定な骨格構造に基づいた広い不定比領域
4. 非酸化的酸に対する強い抵抗

等である。以上の性質は、骨格構造を構成する陽イオンが2重の原子価を持ち (混合原子価)、この骨格の隙間にはいる x 個の原子が骨格に対する電子の doner として働くことに起因する。

本研究の対象とする β 相バナジウム・ブロンズ ($\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$) も上記の一連の化合物の系列にはいる物質である。初めてこの物質の同定がなされたのは 1940 年代のことであり、最初の構造決定は、Wadsley¹⁾によって 1955 年に行なわれた。最近、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 単結晶について電気抵抗の測定²⁾がなされ、この物質が擬一次元導体であることが明らかにされた。遷移金属酸化物のなかで、一次元導体が発見されたのは、この物質がはじめてであり注目をあつめている。

1-2 結晶構造

β -バナジウム・ブロンズ (以下 β -VB と略記する) の結晶構造を 1 図に示す。晶系は単斜晶系 (monoclinic) に属し、対称性は $C_{2/m}$ である。 β -VB は V_2O_5 に金属元素 M が不純物としてはいった化合物とみなせるが、M は V_2O_5 格子が大きく変形して、安定に存在できる空間に配位する。実際 2 図に示すとおり、 V_2O_5 格子は b 軸方向に伸びるトンネルを形成し、その中に M がならんでいる。

β -VB の結晶構造における最も重要な点は、バナジウムイオンがつくるジグザグチェーンである。 β -VB のバナジウムは結晶学的に異なる三つのサイトが存在するが (1 図) 一次元軸 (電気伝導度が最も大きい) であるところの b 軸方向に、サイト III のバナジウムイオンが形成するチェーンと、サイト I と II で形成するチェーンが伸びている。(3 図)

金属元素 M のはいるサイトは 4 図に示すとおり、何種類のサイトが 2 つずつあるが、 $x = 0.33$ の場合は、すべてのサイトのうち半分にはいるようになる。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の場合は、4 図における M_I サイトにナトリウムイオンが位置する (5 図) が、2 つのサイト間距離が約 $2\text{\AA}$ と小さく、並んではいったのではクーロン相互作用による反発力

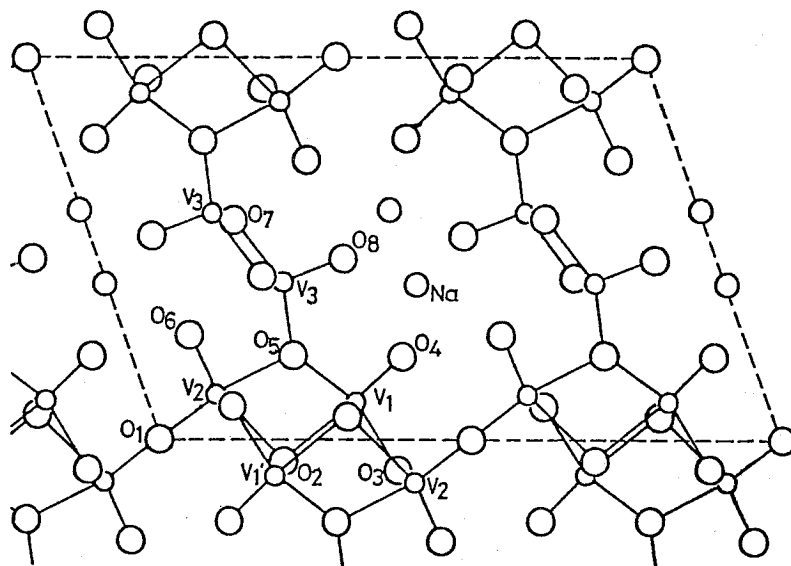


図 1. Crystal structure of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$
monoclinic, space group $C_{2/m}$
 $a = 10.086 \text{ \AA}$, $b = 3.612 \text{ \AA}$,
 $c = 15.435 \text{ \AA}$, $\beta = 109.61^\circ$ ³⁾

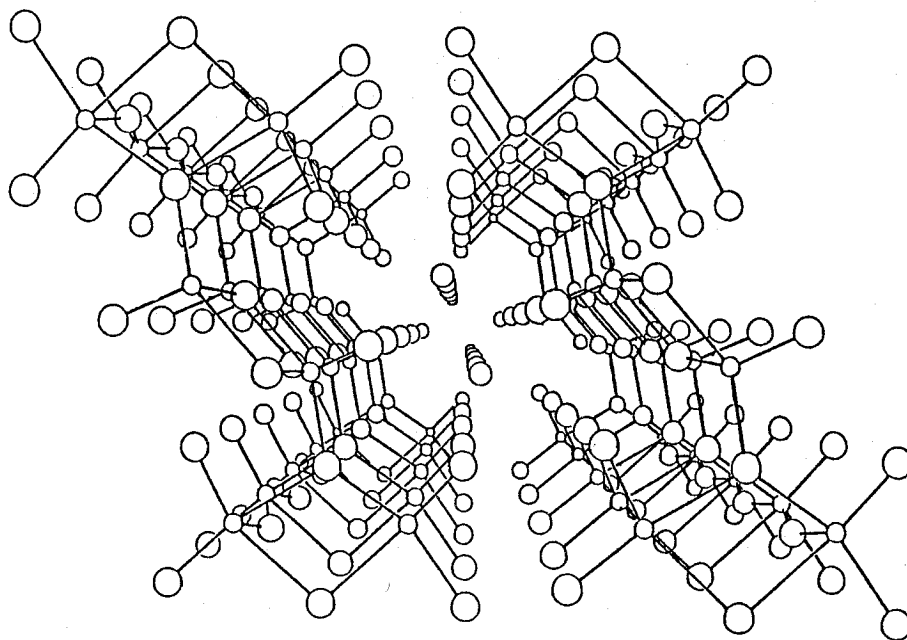


図 2

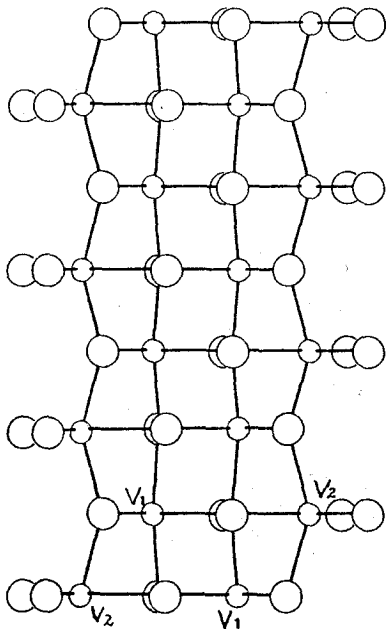


図 3

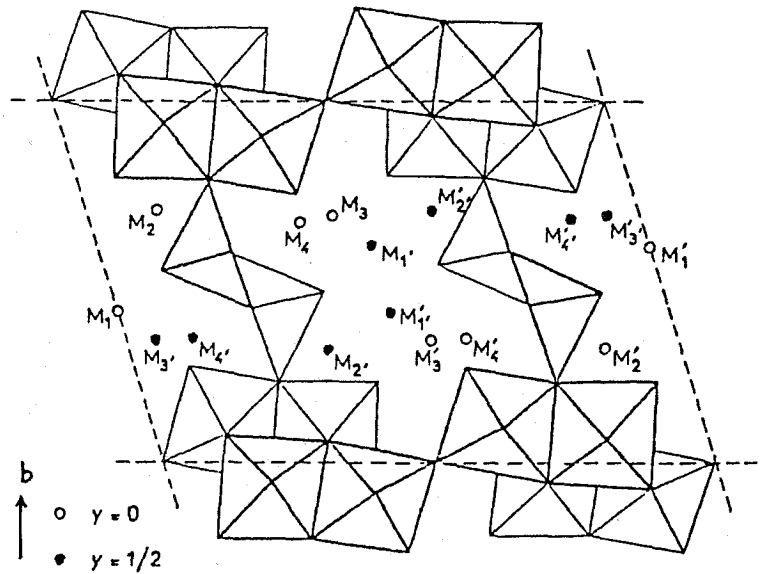


図 4 ⁴⁾

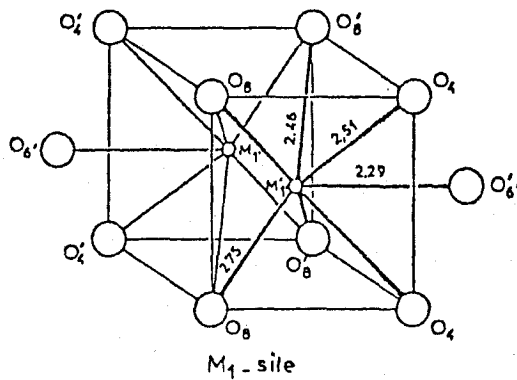


図 5 ⁴⁾

が大きいので、各面に 1 個ずつ存在するものと思われる。

1-3 ナトリウム・バナジウム・ブロンズにおける擬一次元性と電荷揺動

1-3-1 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の擬一次元性

1-1 で述べたように $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は擬一次元導体であることが Wallis²⁾らによって明らかにされた。この節では、彼らの電気伝導度の測定を初めとして、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ が擬一次元導体であることを示す実験事実を述べる。

1) 電気伝導度²⁾

図6に $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の電気伝導度の温度依存性を示す。 $\sigma_{\parallel}$ は結晶 b 軸方向の伝導度、 $\sigma_{\perp}$ は b 軸に垂直方向の伝導度をあらわす。また図7における異方性($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$)の温度依存性を示す。室

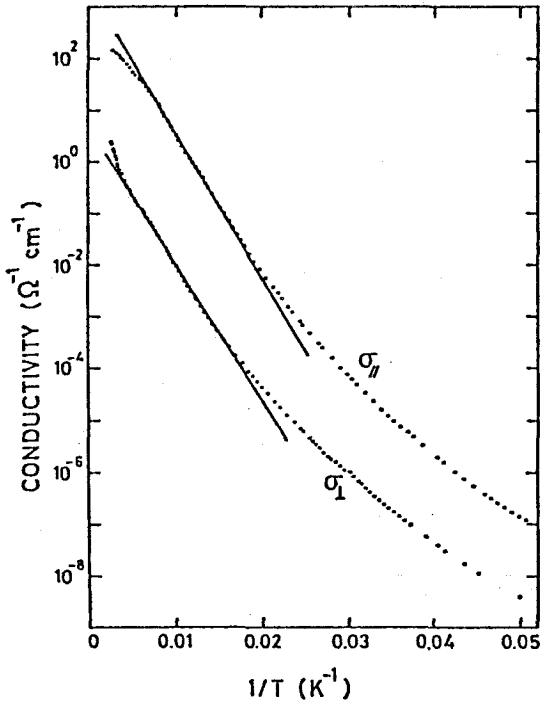


図6

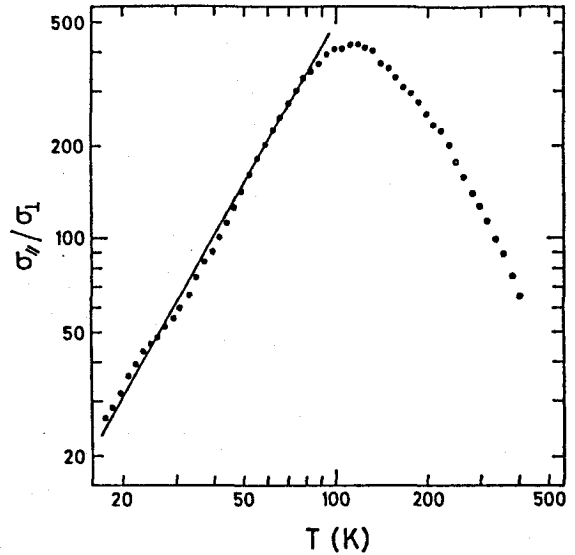


図7

温における $\sigma_{\parallel}$ 、 $\sigma_{\perp}$ の値はそれぞれ $110 \, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、 $0.87 \, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ で、 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ は 10^2 程度である。伝導度の温度依存性は、半導体的であり、 $\sigma_{\parallel}$ に関しては、125 K以下、 $\sigma_{\perp}$ に関しては210 K以下で3桁ほど直線になっている。活性化エネルギーは、それぞれ61 meV、54 meVとほぼ同じような値である。

この電気伝導度の温度依存性で注目すべき点は、

1. $\sigma_{\parallel}$ 、 $\sigma_{\perp}$ の温度変化が非常によく似ている。
2. 低温(約150 K以下)になるほど $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ の値が減少していく。

の2点である。1の示唆することは、 $\sigma_{\parallel}$ が $\sigma_{\perp}$ に大きく依存しているということである。 $\sigma_{\parallel}$ がいくら大きくても、結晶の不完全性等によって、 b 軸方向へ伸びる鎖が途中で切れていると、電子は横の鎖へ飛びうつらざるを得ない。必然的に $\sigma_{\perp}$ の影響を受けるわけである。以上の議論を以てすれば、2も説明できる。つまり、元々 $\sigma_{\parallel}$ と $\sigma_{\perp}$ は独自な温度変化をするのだが、 $\sigma_{\parallel}$ は $\sigma_{\perp}$ の影響を大きく受けるため、 $\sigma_{\perp}$ が低温になって小さくなったとき、みかけの $\sigma_{\parallel}$ は $\sigma_{\perp}$ の寄与が大き

くなり、 $\sigma_{\perp}$ に近づいていくのである。実際、鎖の切目の影響を受けない高周波電気伝導⁵⁾(図8,

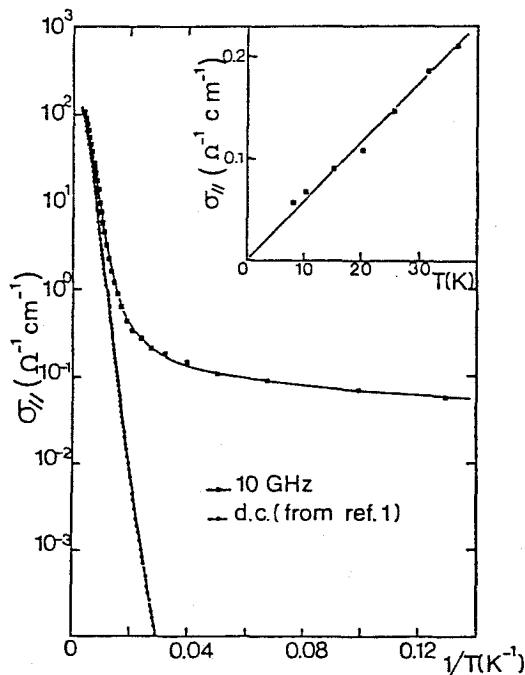


図 8

10 GHzで測定)の測定結果は、直流におけるそれより低温において何桁も大きい値を示している。

このような振舞は、Interrupted Strand modelという名前でRice, Bernasconi⁶⁾らが、典型的な一次元導体であるKCP ($\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$)について議論している。

またBlochら⁷⁾は、variable range hopping model⁸⁾を用いて一次元導体の伝導度が $\log \sigma \propto -\sqrt{T}$ になることを示した。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ も80 K以下の低温で、 $\sigma_{||} \propto e^{-A/\sqrt{T}}$ であることが前述²⁾の実験で明らかにされている。

2) 反射率

Kaplan, Zylbersztein⁹⁾は単結晶を用いて近赤外領域での光反射の測定を行なった。図9は、 b 軸方向に垂直偏光された光の反射率 $R_{\perp}$ と b 軸方向に偏光された光の反射率 $R_{||}$ を示す(いずれも入射光は b 軸に垂直)。注目すべき点は、 $R_{||}$ に金属特有のプラズマエッジがみられる点であろう。

完全な金属ならば波長が長くなるにつれて R は1に近づくはずだが、 $R_{||}$ が1に近づく様子はみえない。しかしながら、図9に示したような $R_{||}$ と $R_{\perp}$ の振舞は、他の一次元導体、たとえば

TTF-TCNQの光反射の測定¹⁰⁾などでも見られる。さらに図10で示すとおり、プラズマエッジ近傍でDrude modelによるfittingを行っており、波長 $1.2\text{--}1.7\mu$ の間でよくあっている。

以上の如く、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の光反射は、この物質が一次元導体であり、金属性を持っていることを表わしている。

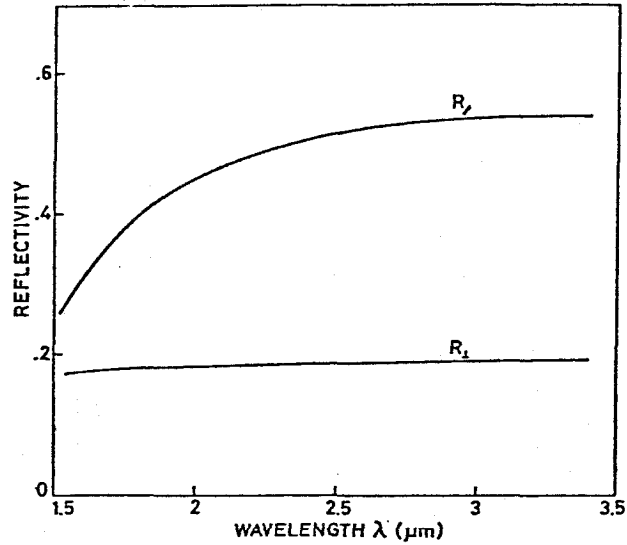


図 9

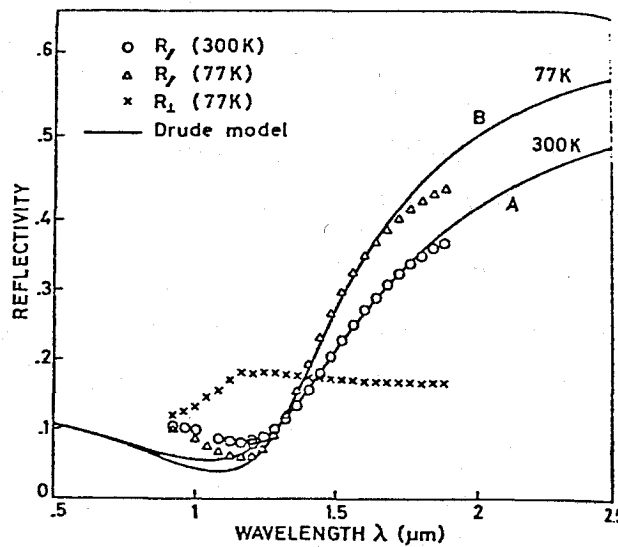


図 10

3) 誘電率

前述の高周波電気伝導測定とあわせて、誘電率の測定⁵⁾も行なわれている。(図11)

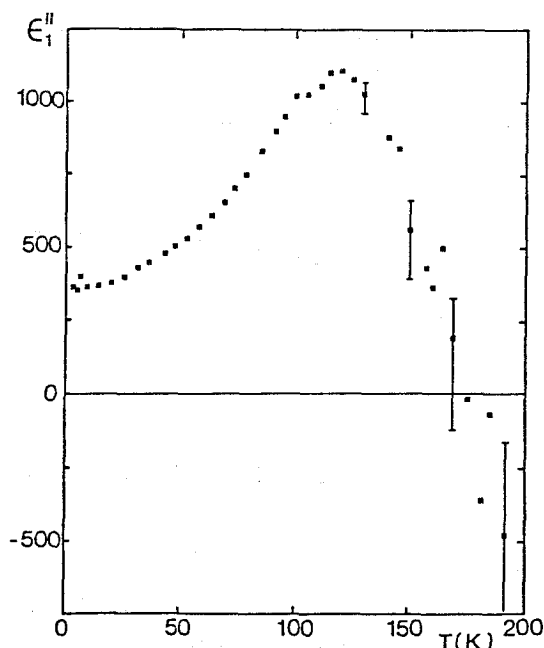


図 11

図は 10 GHz における測定結果で、 b 軸方向の誘電率 ϵ'' の real part ϵ_1'' の温度依存性である。図からわかるとおり、 ϵ_1'' は $T = 120$ K 付近で最大値約 1100 をとり、温度低下に伴ない徐々に減少していくが、他方 ϵ_1^+ は、4.2 K, 77 K でそれぞれ 24.5, 42 と ϵ_1'' に比べかなり小さい。この異方性 ($\epsilon_1''/\epsilon_1^+$, 周波数によらない) と大きな ϵ_1'' の原因は、バナジウムチェーンに存する電子が ϵ_1'' に大きく寄与し、しかもこの物質が narrow gap semiconductor であるからだとしている。そこで、Khanna¹¹⁾ らが導いた一次元半導体における ϵ_1'' が、次式、

$$\epsilon_1'' = 1 + 0.65 \frac{\omega_p^2}{\omega_g^2} \quad (\omega_p : \text{プラズマ振動数})$$

で表わされることを用い、エネルギーギャップ $E_g = \hbar\omega_g$ を計算し、これが $T = 0$ で 76 meV であり、さらに温度が高くなるとともに、小さくなって、 ϵ'' が増加し、120 K 以上では gap を乗り越えた電子により ϵ_1'' が負の値を示すと結論している。

しかしながら、この $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ が narrow gap semiconductor であるという確定した証拠はいまだになく、大きな ϵ_1'' の原因が上の議論で正しいかどうかはわからない。

1-3-2 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ における電荷揺動

1-1 で述べたようにバナジウム・ブロンズは骨格構造を形成する陽イオンが2重の原子価、いわゆる混合原子価状態(mixed valence state)になっている。それゆえ前節で述べたような高い電気伝導度はこの混合原子価のゆらぎによるものと考えられる。実際、 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ のホール係数の測定¹²⁾において、係数は負の値を示し電気伝導の担体(carrier)が電子であることを示しており、電気伝導は、この混合原子価のゆらぎ、即ち電子のhopping motionによる電荷揺動(valence fluctuation)によって生ずると思われる。本節では、この電子の振舞に関する実験事実を述べる。

1) 核磁気共鳴¹³⁻¹⁵⁾

Maruyamaらは、 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 単結晶を用いて、cw-NMRの測定を行なった。主な結果は、

- i) Na核の共鳴線にはナイトシフトがなく完全な1価の陽イオンになっている。
- ii) V核の共鳴線は、相対強度比2:1の巾の広い共鳴線と巾の狭い共鳴線の2本あり、巾の広い共鳴線は負のナイトシフトがある。(図12)
- iii) 130 Kから170 Kの温度領域でバナジウム共鳴線のサテライトにジャンプがみられる。(図13)

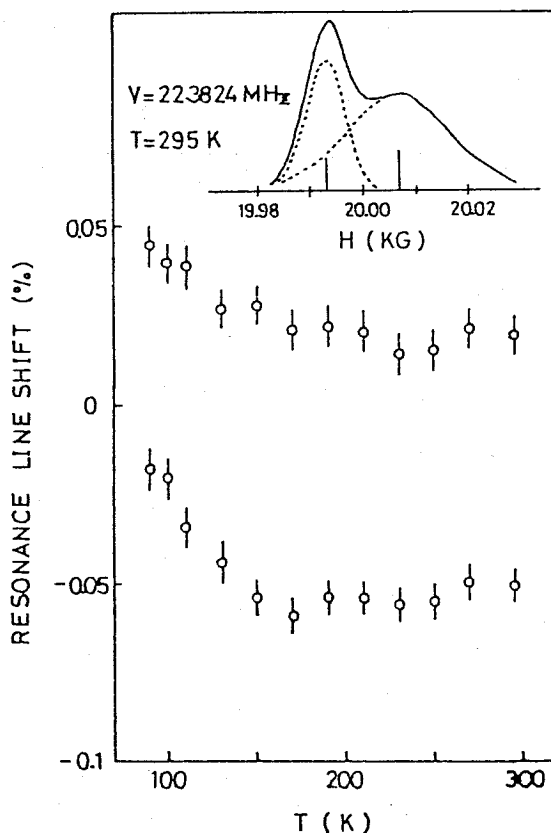


図12

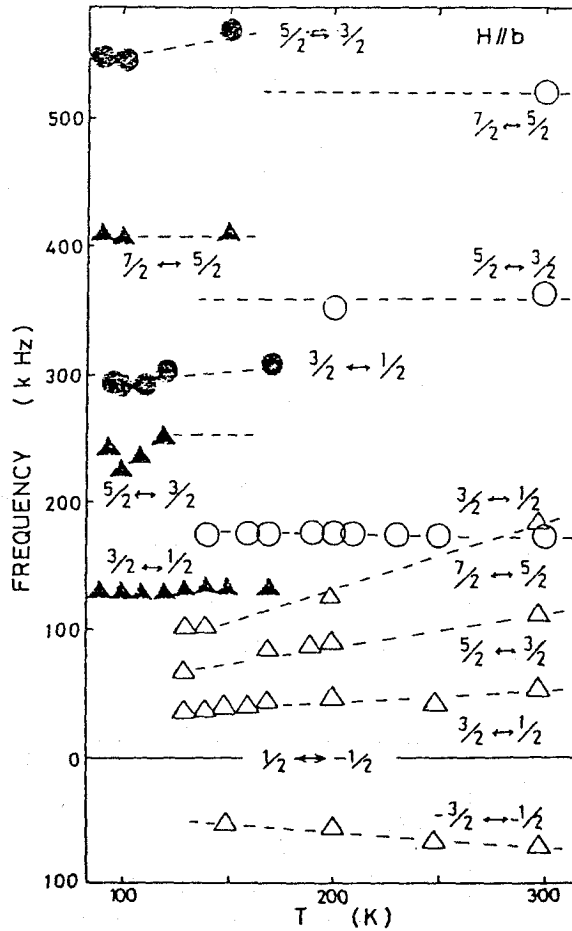


図 13

等である。i) の示すところは、 V_2O_5 にドーピングされたナトリウムの s 電子が V_2O_5 の骨格に移動するということである。つまり、 $\beta\text{-Na}_{0.33}V_2O_5$ のバナジウムイオンが全部ではなしに、ところどころ V^{4+} になるのである。しかしながら、すべてのバナジウムイオンが 4 価になる可能性を持つてはいないことを、ii) が示している。即ち、仮にバナジウムの 2 本の共鳴線が V^{4+} と V^{5+} のものに対応するとすれば、負のナイトシフトを持つものと持たないものの相対強度比は電子の量（バナジウム 2 に対し 0.33）より 1 : 5 になるはずである。実験では逆に 2 : 1 を示している。これは Goodenough¹⁶⁾ のいうところの 4 価になりうるサイト I と III のバナジウムの信号と、4 価にはなりえないサイト II の信号に対応するものである。もちろん、サイト I と III のバナジウムイオンすべてが 4 価になり得ないが、NMR 観測時間（この場合は、4 価のバナジウムと 5 価のバナジウムの共鳴周波数の差の周波数 $\Delta\omega_z$ の逆数程度の時間に対応する）よりも十分に速い時間で 4 価と 5 価がゆらいでいれば、NMR 信号は、“narrowing” をおこし一本の共鳴線になり、結局のところ 4 価 + 5 価（サイト I + III、強度 2）と 5 価（サイト II、強度 1）の 2

本の共鳴線になるのである。以上のように、NMR実験事実 i) と ii) は、Na原子からの電子はNMR観測周波数よりも速く動くということ、いいかえればその時間より速く電荷揺動をおこなっていることを示唆している。

実験事実 iii) が示すところは、この物質が、130 K から 170 K の温度領域で一次の構造相転移をおこなうということである。サテライト信号がジャンプするのは、結晶構造によってきまる電場勾配が変化するためであり、結晶構造が大なり小なり変化することを表わしている。彼らは、別にパウダーを用いたX線回折の実験もあわせて行なっているが、室温と低温 (77 K) の回折パターンに結晶の対称性が大きく変化することを表わすような違いはないと報告している。このことは、この構造相転移が、骨格を構成するバナジウムイオン、あるいは酸素イオンの微小変位に対応することを示唆している。

2) 電子スピン共鳴^{15,17)} (図 14, 15)

Takahashi らは、 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 単結晶の EPR (Electron paramagnetic resonance) 実験を行ない、 g 値と線巾の異方性の解析によって、興味深い結果を得た。まず、得られた実験結果は、

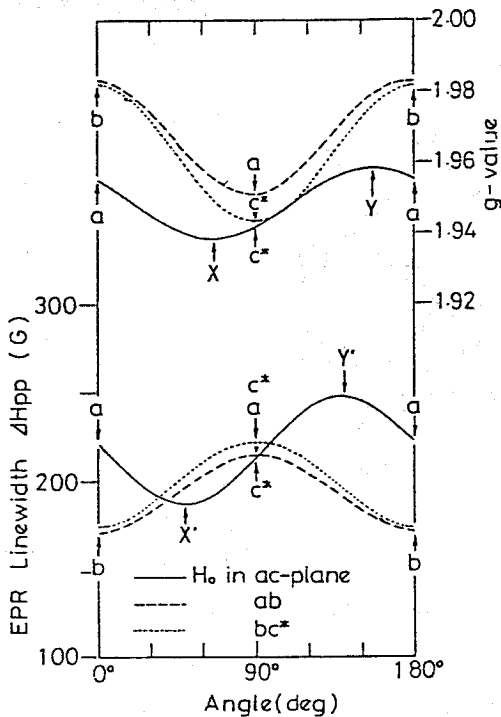


図 14

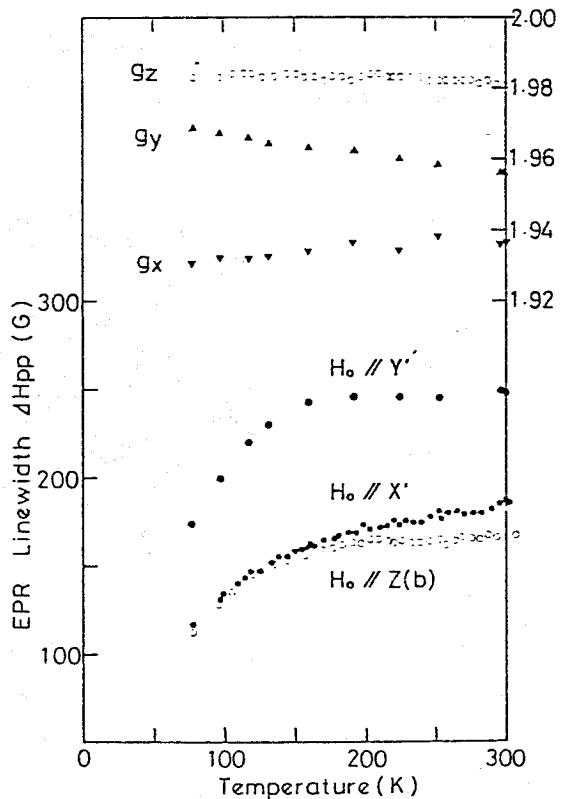


図 15

i) スピン磁化率はCurie-Weiss則に従っている。

ii) 吸収曲線はLorentz型である。

iii) g 値は異方的で、300 Kにおいて、

$$g_X = 1.936, \quad g_Y = 1.957, \quad g_Z = 1.982 \quad (\text{図 14})$$

(ここに Z 軸は、結晶 b 軸に対応し、 X と Y 軸は ac 面にあり X 軸と結晶 a 軸とのなす角度は $67^\circ \pm 2^\circ$ である)

iv) 線巾は異方的である。(図 14)

である。i) は、Friederich^{18, 19)}らの仕事にも対応し、EPR信号がすべて4価のバナジウムイオンのスピンを持つ(3d)電子によるものであることを示している。ii) は、吸収線型が、“narrowing”をおこしているためであり、電子の運動の効果(いわゆる“motional narrowing”)によるものである。即ち、吸収線の巾の原因を電子スピン間の双極子相互作用であると仮定すれば、各スピンの感じる双極子磁場(結晶構造から決まる)に対応する電子の共鳴周波数の逆数程度の時間より速く各スピンの運動すれば、吸収線は“narrowing”をおこすのである。このことは前述のNMRの結果とあわせて $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ において電子の運動による電荷揺動がおこっていることの極めて有力な証拠であろう。

さて、iii) であるが、 g 値の主軸は、図 16 に示すとおり、サイト I を取り囲む酸素イオンが

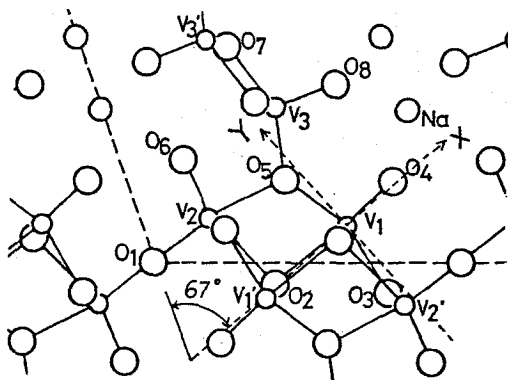


図 16

作る八面体と一致する。このことは電子のほとんどがサイト I のバナジウムに存在することを表わしている。 g 値は、このように結晶の対称性ととも軌道角運動量に大きく関係する量で、その異方性から波動関数のエネルギー状態が決定できる。以下にその概略を示そう。

軌道状態が結晶場のためにエネルギー分裂をおこしているとき、スピン関数で書いたSchrödinger方程式は、 Ψ_{0s} を基底状態スピン波動関数として

$$\tilde{\mathcal{H}}\Psi_{0S} = (E - E_0)\Psi_0$$

で表わすことができ、この時の $\tilde{\mathcal{H}}$ はゼーマンエネルギーを与え、

$$\mathcal{H} = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0 - (\lambda \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}_0) A (\lambda \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}_0)$$

となる。 $(g_e = 2.0023, \lambda : \text{スピン軌道結合定数})$ ここで A はテンソルで

$$A_{pq} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_p | n \rangle \langle n | L_q | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad \left(\begin{array}{l} L : \text{角運動量演算子} \\ E_n : \text{状態 } n \text{ のエネルギー} \end{array} \right)$$

である。 $\tilde{\mathcal{H}}$ は

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} g_e (1 - \lambda A) \mathbf{H}_0 - \lambda^2 \mathbf{S} A \mathbf{S} - \mu_B^2 \mathbf{H}_0 A \mathbf{H}_0$$

と書きかえられ、第3項の効果は小さく無視でき、第2項は $S = \frac{1}{2}$ のときはいつも0である。即ち実効的な g はテンソル

$$g = g_e (1 - \lambda A)$$

で与えられる。したがって g 値を測定することにより逆にテンソル A が求められ、各軌道のエネルギー状態が決定できるのである。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 中のサイトIのバナジウムをとりまく結晶場は、酸素イオンによって八面体、つまり正方対称に近い。したがって5つの d 軌道は d_{XY}, d_{YZ}, d_{ZX} の $d\varepsilon$ と $d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$ の $d\sigma$ 軌道に分裂していると考えられる。EPR実験から得られた g 値の異方性は、前述の議論によって d_{XY} 軌道が基底状態であることを示している。

しかし、Goodenough¹⁶⁾が議論しているが如く結晶構造上の要請から、基底状態は d_{YZ} 以外にはならない。この矛盾を解決するため、Takahashiらは次のようなモデルを提案した。

・サイトIのバナジウムは、電子が来た時に八面体の中央に変位する。

これで基底状態は、 d_{XY} になる。これは図17に示す通り、 $V_{(I)} - V_{(I)}$ が互いに近づきあうという結果、いわゆるdimerizationをおこすことになる。 $3d'$ 化合物($\text{VO}_2, \text{Ti}_2\text{O}_3$ 等)は、このような“dimerization”をおこし易いことが知られており、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ におけるバナジウムもこのような変位をおこすことは十分に考えられる。さらにこのモデルを用いて双極子相互作用による線巾を計算したところ、

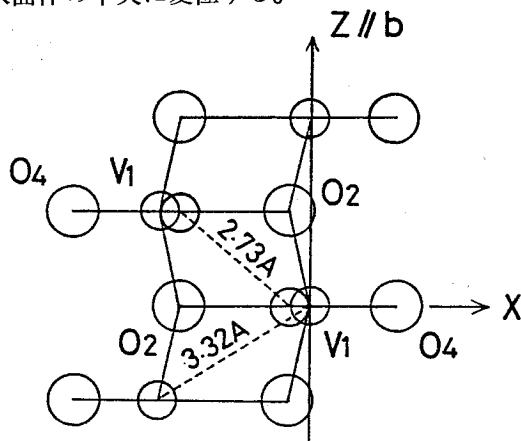


図 17

異方性がよく説明でき、電子の“pair”がこわれる時間が、約 10^{-11} sec であると結論されている。

1-4 本研究の目的

以上、 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の擬一次元性と電荷揺動に関する実験事実や、それに対する解釈を述べたが、我々が考慮しなければならないもっとも大きな問題は、この電荷揺動が如何にして一次元伝導になっているかである。本研究では、パルス核磁気共鳴法というミクロスコピックな実験手段により、電荷揺動をおこしている電子のダイナミカルな振舞をより詳しく検討し、この物質の伝導機構を解明することにある。そのような意味で注目すべき事柄は、前節最後に述べた“pairing model”であろう。例えば、サイト I のバナジウムにすべての電子が存在すると仮定したとき、“pairing state”を眺めれば、図 18-a のような状況になっているかもしれない。また図 18-b のような状況もあらわれるであろう。これは、ある種の“Domain wall” いかえればトポロジカルなソリトンとも考えられるであろう。つまり、“pairing distortion”を伴った電荷揺動が、ソリトンを形成し、それが b 軸方向にのみ動くとするれば、それは一次元伝導になるのである。NMR 緩和時間は、EPR などとは別な意味での電子の運動に関する情報を与えるものであるので、以上述べたような概念をさらに検討できると思われる。

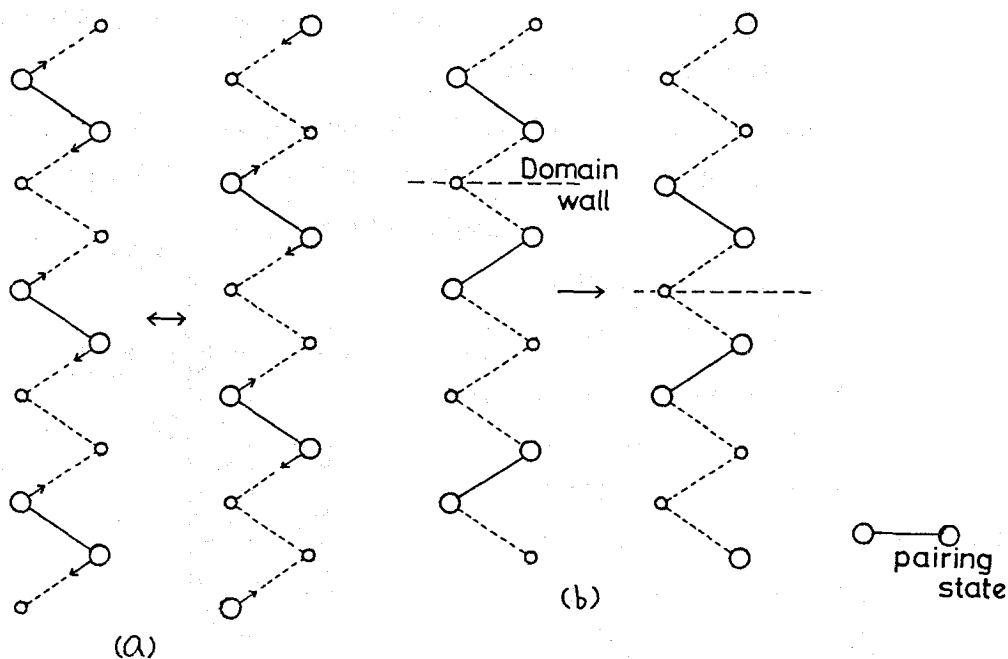


図 18

2. 実 験

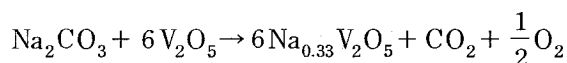
2-1 試 料

NMR緩和時間の測定に用いた $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の単結晶は、Maruyama¹³⁾らがcw-NMR測定に用いたものと同じである。作製法は通常のBridgeman法である。以下に簡単に作製手順を示す。

(1) 単結晶の作製

純度99.9%の V_2O_5 と Na_2CO_3 をモル比、6:1で混合した粉末を大気雰囲気中、750°Cで、約1時間加熱し、平均7°C/cmの温度勾配をもっている電気炉から約5.2cm/hourの速さでひきあげた。

反応式は



である。

(2) NMR測定用試料作製

(1)で得られた単結晶は、平均的な大きさが $10 \times 0.5 \times 0.1\text{mm}^3$ である針状結晶で、NMR測定には小さすぎるため、結晶軸をそろえてはりあわせ測定に耐えうるものを作製した。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ においては(*ab*)面が劈開面となっているため、*a*軸と*b*軸をそろえることができたが、2軸だけだったため、作製した試料は*c**軸に関して180°回転する2つの方向を持つ(図19)結晶の集まりになった。

また、この作製における軸精度は、±5°程度である。

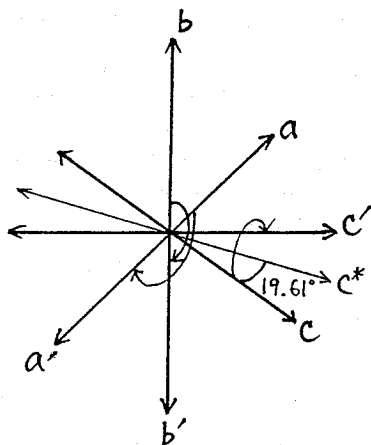


図19

(3) 試料の分析

作製試料を分析センターに依託し重量分析を行なった。分析法はプラズマ発光分析である。

結果を以下に示す。

仕込組成比	$\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$
粉 末 体	V_2O_5 9.9213 gr
	Na_2CO_3 0.9638 gr
分析組成比	$\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

なお、 V_2O_5 、 Na_2CO_3 の分子量はそれぞれ、181.877、105.988である。

2-2 パルス核磁気共鳴

2-2-1 装 置

^{23}Na 、 ^{51}V の核磁気緩和時間測定は、パルス核磁気共鳴 (pulsed NMR) 法で行なった。使用装置はBruker社製 pulsed spectrometer SXP, マグネットはVarian社製 V7400である。それぞれの装置の主な仕様を表1に示す。

表 1

BRUCKER Pulsed Spectrometer SXP		
Frequency	4-100	MHz
Output power	1-3	kW _{p-p}
(according to frequency)		
H_1	50-90	G
HF pulse rise time	200-300	n sec
dead time	10-20	μ sec
VARIAN V7400 Electromagnet		
Pole piece diameter	6	inch
Pole piece gap	1.764	inch
maximum field	24.4	kG
homogeneity of field	70	mG/cm

図20に測定装置ブロックダイアグラムを示す。高周波発振器とパルスプログラマーにより、パルス変調された高周波信号は、電力増幅され、プローブにおいて振幅が数10 Gの振動磁場と

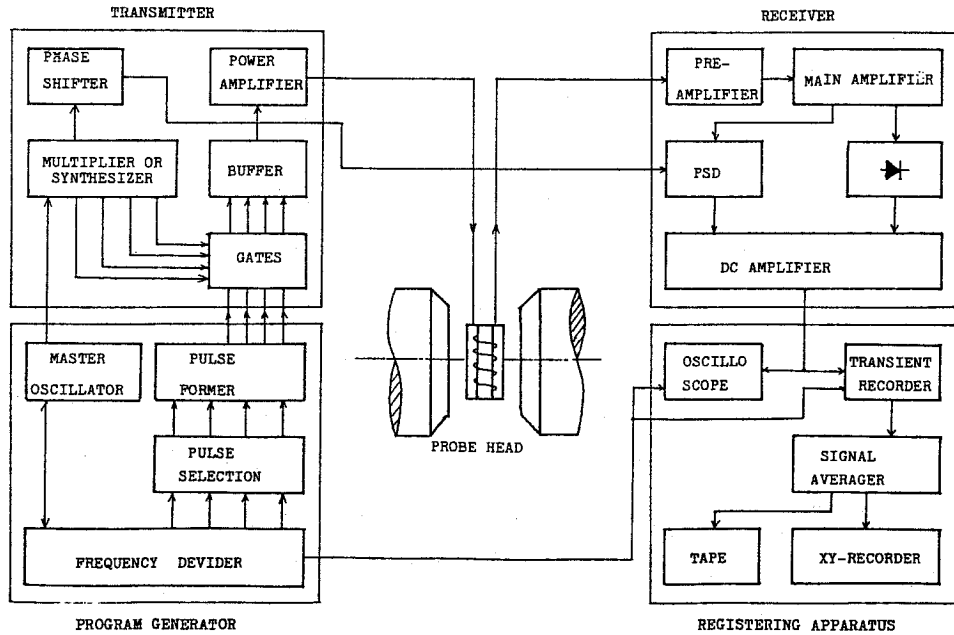


図 20

なり試料に加えられる。共鳴条件 $\omega = \gamma H$ が満たされた時、試料中の核スピン系から発生した共鳴信号を検出することにより pulsed NMR 分光がなされる。

コイル内に誘起される核スピン系の吸収信号電圧 (v -mode) は以下に表わされる。

$$\delta V = F Q \chi'' \omega L I_c$$

δV : 吸収電圧

F : filling factor

Q : コイルの Q -factor

ω : 共鳴周波数

L : コイルのインダクタンス

I_c : r.f 電流

χ'' : 核の r.f に対する複素磁化率の吸収に寄与する成分

χ'' は,

$$\chi'' = \frac{\frac{1}{2} \omega_0 T_2 \chi_0}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

χ_0 : 原子核の静的磁化率

ω_0 : r.f 周波数

T_1 : スピン-格子緩和時間

T_2 : スピン-スピン緩和時間

であらわされる。

実際にコイルに誘起される電圧は 10^{-9} V 程度である。これを前置増幅器 (pre-amplifier) で増幅し、その後位相敏感検波 (phase sensitive detection, PSD) する。我々の用いた装置は、さらに Quadrature detection という方法を使用しており、吸収 (*v*-mode) と分散 (*u*-mode) を同時観測できる。

検波増幅された信号は、transient recorder によって digital sampling された後、*S/N* 比を大きくするため signal averager によって積算される。十分な *S/N* が確保した後、XY レコーダーに出力するか、コンピュータ処理のため紙テープに出力する。

pulsed NMR 分光器に要請される事柄は通常の cw (continuous wave) 法とは大きく異なる。以下にその事柄を述べる。

1. 短く ($1-10\mu\text{sec}$)、強力 ($100-1000\text{V}$) な r.f 電力を供給できる送信器をもち、r.f パルスの形は、パルス幅に比べ小さい立上りと立下がりをもつ。
2. 試料位置での H_1 は数十～数百 G の範囲にわたらなければならない。
3. r.f の電力はパルスが切られたあとすみやかに ($20\mu\text{sec}$ 以下) で消滅してしまわねばならない。
4. 受信回路は H_1 パルスによって生ずる過負荷からもすみやかに回復しなければならない。
5. H_1 磁場は、試料全体にわたって可能なかぎり均一であること。
6. パルスプログラマーは極めて安定であること。
7. 受信回路が検出する信号は、核スピン系からの信号のみであること。

我々の実験においては、上記事柄中 2 と 4, 7 が大きく問題となった。それについては次節に述べる。

2-2-2 装置の問題点とその改善

1) dead time と H_1

一般に H_1 は大きければ大きいほどよいが、電力増幅器の最大出力がきまっている限り、 H_1 を大きくするには load である tank circuit の *Q* を大きくとらなくてはならない。しかし *Q* を大きくすると r.f 電圧の立ち下がり時間が長くなったり、受信回路の過負荷からの回復が遅くなったりする (dead time) これは信号観測上はなほだ不利である。そこで我々は測定対象核種に応じて *Q* を選んで測定した。

^{23}Na 核 (スピンエコー法 → dead time は問題とならない)

Q	小
dead time	$\sim 20\mu\text{sec}$
H_1	$\sim 80\text{G}$

^{51}V 核 (FI 信号法)

Q	大
dead time	$\sim 12\mu\text{sec}$
H_1	$\sim 50\text{G}$

Q の調整は tank circuit に直列につながっている抵抗の大きさを加減して行なった。

しかし、さらに巾の広い共鳴線 (つまり、 T_2 , T_2^* が短い) を観測しようとした場合、上記の方法だけでは満足した結果は得られない。 H_1 が大きいまま dead time を短くする工夫が必要である。今回の測定には間に合わなかったが dead time を短くする quench pulse 回路を製作した。回路を図 21 に示す。(文献 20)

r.f パルスと同期したパルス (quench pulse) が入力すると、TTL 74121 (ワンショットマルチバイブレータ) によって適当な幅をもった +5V のパルスが出力される。そのパルスは -5V に逆バイアスされていた FET のゲートに加わり、ゲートの電位をその間ほぼ 0V に保つ。すると FET のソース-ドレイン間の抵抗は急激 (数 $\text{M}\Omega$ から数百 Ω) に減少 (Pinch off 現象) し、preamp の入力はその間ほぼアースに短絡した状態になり、r.f パルスによる過負荷の影響は少なくなる。

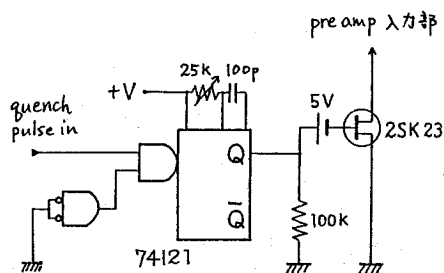


図 21

この回路により H_1 が 60G の状態で dead time が $6\sim 7\mu\text{sec}$ ほどに短くなった。

ii) 超音波リングング

これはコイルを流れる高周波電流あるいはプローブ壁などに生ずる誘導電流が、外部磁場によりローレンツ力をうけ高周波の音響振動 (超音波) が生じることによって起る。この超音波振動がコイルやプローブの geometrical な共鳴条件を満たすならば、電気音響結合によっては、NMR 信号に対し、無視できない大きさとなり測定に重大な支障をきたす。図 22 は我々が観測した超音波リングングの 1 例である。この現象に関しての詳細な議論は、Buess²¹⁾ や Fukushima²²⁾ らが行なっているのでここではその結果を記す。

まず、超音波振動の振幅は、

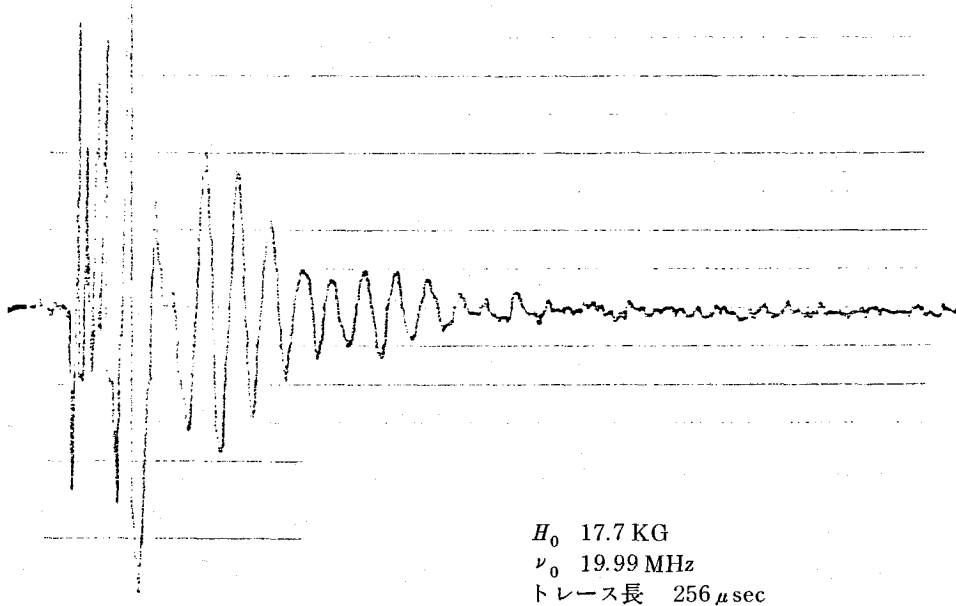


図 22

$$|u| = H_1 H_0 / 4\pi d s (1 + \beta^2)^{1/2}$$

ここに、 d は金属の密度で、 s は超音波の速さである。 β は、

$$\beta = q^2 \delta^2 / 2$$

なる量で、 $q = \omega / s$ 、 δ は skin depth である。

この超音波振動により生ずる起電力は、

$$V \propto H_0^2 / d s (1 + \beta^2)$$

であらわされる。また超音波振動の geometrical な共鳴条件は、

$$\nu_m = m s / 2D \quad (m = 1, 2, 3, \dots)$$

であらわされる。 D はプローブ壁の厚さ、あるいは、コイルの巻線の直径である。実際、我々の用いたコイルは $0.2 \text{ mm} \phi$ の銀線コイルであるが、共鳴条件 $\nu_4 = 4s / 2D$ ($s = 1660 \text{ m/sec}$, $D = 0.2 \times 10^{-3} \text{ m}$) を満たす 16.60 MHz 近傍でかなり大きなリングングを観測した。

次にこのリングングの対策であるが、以下に示すことを行なった。

1. プローブの側壁を今までの Al 1 mm 厚の板から、表面に銅が格子状に被覆してあるエポキシ樹脂の板にかえた。
2. コイルの巻き線をより線にかえた。
3. 周波数を共鳴条件から大きくはずれるように選んだ。

以上の結果、リングングは図 23 に示すほど減少したが、まだ他に、巻線の材料の吟味等改良の余地は残されていると思われる。

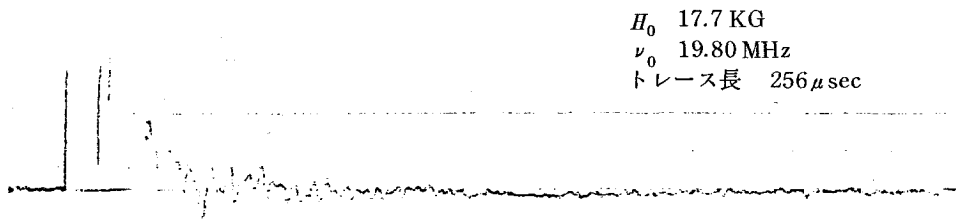


図 23

また小さくなったとはいえ、測定上問題が出てきた場合は、off resonance の Blank でひき算することにより解決した。

2-2-3 温度コントロール (図 24)

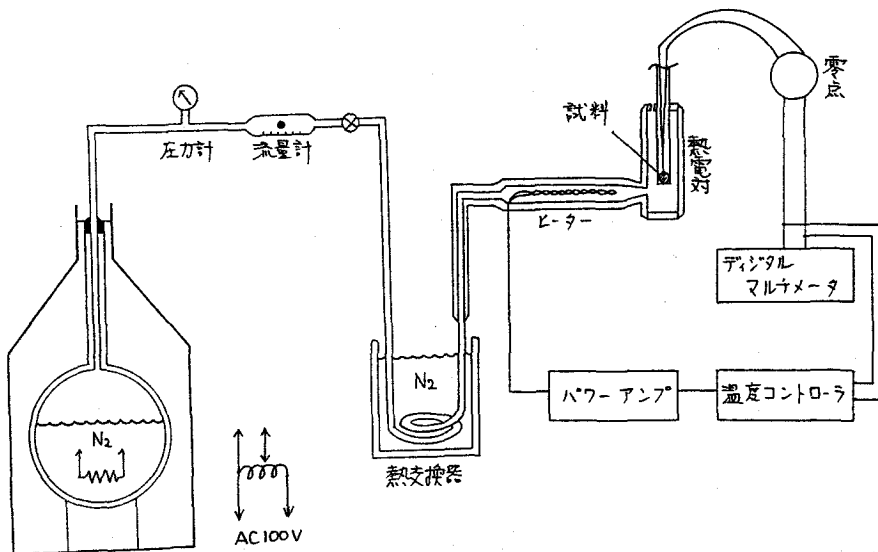


図 24

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(温度域は120Kから室温まで)。pulse-NMRでは、試料に大きな高周波パワーが加わるため、試料がHeatingをおこす。そのため試料の温度モニターは、試料近傍にAu・Co-Cu熱電対をセットして行なった。また実験は、試料部が十分な熱平衡に達してから(数十分)行なった。温度設定精度は ± 1 K以内で、試料部の温度分布は図 25 に示すとおりである。

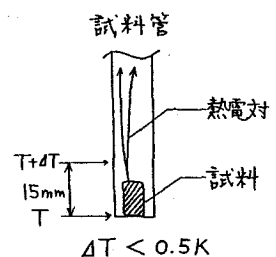


図 25

他に液体窒素用の小型ガラス製dewarを用いて液体窒素用プローブを製作し 77K における測定を行なった。

2-2-4 スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定

T_1 を測定する際によく用いられる方法は、 180° - τ - 90° パルス法であるが、我々が測定対象とする ^{51}V , ^{23}Na はスピンのそれぞれ $5/2$, $3/2$ であり、電気四重極相互作用により吸収線が大きく広がっている。そのため、単一パルスによってすべてのスピン磁化の方向をかえることはできない。そこで我々は以下に述べる Saturation Comb pulse 法によって T_1 を測定した。

・ Saturation Comb pulse 法

何らかの相互作用（電気四重極、交換相互作用等）によって吸収線の線巾 (ΔH) が H_1 よりも大きな時、スピン系は単一パルスでは十分に飽和されない。Saturation Comb pulse は $H_1 < \Delta H$ の場合にスピン系を飽和させる為用いられる方法で、 n 個の同一幅のパルスを等間隔に加えることにより、スピン系を飽和させるものである。（図 26）

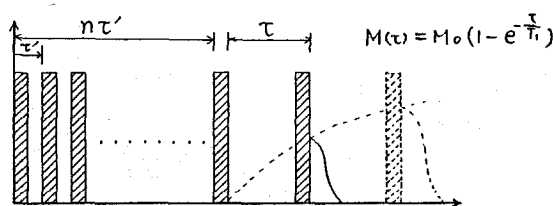


図 26

この時の飽和の度合は次式で与えられる。

$$M_n/M_0 = \{1 - 2H_1^2/(\Delta H^2 + H_1^2)\}^n$$

n : Saturation pulse の数

M_n : Saturation pulse 後の核磁化

T_1 の決定は、Saturation 後の磁化の回復を測定すればよい。Bloch 方程式

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x H_1 \sin \omega t + M_y \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

において、 $M_x = M_y = 0$ とおいた

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0)$$

を初期条件 $t = 0$ で $M_z = 0$ のもとで積分すれば

$$M_z = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right)$$

が得られ、磁化の回復を、時間に対してセミログプロットして、その傾きから T_1 が決定される。

3. 実験結果

3-1 ^{51}V 核のスピン-格子緩和時間

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 中の ^{51}V 核のスピン-格子緩和時間の温度依存性を図27に示す。外部磁場は結

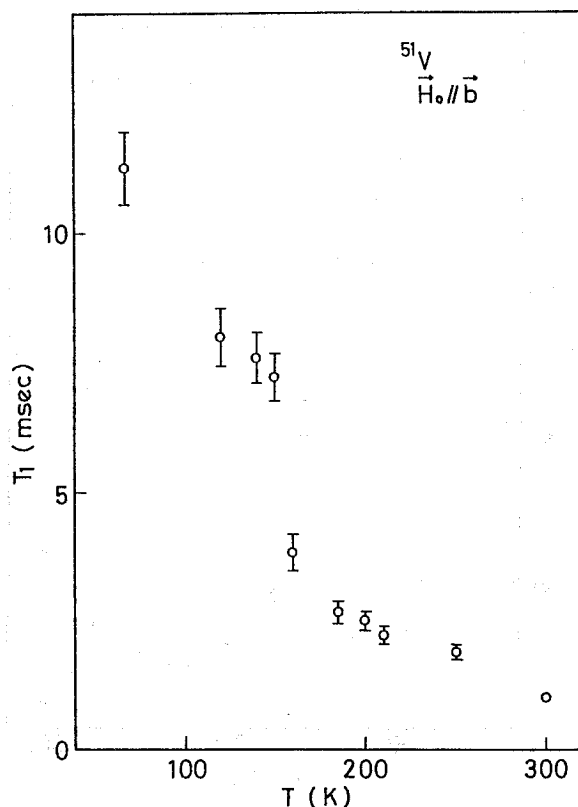


図 27

晶 b 軸に平行、周波数 19.78 MHz で測定した。バナジウムの共鳴線は cw-NMR の測定により、相対強度比が 2 : 1 の巾の広い共鳴線と巾の狭い共鳴線の 2 本あるが (それぞれサイト I と III のバナジウムとサイト II のバナジウムの信号に対応), 我々の測定対象とした共鳴線は, FI (Free Induction) 信号の減衰時定数 (T_2^*) から、巾の狭い方のライン、つまりサイト II のバナジウムのものである。

- ・ 室内付近で、約 1 msec, 温度低下に伴なって 150 K 付近まで微増する。
- ・ 150 K 付近で急激な増大がみられる。
- ・ 150 K 以下では 77 K に向かって約 1.5 倍ほど T_1 は長くなる。

150 K 付近は先に述べたとおり cw-NMR 測定で明らかにされた 1 次の構造相転移をおこす温度域である。 T_1 の異常もこの構造相転移と大きく関係があると思われる。

3-2 ^{23}Na 核のスピン-格子緩和時間

3-2-1 図 28, 29, 30 に ^{23}Na の T_1 の温度依存性を示す。それぞれ、外部磁場を $H_0//a$, $H_0//b$, $H_0//c^*$ に加えたものである。測定周波数は、19.78 MHz である。

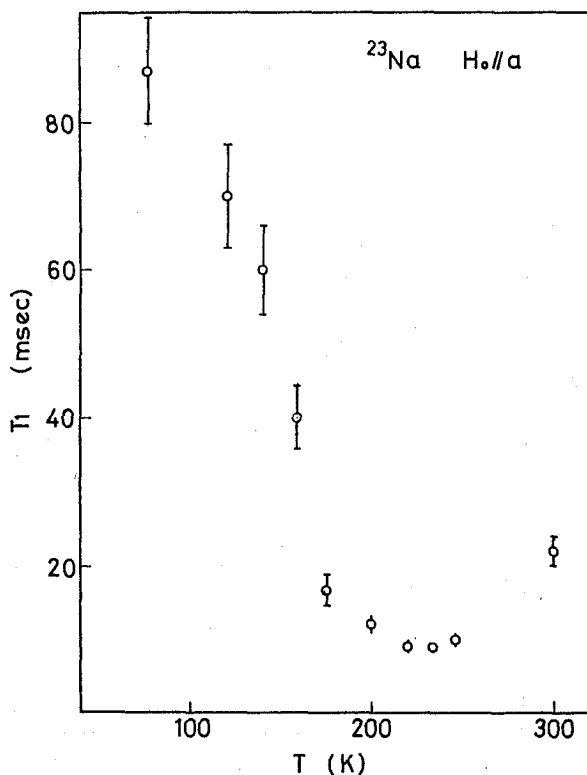


図 28

- ・室温付近では、各軸方向とも 20～30msec 程で ^{51}V の T_1 に比べると一桁以上も長い。
- ・220K 付近まで T_1 は減少をして、そこで各軸方向とも T_1 の極小をつくる。
- ・220K 以下で急激に増加し、77K においては、各軸方向とも室温の数倍の大きさになる。
- ・バナジウムでみられたような 150K 付近の異常はみられなかった。cw-NMR の Na 共鳴線も 150K 付近では異常がなかったことに対応する。

3-2-2 スピン-格子緩和時間の角度依存性

緩和の原因を詳しく検討するため、 H_0 - ac 面内での角度依存性を測定した。結果を図 31, 32, 33 に示す。それぞれ $T = 305\text{K}$, 220K , 77K である。

- ・77K で非常に大きな角度依存性がみられる。
- ・220K では、77K でみられたような角度依存性はほとんど消失しており、むしろ逆の傾向

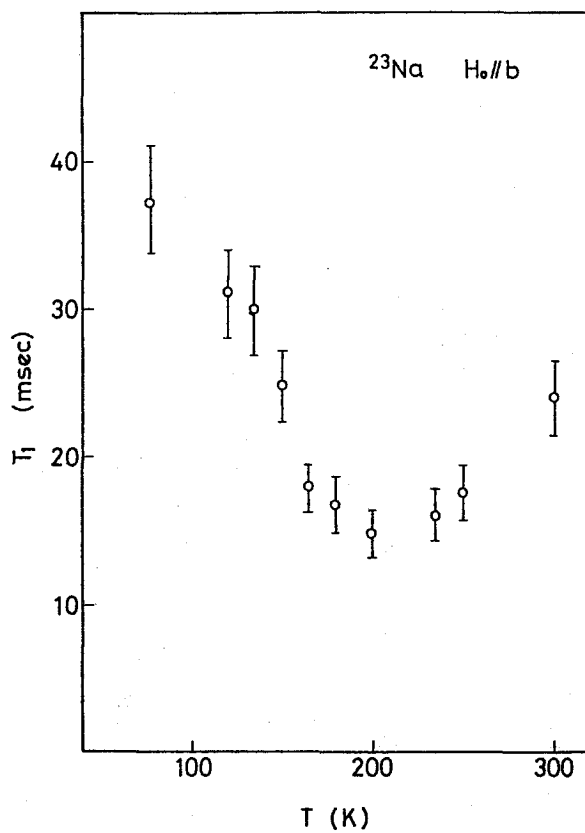


図 29

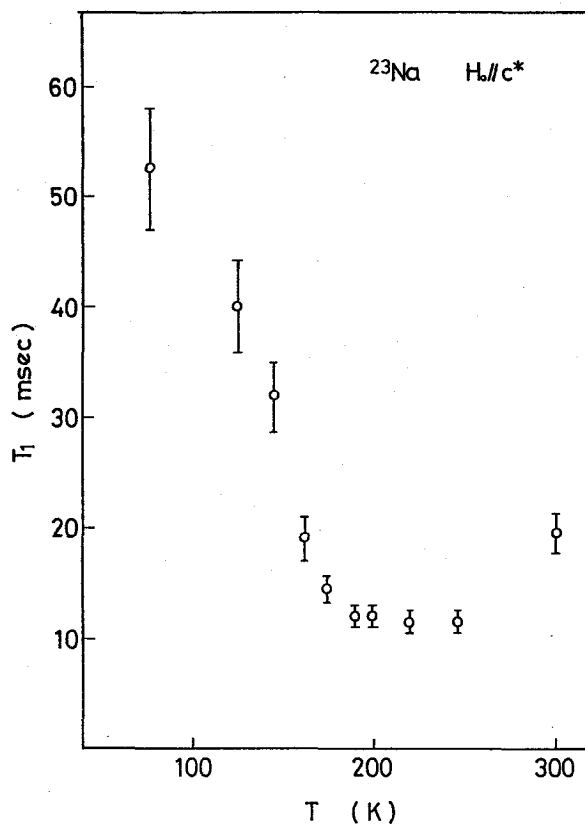


図 30

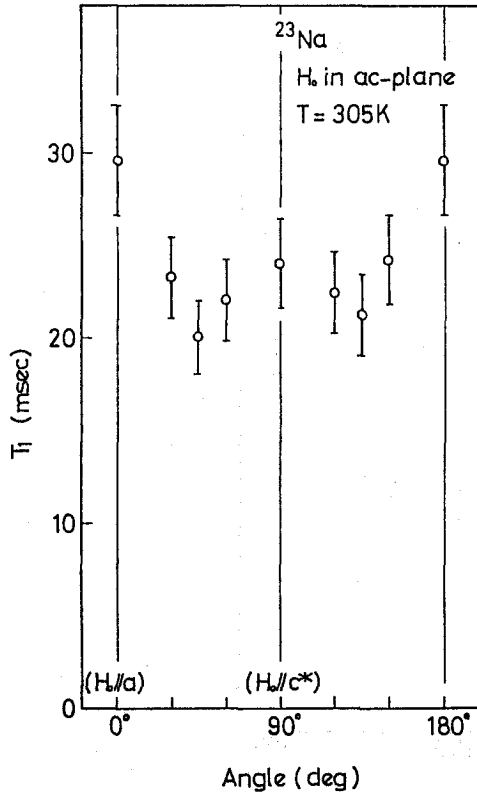


図 31

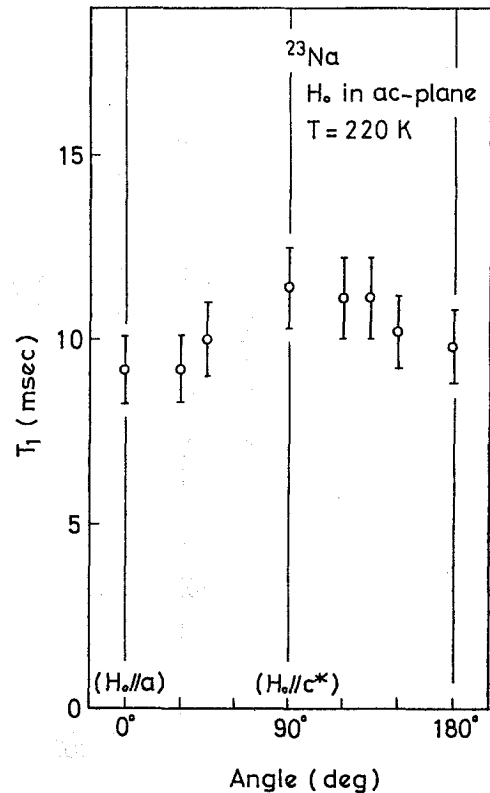


図 32

にみえる。

- ・室温においては、77 Kにおける角度依存性と似た角度依存性があらわれる。

緩和の極小を示す温度域で角度依存性が、大きく変化することが注目される。

3-2-3 スピン-格子緩和時間の周波数依存性

スピン-格子緩和時間の周波数依存性を調べるため、低周波での測定を行なった。周波数は 9.03 MHz である。図 34 に外部磁場 $H_0 // a$ のときの温度依存性、図 35, 36 に角度依存性を示す ($T = 290$ K, 220 K)。

- ・緩和時間の極小は若干低温側にシフトする。
- ・極小を示す温度域での緩和率は、19.78 MHz におけるそれより 2 倍以上大きくなる。
- ・角度依存性は、19.78 MHz におけるそれと大きく異なり、特に 220 K においては、全く逆の傾向を示す。

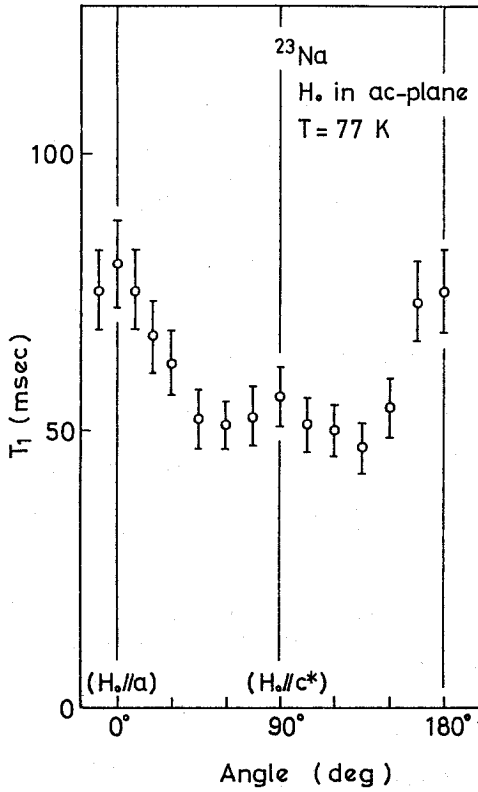


図 33

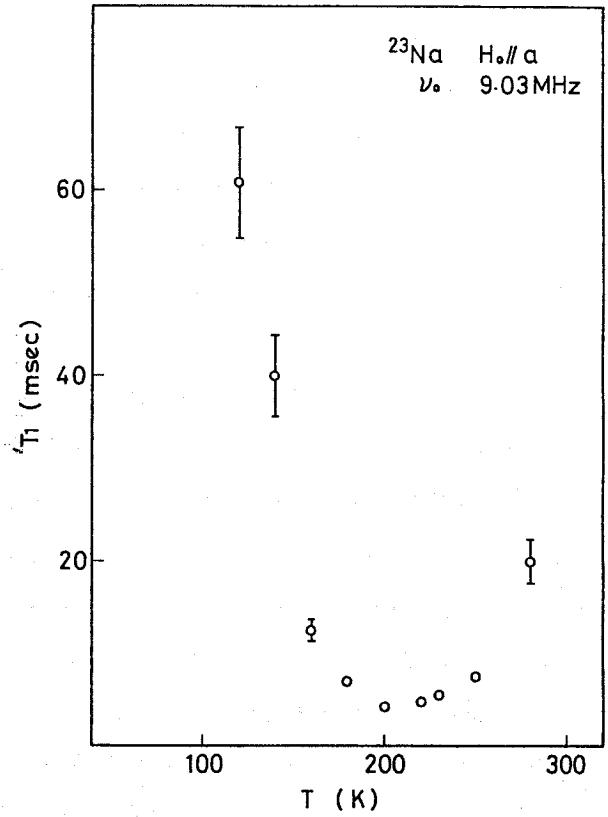


図 34

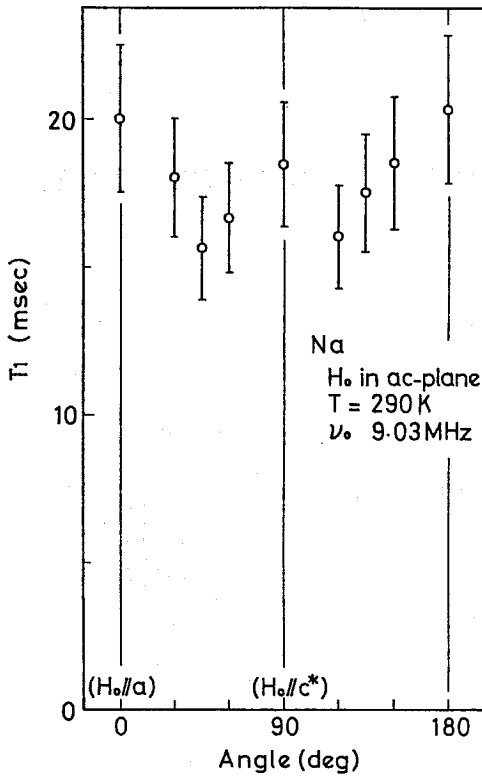


図 35

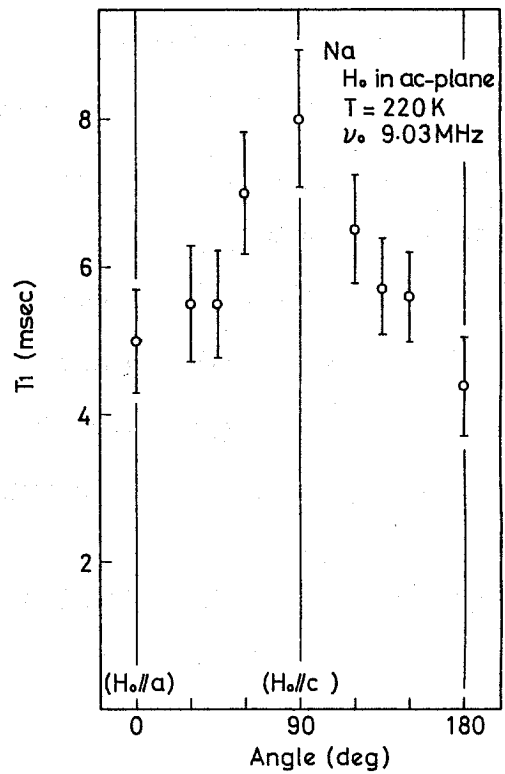


図 36

4. 検 討

4-1 スピン-格子緩和機構の検討

スピン-格子緩和機構には、種々のものが考えられるが、一般的に固体の場合には、金属なら伝導電子と核との相互作用、磁性体ならば、磁気モーメントと核磁気モーメントの相互作用などが主なスピン-格子緩和機構になるだろう。特にイオン結晶などでは、その中に常磁性不純物等を含んでいる場合、スピン-格子緩和は、100%近くその常磁性不純物によるといってもよい。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ では、序論で述べた通り、サイトⅠとⅢのバナジウムイオンが5価と4価の混合原子価状態になっており、それが電荷揺動をおこしていると考えられる。 V^{5+} は電子状態が $3d^0$ で磁気モーメントを持たないが、 V^{4+} は $3d^1$ の電子状態で磁気モーメントを持ち電荷揺動に応じてこのモーメントが作る双極子磁場が大きくゆらいでいることが考えられる。したがって外殻電子を持たないNaの緩和も、サイトⅡのバナジウム

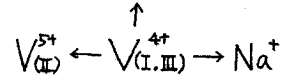


図 37

の緩和もこの双極子磁場のゆらぎによる緩和が主であろう。一般に緩和時間は、この局所磁場のゆらぎの時間、つまり相関時間 τ_c の関数であり、逆に緩和時間からこの相関時間が計算することができる。今の場合、この相関時間が電荷揺動の時間にあたるわけである。

○磁気双極子緩和の一般的理論²³⁾

スピン I と S の双極子相互作用ハミルトニアンは

$$\hbar \mathcal{H}_1 = \sum_q F^{(q)} A^{(q)} \quad (q = 0, \pm 1, \pm 2) \quad (1)$$

と書かれる。ここで、 $F^{(q)}$ は2つのスピンの相対位置に関する関数で、球面調和関数に関連した関数である。即ち、

$$\begin{aligned} F^{(0)} &= 1/r^3 (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ F^{(1)} &= 1/r^3 (\sin \theta \cos \theta) e^{-i\varphi} \\ F^{(2)} &= 1/r^3 (\sin^2 \theta) e^{-2i\varphi} \end{aligned} \quad (2)$$

と表わされる。 r, θ, φ は通常の極座標で図38に示すとおりである。

また $A^{(q)}$ は、スピン変数に作用する演算子で、

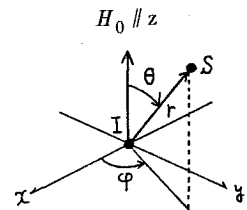


図 38

$$\begin{aligned}
 A^{(0)} &= \alpha \left\{ -\frac{2}{3} I_Z S_Z + \frac{1}{6} (I_+ S_- + I_- S_+) \right\} \\
 A^{(1)} &= \alpha \{ I_Z S_+ + I_+ S_Z \} \\
 A^{(2)} &= \frac{1}{2} \alpha I_+ S_+ \\
 \alpha &= -\frac{2}{3} \gamma_I \gamma_S \hbar
 \end{aligned} \tag{3}$$

である。スピンの運動するにつれて (2) で与えられる $F^{(q)}$ が時間変化する。緩和時間は、スピンの集団 (アンサンブル) の平均的な振舞いに関係した量であるので、スピンの運動の平均的な様子を記述したものが必要である。相関関数 $G^{(q)}(\tau)$ がこの情報を与えてくれる。 $G^{(q)}(\tau)$ は次のように定義される。

$$G^{(q)}(\tau) = \overline{F^{(q)}(t) \cdot F^{(q)*}(t+\tau)} \tag{4}$$

次に $\langle I \rangle$ と $\langle S \rangle$ の運動方程式を導びかなければならない。

ハミルトニアンの主部 $\mathcal{H}_0$ は

$$\mathcal{H}_0 = \omega_I I_Z + \omega_S S_Z \tag{5}$$

で与えられる。我々が注目している系は、核スピンと電子スピンの異種スピン系であるので、それを考慮して次の形の運動方程式を導く。

$$d \langle I_Z \rangle / dt = - \{ a_Z^I - a_0^I \} \tag{6}$$

ここに、 a_Z^I は

$$a_Z^I = \langle \mathcal{A}_Z^I \rangle = \text{tr} \{ \mathcal{A}_Z^I \sigma^* \}$$

σ はこの系における密度行列を表わし、 $\mathcal{A}_Z^I$ は次のように与えられる。

$$\mathcal{A}_Z^I = \frac{1}{2} \sum J^{(q)}(\omega^{(q)}) [A^{(-q)}, [A^{(q)}, Q]] \tag{7}$$

この場合、 Q は I_Z と S_Z である。また $J^{(q)}$ は、スペクトル密度で、(4) 式の相関関数 $G^{(q)}(\tau)$ の Fourier 変換である。

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau$$

(7) の種々の交換子を計算し、2 次の項を省略すると、

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{A}_Z^I \rangle^* &= r_I^2 r_S^2 \hbar^2 [\langle I_Z \rangle S(S+1) \\
 &\quad \times \left\{ \frac{1}{12} J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J^{(1)}(\omega_I) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{3}{4} J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \right\} + \langle S_Z \rangle I(I+1) \\
 &\quad \times \left\{ -\frac{1}{12} J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{4} J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \right\}]
 \end{aligned}$$

となる。さらに I と S を交換し $\langle \mathcal{A}_Z^S \rangle^*$ を計算すれば、(6) の形の方程式

$$d \langle I_Z \rangle / dt = -\frac{1}{T_1^{II}} (\langle I_Z \rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^{IS}} (\langle S_Z \rangle - S_0)$$

が得られる ($d \langle S_Z \rangle / dt$ についても同様の式が得られる)。この場合、 $\langle S_Z \rangle \sim S_0$ であるので第2項は省略でき、最終的に $1/T_1$ は、

$$\begin{aligned}
 1/T_1 &= r_I^2 r_S^2 \hbar^2 S(S+1) \\
 &\quad \times \left\{ \frac{1}{12} J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{4} J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \right\} \quad (8)
 \end{aligned}$$

となる。つまり $J^{(q)}(\omega)$ の形さえわかれば (8) は計算できる。いいかえれば相関関数 $G^{(q)}(\tau)$ がわかればよい。しかしながら、相関時間 τ_c が極端に短い場合は、相関関数の形にかかわらず以下に示す様に各スペクトル密度は近似できる。

τ_c が、 $\tau_c \ll \omega_S^{-1} \ll \omega_I^{-1}$ を満たすとき (“extreme narrowing case”)

$$\begin{aligned}
 J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) &\simeq J^{(0)}(0) = \overline{F^{(0)} F^{(0)*}} \cdot 2\tau_c \\
 J^{(1)}(\omega_I) &\simeq J^{(1)}(0) = \overline{F^{(1)} F^{(1)*}} \cdot 2\tau_c \\
 J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) &\simeq J^{(2)}(0) = \overline{F^{(2)} F^{(2)*}} \cdot 2\tau_c
 \end{aligned} \quad (9)$$

また、 $\omega_S^{-1} \ll \tau_c \ll \omega_I^{-1}$ ならば (“moderate narrowing case” と名づける)

$$\begin{aligned}
 J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) &\simeq 0 \\
 J^{(1)}(\omega_I) &\simeq J^{(1)}(0) = \overline{F^{(1)} F^{(1)*}} \cdot 2\tau_c \\
 J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) &\simeq 0
 \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、実際に 77K での V のスピン格子緩和時間の実験値を用いて τ_c の order estimation を行なってみよう。簡単のため “extreme narrowing case” の場合を用い (τ_c はかなり短

いと思われるのでこの近似は悪くない), 角度依存性を省略すると (8) 式は

$$T_1^{-1} = \frac{2r_I^2 r_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{r^6} \tau_c$$

と書ける。 $T_1(77K) = 12 \text{ msec}$, 最近接 V(I) に関して計算すると, $\tau_c \sim 5 \times 10^{-11} \text{ sec}$ となる。これは EPR 実験 (序論参照) と比較して悪くない値である。よって $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ における V, Na の緩和は双極子緩和が主であると考えてよいだろう。

4-2 実験との比較 (電荷揺動時間)

4-2-1 77K における $T_1(\text{Na})$ の異方性

4 価の V イオンになりうるバナジウムは, サイト I と III のバナジウムであるので, T_1 への寄与はこの 2 つがあるだろう。即ち,

$$1/T_1 = 1/T_1(\text{I}) + 1/T_1(\text{III}) \quad (11)$$

となる。

また, 電子スピンによる双極子磁場はかなり大きい (数百 G) ので相関時間 τ_c は相当短くなり “narrowing” の条件を満たしていると思われる。そこで我々は実験値との fitting のため, (2), (8), (9), (10) 式を用いて次の 2 つの式を用意した。

$\omega_S^{-1} \gg \tau_c$ の時

$$1/T_1 = r_I^2 r_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{r^6} \left\{ \frac{5}{3} - \cos^2 \theta \right\} \cdot \tau_c \quad (12)$$

$\omega_S^{-1} \ll \tau_c \ll \omega_I^{-1}$ の時

$$1/T_1 = r_I^2 r_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{r^6} \left\{ 3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right\} \tau_c \quad (13)$$

上式と結晶構造データを用いて, 77K における Na 核 ac 面内の角度依存性の実験結果 (図 33) に trial and error 法によって fitting を行なった。fitting パラメータは以下のとおりである。

P_1, P_3 : サイト I と III における電子の存在確率

($x = 0.33$ なので $P_1 + P_3 = 0.5$)

τ_{c1}, τ_{c3} : サイト I と III における相関時間

実験結果との最良 fitting を図 39 に示す (実線と点線は結晶が c^* 軸に関して 180° 回転する任意性を持っているためである)。このときのパラメータは, $P_1 \tau_{c1} = 7.7 \times 10^{-13} (\text{sec})$, $P_3 \tau_{c3} = 6.7 \times 10^{-13} (\text{sec})$ であり, サイト I に関しては “extreme narrowing case” を,

サイトⅢに関しては, “moderate narrowing case” をそれぞれあてはめた。これは, 77K における EPR 実験 (1-3-2 参照) での線巾や g -値の解析から, $P_1 \gg P_3$ であることが示されていることを考慮した為である。この fitting が self consistent であることを以下に示そう。

まず, ω_I , ω_S は, 観測周波数 (19.78 MHz) で, $\omega_I = 8.05 \times 10^{-6} (\text{sec} \cdot \text{rad}^{-1})$, $\omega_S = 3.22 \times 10^{-12} (\text{sec}^{-1} \cdot \text{rad})$ である。

$P_3/P_1 = 0.1$ とおくと

$$\tau_{e1} \sim 1.5 \times 10^{-12} (\text{sec})$$

$$\tau_{e3} \sim 1.3 \times 10^{-11} (\text{sec})$$

$P_3/P_1 = 0.01$ ならば

$$\tau_{e1} \sim 1.5 \times 10^{-12} (\text{sec})$$

$$\tau_{e3} \sim 1.3 \times 10^{-10} (\text{sec})$$

であり, それぞれ “extreme narrowing”, “moderate narrowing” の条件をほぼ満足している。

〇 電荷揺動時間

以上のように P_1 , P_3 , τ_{e1} , τ_{e3} の正確な値を求めることはできないが, $P_3 \ll P_1$ という条件で τ_{e1} が約 10^{-12} sec という値になる。

この値は, EPR (序論参照) 実験で得られた 10^{-11} sec という値よりも 1 桁ほど小さい。これは, “pairing model” によって説明がつく, つまり序論 18-a 図に示されるような 2 つの状態は, 電子スピンの量子的な状態の差がなく (resonating valence bond; Anderson²⁴⁾) EPR 線巾に効いてくるのはこの pair がこわれる時や, lone-pair の時だけで, NMR 緩和時間に効くのは, 図 18-a の 2 つの状態の交替時間である。

したがって, サイトⅠのバナジウムにおける実際の電荷揺動は, 電子による pair が約 10^{-12} sec に 1 回ほどその pair がこわれる。というようなものであろう。

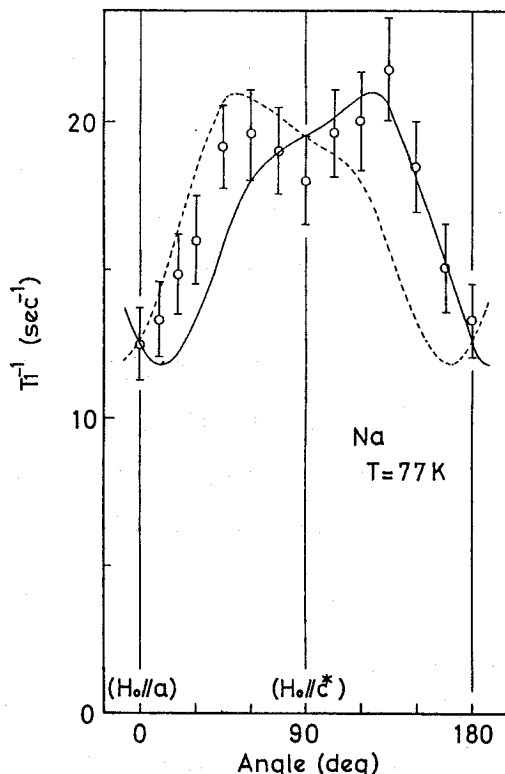


図 39

4-2-2 バナジウムの緩和時間

上記で得られた電荷揺動時間と、(12)(13)式を用いV(II)の緩和時間を計算してみたが、77Kにおいて T_1 の計算値は実験よりも2倍程大きいものであり、必ずしもあっているとはいえない。この原因は、今のところまだよくわかっていないが、このことと伴に150Kにおける異常(構造相転移に関係あると思われる)など、バナジウムの緩和に関しては、まだよくわかっていない点が多い。

4-3 ナトリウム原子の運動

4-3-1 運動の証拠

前節で、双極子相互作用による緩和で77KにおけるNaの異方性をよく説明できることがわかった。そこで我々は、同じ概念を用いてNaの緩和時間の温度依存性を導くことを試みたが、self consistentに計算することは不可能であった。220Kの緩和率(T_1^{-1})のピークにおいて $T_1^{-1}(H_0 \parallel a) > T_1^{-1}(H_0 \parallel c^*)$ となることは、双極子緩和ではおこりえない。従って、双極子相互作用以外の緩和機構を考えなければならない。

一般的に、スピン格子緩和率(T_1^{-1})にピーク(図42)を持ち、周波数依存性(図43)を持つのは、緩和をひきおこす局所場のゆらぎの時間、即ち相関時間 τ_c が共鳴周波数 ω_0 の逆数程度の時間に等しいとき($\omega_0 \tau_c \sim 1$)である。たとえば T_1^{-1} はスペクトル密度 $J(\omega)$ に比例す

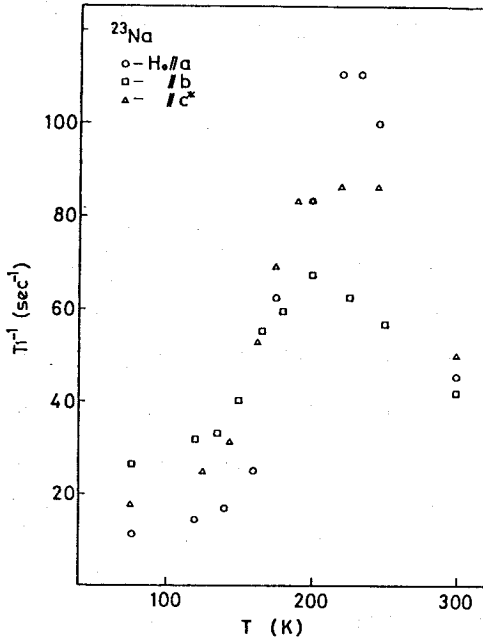


図 42

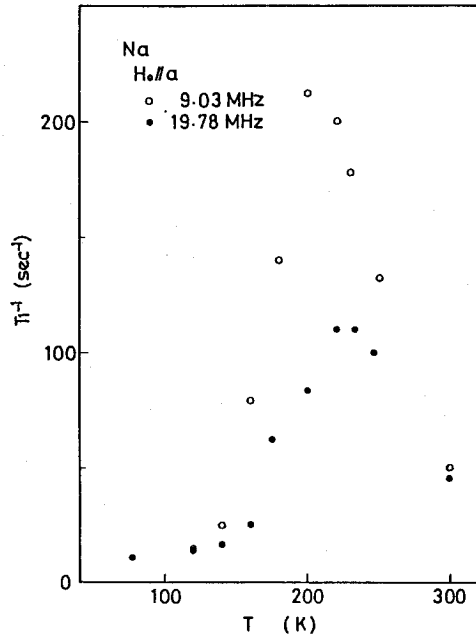


図 43

るが、相関関数を単純指数関数 $e^{-\tau/|\tau_0|}$ としたとき $J(\omega)$ は $\omega\tau_0 = 1$ でピークを持つ(図44)。

我々が測定を行なったときの周波数は、19.78 MHz であるので、 ω_0 は $1.243 \times 10^8 (\text{sec}^{-1} \cdot \text{rad})$ である。したがって τ_0 は 220K において、約 $8.05 \times 10^{-9} (\text{sec})$ 程であろう。

もしこの比較的ゆっくりした運動が電子の運動であるならば、緩和率の絶対値が低温におけるその 10^3 倍程の大きさになってしまい、考えられない。バナジウム原子や酸素原子の運動ならば、バナジウムの緩和に大きな影響を与えるはずであるが、そのようなことはなくこれも考えられない。したがって、Na 原子の運動しか考えられなく、それによる緩和が高温域であらわれてくるのであろう。

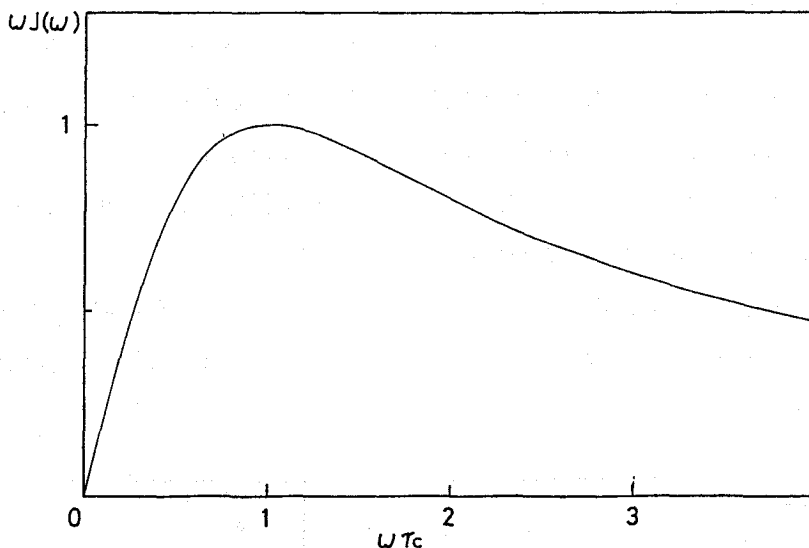


図 44

4-3-2 運動の解析

ナトリウムイオンなどの運動はめずらしいことではなく、 Na^+ in $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの超イオン導電体 (Super ionic conductor) 乾電池ではおなじみのことである。

さて、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 中の Na^+ の運動であるが、まず緩和の直接の原因である局所場を考えなければならない。核スピンによる双極子相互作用では、小さすぎて実験値を説明することは不可能である。考えられるのは電場勾配の揺動である。Na 核はスピンの $3/2$ で、核四重極モーメントを持っているので、Na 核の位置における電場勾配と核四重極モーメントの相互作用によって緩和がおこると考えられる。

当初、我々は、Na の運動が ac 面内にある 2 つのサイト (図 1 結晶構造参照) 間のホッピングを考えた。つまり電場勾配の揺動は、上下の Na^+ の配置の違いから生ずるという考えのもと

に解析を試みた(図40)。しかし、このような運動では $T_1^{-1}(H_0 \parallel a) > T_1^{-1}(H_0 \parallel c^*) > T_1^{-1}(H_0 \parallel b)$ となるような解は得られなかった。以下にこの解析の概略を示す。

まず、飛び移ると考えられる2つのサイトは結晶学的に等価なサイトであるので、となりのサイトに飛び移ったとき、唯一変化するのは、上下のナトリウムとの位置関係だけである。相互作用を最近接の上下の Na^+ イオンのみとしたとき、図40に示した位置関係とその対称のもの計8つの位置関係がある。ナトリウムイオンをpoint chargeと仮定し(Na^+ に関しては悪い仮定ではない)、それぞれの位置関係での中央のNaサイトにおける電場勾配を計算する。他方8つの位置の配位確率を計算し、

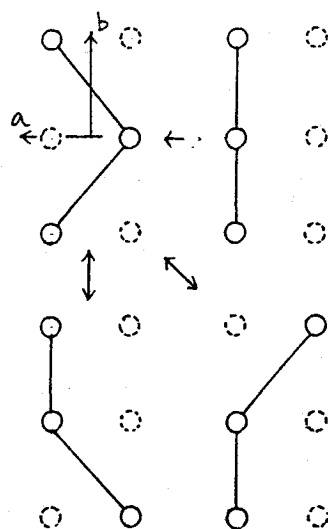


図40

この2つから相関関数を計算し、スピン-格子緩和時間の角度依存性等を算出した。しかしながら先にも述べた通り $T_1^{-1}(H_0 \parallel a) > T_1^{-1}(H_0 \parallel c^*) > T_1^{-1}(H_0 \parallel b)$ とはならなかった。これは、二つのサイトがほぼ ab 面にあるため電場勾配の c^* 軸方向の成分が小さいためであると思われる。つまり、 $T_1^{-1}(H_0 \parallel a) > T_1^{-1}(H_0 \parallel c^*) > T_1^{-1}(H_0 \parallel b)$ となるためには、別の運動を考えなくてはならない。

β 相パナジウム・ブロンズには、序論図4に示したように、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 中のNaイオンが配位する M_1 サイトのほかに M_2 , M_3 , M_4 サイトがある。Na原子は M_1 サイトから他のサイトへ飛び移っている可能性が大きい。

一般に、酸化物イオン結晶のような場合、電場勾配の大きさを厳密に計算することは、酸素イオンが異方的な歪みを持つP軌道を有する、あるいはcovalency効果等のため不可能に近い。そこで我々は、実験値の傾向を説明できるあるひとつの揺動電場勾配を仮定し、それから運動の様子を推定することを試みた。まず電場勾配と電気四重極相互作用によるスピン-格子緩和の一般理論を示す。

○ 電気四重極緩和の一般理論²³⁾

外部磁場 H のもとで、四重極モーメントをもつ核スピンのハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \quad (1)$$

と書ける。ここに

$$\mathcal{M}_Z = -\gamma \hbar \mathbf{H} \mathbf{I} \quad (\text{Zeeman エネルギー})$$

$$\mathcal{M}_Q = \mathbf{I} \cdot \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{I} \quad (2)$$

である。

$\mathcal{M}_Q$ は、非摂動ハミルトニアンと摂動ハミルトニアンで書くことができる。即ち、

$$\mathcal{M}_Q = \mathcal{M}_Q^0 + \mathcal{M}_Q^1 \quad (3)$$

$\mathcal{M}_Q^0$ も $\mathcal{M}_Q^1$ も (2) と同一の形であり、スピン-格子緩和に効く項は、摂動ハミルトニアンである。つまり、いいかえれば、核スピンと電場勾配の結合は、時間に不変な電場勾配（結晶構造によって決まる）と揺動する電場勾配（格子振動、イオンの運動など）によるものの二つの成分であらわすことができ、スピン格子緩和に効いてくるのは後者の方なのである。

さて (2) と同一の形を持つ摂動ハミルトニアン $\mathcal{M}_Q^1$ は、次のように書き換えられる。

$$\mathcal{M}^1 = \sum_m F^{(m)}(\Omega) A^{(m)}(\mathbf{I}) \quad (4)$$

ここで $F^{(m)}(\Omega)$ は格子の関数であり、 $A^{(m)}$ は、スピン演算子である。 Ω は結晶の向きを決めるオイラー角で、 $A^{(m)}$ は

$$\begin{aligned} A^{(0)}(\mathbf{I}) &= 3I_z^2 - I(I+1) \\ A^{(\pm 1)}(\mathbf{I}) &= \frac{1}{2} \sqrt{6} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \\ A^{(\pm 2)}(\mathbf{I}) &= \frac{1}{2} \sqrt{6} I_{\pm}^2 \end{aligned} \quad (5)$$

である。以降は前節の磁気双極子緩和と同様なプロセスと、系がスピン温度によって記述できる (T_2 が T_1 に比べて極めて短い) 場合、

T_1 は

$$T_1^{-1} = |F^{(1)}(\Omega)|^2 \tilde{\mathcal{J}}(\omega) + 4 |F^{(2)}(\Omega)|^2 \tilde{\mathcal{J}}(2\omega) \quad (6)$$

と書ける。ここで $\tilde{\mathcal{J}}(\omega)$ は規格化した相関関数

$$\tilde{G}(\tau) = \frac{F^{(m)}(t) F^{(m)*}(t+\tau)^2}{|F^{(m)}(t)|^2}$$

のフーリエ変換である。

以上で T_1 を求める表式が得られた。そこで (6) 式を用い実験値を説明できる揺動電場勾配を計算してみよう。

電場勾配はテンソル量であるので、その主軸に対応した座標系では、

$$\begin{pmatrix} \frac{-1+\eta}{2}, & 0, & 0 \\ 0, & \frac{-1-\eta}{2}, & 0 \\ 0, & 0, & 1 \end{pmatrix} \times \nu_Q \quad (7)$$

と書ける。 η は異方性パラメータ、 ν_Q は四重極結合定数である。この電場勾配テンソルを V としよう。 V を結晶軸に対応した座標系に変換しなければならない。座標変数は、通常の Euler 角 (θ, φ, ϕ) を用いて行なうと、

$$V_{\text{cry}} = A^{-1} \cdot V \cdot A \quad (8)$$

$$A \text{ は, } A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$a_{11} = \cos\phi \cos\varphi \cos\theta - \sin\phi \sin\varphi$$

$$a_{12} = \cos\phi \sin\varphi \cos\theta + \sin\phi \cos\varphi$$

$$a_{13} = -\cos\phi \sin\theta$$

$$a_{21} = -\sin\phi \cos\varphi \cos\theta - \cos\phi \sin\varphi$$

$$a_{22} = -\sin\phi \sin\varphi \cos\theta + \cos\phi \cos\varphi$$

$$a_{23} = \sin\phi \sin\theta$$

$$a_{31} = \cos\varphi \sin\theta$$

$$a_{32} = \sin\varphi \sin\theta$$

$$a_{33} = \cos\theta$$

である。

外部磁場 H のもとで、四重極モーメントをもつ核スピンのハミルトニアン (1) は

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

とあらわされるため、(8) で得られた V_{cry} をさらに磁場方向を主軸とする座標系に変換しなければならない。即ち、

$$V_H = B^{-1} V_{\text{cry}} B$$

となる。 $\mathbf{B}$ は

$$H_0 \parallel b \text{ ならば } \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

H_0 ac 面内ならば, H_0 の方向を a 軸から θ 度として

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & -\cos\theta & \sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

である。(2) と (3) より

$$\mathbf{V}_H = (\mathbf{AB})^{-1} \mathbf{V} (\mathbf{AB}) \quad (9)$$

となる。さらに (3) の形にするため, テンソル演算子を導入し, 次の計算を実行する。

$\mathcal{H}_Q^1$ を四重極ハミルトニアンとして,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q^1 &= \mathbf{I} \cdot \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{I} \\ &= (I_+, I_-, I_Z) \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{i}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{i}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &\quad \times \mathbf{V}_H \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{i}{2} & \frac{i}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_+ \\ I_- \\ I_Z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10)$$

これで (2) と同一形式のハミルトニアンが得られる。

(6) 式中の $\tilde{\mathcal{F}}(\omega)$ は, Na イオンの運動を全くランダムと仮定し,

$$\tilde{G}(\tau) = e^{-|\tau|/\tau_c}$$

とおくと

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}$$

となる。また同じく (6) 式中の $F^{(1)}$ と $F^{(2)}$ は、(5) 式からわかるとおり、(10) 式中の $(I_+ I_Z + I_Z I_+)$ の係数、 I_+^2 の係数にそれぞれ対応する。

したがって、 $F^{(1)}$ 、 $F^{(2)}$ を表わすパラメータは (1) 式中の η と (2) 式中の (θ, φ, ϕ) である。

ここで Na の運動に対して次の様な仮定をする。

○ Na 原子は ac 面内でのみ動く。

もし面間を動くのであれば、Na 原子は大きな自由度を与えられるわけで、 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は超イオン導電体的な物質となる。このような実験事実は未だなく、上のような仮定は十分妥当性を持つものと思われる。

このような仮定では、結晶の対称性より、変動電場勾配の主軸 (X, Y, Z) の 1 つは必ず結晶の b 軸と同一になる。結晶 a, b, c^* 軸をそれぞれ y, z, x 軸にとると図 41 に示すとおり 3 つの場合が考えられる。

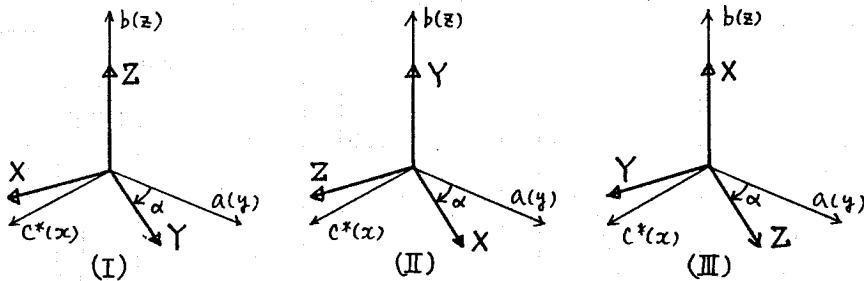


図 41

これにより、 A における (θ, φ, ϕ) は

$$(I) \quad (0, 0, -\alpha)$$

$$(II) \quad \left(\frac{\pi}{2}, -\alpha, \frac{\pi}{2} \right)$$

$$(III) \quad \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} - \alpha, \pi \right)$$

となる。この三つの場合について (5) 式をそれぞれ計算した結果、 $T_1^{-1}(H_0 \parallel a) > T_1^{-1}(H_0 \parallel c^*) > T_1^{-1}(H_0 \parallel b)$ であるよう解は $\alpha = \frac{\pi}{2}$ としたときの (I) の場合で、結果は、

$$ac \text{ 面内 } T_1^{-1} = \left\{ \frac{\eta^2}{4} (1-X) X \tilde{\mathcal{F}}(\omega) + \frac{1}{4} \left(\frac{3+\eta}{2} - \eta X \right)^2 \tilde{\mathcal{F}}(2\omega) \right\} \nu_Q^2$$

$$H_0 \parallel b \quad T_1^{-1} = \left\{ \frac{\eta^2}{4} \tilde{\mathcal{F}}(2\omega) \right\} \nu_Q^2$$

$$X = \cos^2 \left(\theta - \frac{\pi}{2} \right) \quad (7)$$

である。各軸では次のようになる。

$$T_1^{-1}(H_0 \parallel a) = \frac{1}{4} \left(\frac{3+\eta}{2} \right)^2 \tilde{\mathcal{F}}(2\omega) \nu_Q^2$$

$$T_1^{-1}(H_0 \parallel c^*) = \frac{1}{4} \left(\frac{3-\eta}{2} \right)^2 \tilde{\mathcal{F}}(2\omega) \nu_Q^2$$

$$T_1^{-1}(H_0 \parallel b) = \frac{1}{4} \eta^2 \tilde{\mathcal{F}}(2\omega) \nu_Q^2$$

η が $0 < \eta < 1$ ならば $T_1^{-1}(H_0 \parallel a) > T_1^{-1}(H_0 \parallel c^*) > T_1^{-1}(H_0 \parallel b)$ は満足されている。しかしながら、 η をどのように選んでも実験で得られた $T_1^{-1}(a) : T_1^{-1}(c^*) : T_1^{-1}(b)$ の値にはならない。これは変動電場勾配を 1 つに近似したためと思われる。図 45 に $\eta = 0.5$ と

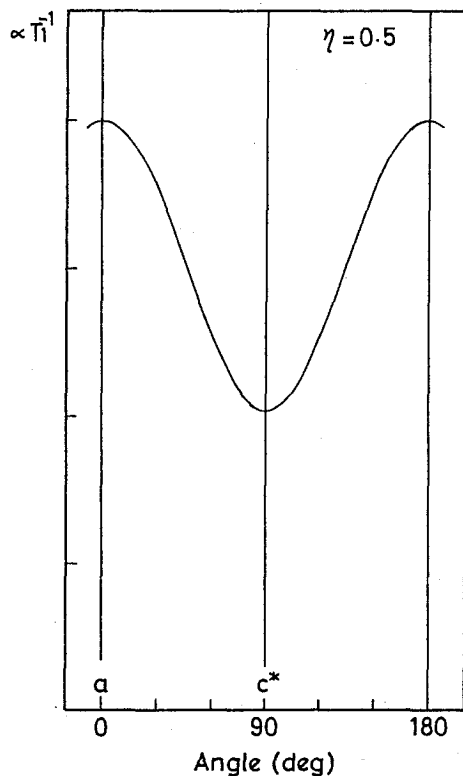


図 45

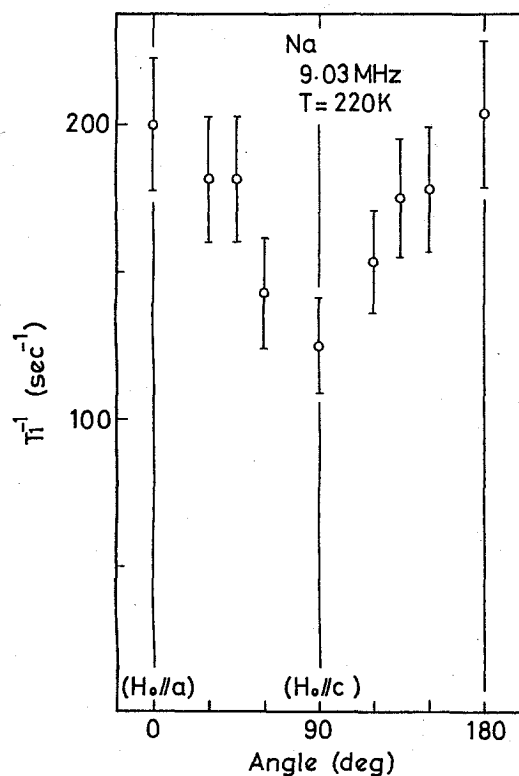


図 46

した時の (7) のプロットを示す。図 46 には、9.03 MHz における 220 K の T_1^{-1} の角度依存性を示しておく。

次に温度依存性であるが、(7) 式を用い実験から得られた T_1^{-1} から相関時間を逆算し、 $\ln \tau_c - 1/T$ プロットをすると図 47 に示すようにほぼ直線にのる ($H_0 \parallel a$ をプロットした)。

このことより、Na の運動は

$$\tau_c^{-1} = \nu_0 e^{-\frac{A}{T}}$$

$$A \sim 1550 \text{ K}$$

$$\nu_0 \sim 1.4 \times 10^{11} (\text{sec}^{-1})$$

であらわされる Activation type の運動であることがわかる。また図 48 に $J(2\omega)$ (各軸の T_1^{-1} に対応) の温度変化の計算値を示す。

Na 原子が実際に結晶内のどこへ飛び移るかは、先の述べた通り、電場勾配の計算が非常に困難であるため、断定的なことはいえないが、もっとも可能性が大きいのは、 M_1 サイトから M_2

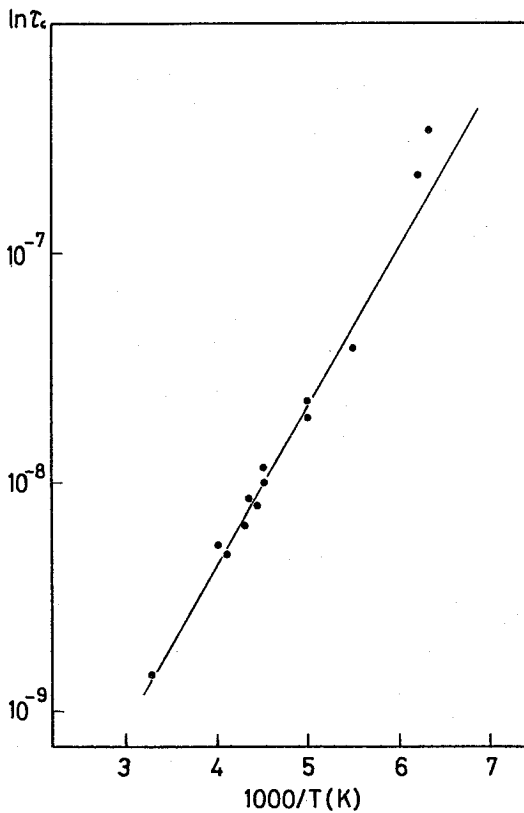


図 47

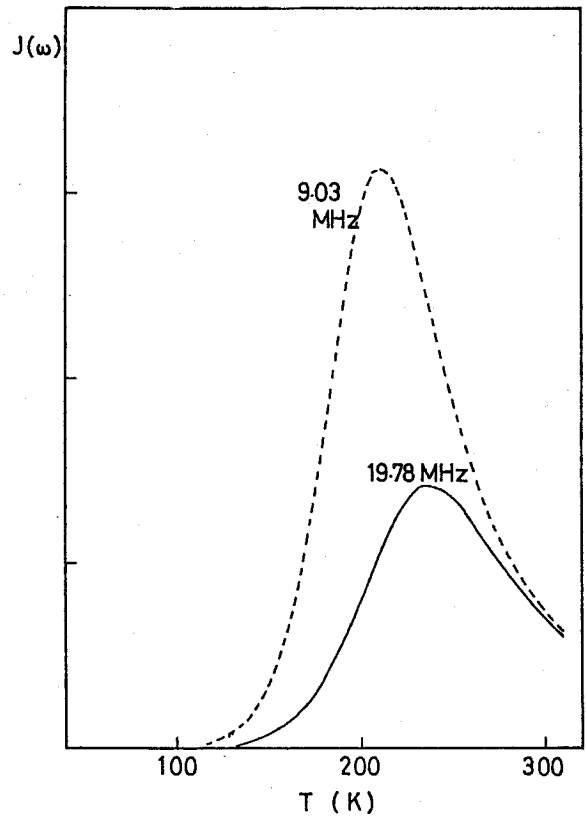


図 48

サイト(図4参照)であろう。 M_1 サイトにおける電場勾配は, cw-NMR の測定により主軸 Z 軸が b 軸, X 軸が a 軸であることがわかっている。また M_2 サイトは結晶の対称性から判断すると, 主軸はやはり b 軸とほぼ c^* 軸, a 軸になる可能性が大きく, 電場勾配の変動成分も, その主軸をとる可能性が大である。したがって先に述べた我々の解析から, Na 原子の運動は, M_1 サイトと M_2 サイト間のホッピングである可能性が大きい。

5. 結 論

以上の研究の結果, 明らかになったこと, 今後の問題点等を以下に列記する。

1. β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 中のサイト I のバナジウムにおける電荷揺動時間は, 約 10^{-12} sec である。これは 1-3-2 で述べた EPR 実験で導き出された “depairing time” 約 10^{-11} sec よりひと桁ほど小さな値である。このことは, 電子の “pair” が壊れる前に動く, いいかえれば, pair がサイト I のバナジウムチェーンに沿って運動するという有力な証拠であると思われる。
2. Na イオンは, 活性化タイプの運動をしており, 活性化エネルギーは, 約 0.13 eV である。
3. サイト II のバナジウムのスピン-格子緩和時間には, 構造相転移の影響がみられる。

1 に関しては, この物質の擬一次元伝導のメカニズムに対するひとつの解答になるであろう。しかしながら, Takahashi らのいう通り pair に伴った格子の distortion が生じているかどうかは, 今のところ厳密には議論はできない。最近, Kagoshima らが X 線の散漫散乱の実験によって β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ が, 低温において b 軸方向に格子の 2 枚周期の歪みを持つことを観測している。この 2 枚周期の原因がバナジウムの変位によるものであれば上記の “pairing distortion” をおこしていることを示す証拠になると思われるが, Na の低温における運動凍結後の ordering による可能性も大きく現在のところはっきりしたことはいえず, 今後の研究にまたなければならない。

3 に関しては, 構造相転移そのものが, まだよくわかっていないため, はっきりとしたことはいえないが, より詳しい実験・検討により, 構造相転移についてのひとつの手掛りになると思われる。

参 考 文 献

- 1) A. D. Wadsley; *Acta. Cryst.* **8** (1955) 695.
- 2) R. H. Wallis, N. Sol and A. Zylbersztejn; *Solid State Commun.* **23** (1977) 539.
- 3) H. Kobayashi; *Bull. Chem. Soc. Japan* **52** (1979) 1315.
- 4) J. Galy, J. Darriet, A. Casalot and J. B. Goodenough; *J. Solid State Chem.* **1** (1970) 339.
- 5) W. J. Gunning and A. J. Heeger, R. H. Wallis, N. Sol and A. Zylbersztejn; *Solid State Commun.* **26** (1978) 155.
- 6) M. J. Rice and J. Bernasconi; *J. Phys.* **F3** (1973) 55.
- 7) A. N. Bloch, R. B. Weisman and C. M. Varma; *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 753.
- 8) V. Ampergaokar, B. I. Halperin and J. S. Langer; *Phys. Rev.* **B4** (1971) 174.
- 9) D. Kaplan and A. Zylbersztejn; *J'de Physique* **37** (1976) L-123.
- 10) C. S. Jacobsen, D. B. Tanner, A. F. Garito and A. J. Heeger; *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 1559.
- 11) S. K. Khanna, E. Ehrenfreund, A. F. Garito and A. J. Heeger; *Phys. Rev.* **B10** (1974) 2205.
- 12) D. Jerome, H. Perlstein and M. J. Sienko; *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 174.
- 13) 丸山和之; 筑波大学理工学研究科修士論文, 昭和54年度.
- 14) K. Maruyama and H. Nagasawa; *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** (1980) 2159.
- 15) H. Nagasawa, T. Takahashi, K. Maruyama and T. Erata; *Proc of the 15th International Conference on the Physics of Semiconductors, Kyoto 1980*, p. 873 [Suppl. A of *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** (1980)].
- 16) J. B. Goodenough; *J. Solid State Chem.* **1** (1970) 349.
- 17) T. Takahashi and H. Nagasawa; to be published.
- 18) A. Friederich, D. Kaplan, N. Sol and P. H. Wallis; *J'de Physique* **39** (1978) L-343.
- 19) A. Friederich, D. Kaplan and N. Sol; *Solid State Commun.* **27** (1978) 633.
- 20) M. S. Conradi; *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1977) 359.
- 21) M. L. Buess and G. L. Petersen; *Rev. Sci. Instrum.* **49** (1978) 1151.
- 22) E. Fukushima and S. B. W. Roeder; *J. Mag. Reson.* **33** (1979) 199.
- 23) A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961), p. 264.
- 24) P. W. Anderson; *Mat. Res. Bull.* **8** (1973) 153.

謝 辞

本修士論文を提出するに当たり，本研究における基本テーマ，実験，討論のすべてにわたって常に有益かつ温かい助言，御指導をいただいた長沢博先生に深く感謝いたします。また実験の実際面及び議論において，詳細なる助言をいただいた高橋利宏先生に感謝いたします。

さらに，基礎的議論や実験装置設計製作等にあって助言をいただいた土井秀之先生，村山茂幸氏と，最良の先達であった丸山和之氏に感謝いたします。