

【4】磁気共鳴による物性研究 (大久保宜昭)

(1) Cu_2O におけるラマン過程

Cu_2O の結合をイオン性と結論した報告は多く、酸化物超伝導の電子状態の理論においてもしばしば、出発点として Cu_2O の結合は純粋なイオン性に見なされる。しかし、この結論を導く際に使われた圧縮率の値に誤りがあることが最近指摘された。 Cu_2O の NQR は多くの研究者によってなされてきたが、緩和についての詳しい研究はなかった。そこで高純度の試料を使って詳しい温度依存性を調べた。その結果を図 1.1 に示す。黒丸は Armstrong 等の得た結果で、彼らは緩和を anharmonic ラマン過程 (aR) によると考え、イオン性に基づく点電荷モデルを使って緩和率 T_1^{-1} を計算した。しかし低温では磁性不純物の影響を受けている。一方我々の結果 (白丸) は低温まで intrinsic な振る舞いを示す。曲線はこの温度依存性について、共有性に基づく 1 次のラマン過程 (1R) の理論を適用した結果であるが、高温でラマン過程からの外れが顕著になることが明らかになった。格子の異常は以前からも指摘されているが、高压で Mott 転移と思われる変化が見出されているので、ラマン過程からの外れも格子の不安定性に関係していると思われる。そのため単純にラマン過程の理論を当てはめると、デバイ温度としては熱力学的測定から得られた値よりもかなり低い 123K という値が得られる。共有性の大きさに対する目安として、緩和からは λ が、共鳴周波数からは f が得られるが、表 1.1 に示すように、Cu 原子の電子配置によらず、両者が大きく異なることも同様に説明される。緩和率の大きさはデバイ温度に強く依存するので計算の絶対値を実験値と直接比較することは適当ではないが、これらのパラメータに同じ値を使っても表 1.2 のように、共有性モデルによる 1R からは点電荷モデルによる aR よりも 2 桁大きな緩和率が得られ、緩和には共有性が重要な働きをしていることが示された。(論文 1)

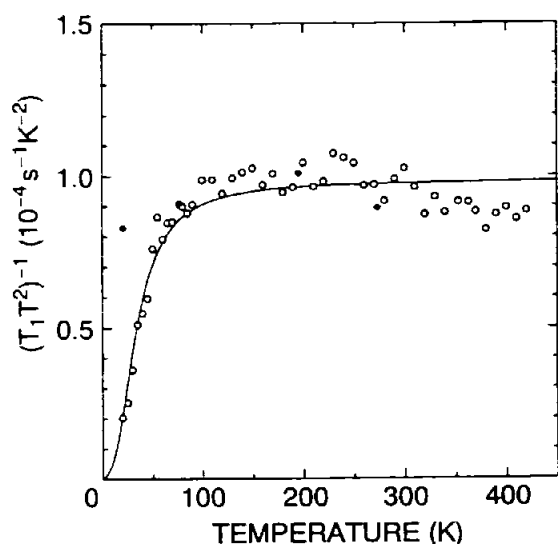


図 1.1

表 1.1
Two measures of covalency, λ and f .

electron configuration	λ	f
$3d^9 4s$	0.021	0.24
$3d^9 4p$	0.037	0.43

表 1.2

T_1^{-1} (in s^{-1}) calculated based on covalency and ionic point-charge models at 260 K.

covalency model	point-charge model		measured
1R	1R	aR	
476	0.051	10	6.55, 7.14

(2) NaNO_2 における γ 線照射の核磁気緩和への効果

NMRの緩和機構として磁気双極子相互作用と電気四重極相互作用によるものがあるが、任意のスピンの対して rate equation はかなり複雑になるので、実験結果の解析は普通一方の緩和機構のみを仮定して行われる。しかしスピンが $3/2$ の場合代数的に解けることが分かった。レベル m の population p_m の熱平衡値からのずれを Δp_m としたとき $u_m = \Delta p_m - \Delta p_{m-1}$ の従う微分方程式は、図1の磁氣的遷移確率 W と四重極遷移確率 W_1, W_2 を使って、次のように書ける。

$$du/dt = A \cdot u, \quad A = \begin{pmatrix} -(2W_1 + W_2 + 6W) & 4W & W_2 \\ W_1 - W_2 + 3W & -(2W_2 + 8W) & W_1 - W_2 + 3W \\ W_2 & 4W & -(2W_1 + W_2 + 6W) \end{pmatrix}$$

解は3つの指数関数の和となるが、解析の便宜上、緩和関数 $R_m(t) = 1 - [p_m(t) - p_{m-1}(t)] / [p_m(\infty) - p_{m-1}(\infty)]$ が $1/e$ になるまでの時間を T_1 と定義すると、サテライト遷移の T_1 (T_{1s}) の、中心遷移の T_1 (T_{1c}) に対する比は図2.1のように $4W/W_1$ の関数となり、支配的な緩和機構が電氣的なものから磁氣的なものに変わることにつれてサテライトの T_1 の方が大きくなる。

NaNO_2 の ^{23}Na -NMR 緩和において、室温では四重極緩和が支配的であるが、 γ 線を照射すると常磁性欠陥が生ずるので、二つの緩和機構の相対的寄与が変わることが期待される。そこで γ 線照射による緩和の変化を調べ上述の理論を使って解析を行った。実験結果の一例として100h照射の場合、 $R(t)$ は図2.2のように照射前の丸印から照射後の三角印に変わる。常磁性欠陥の濃度 N_p は ESR の積分強度から決めることができる。照射時間による T_1 の変化を N_p に対してプロットしたものが図2.3である。一般にこの濃度領域で T_1^{-1} は N_p に比例することが知られているが、 $T_1^{-1} \propto N_p^\alpha$ とおくと、実験結果はむしろ $\alpha = 3$ に近く、 NaNO_2 の緩和機構の特殊性を表していると考えられる。(論文2)

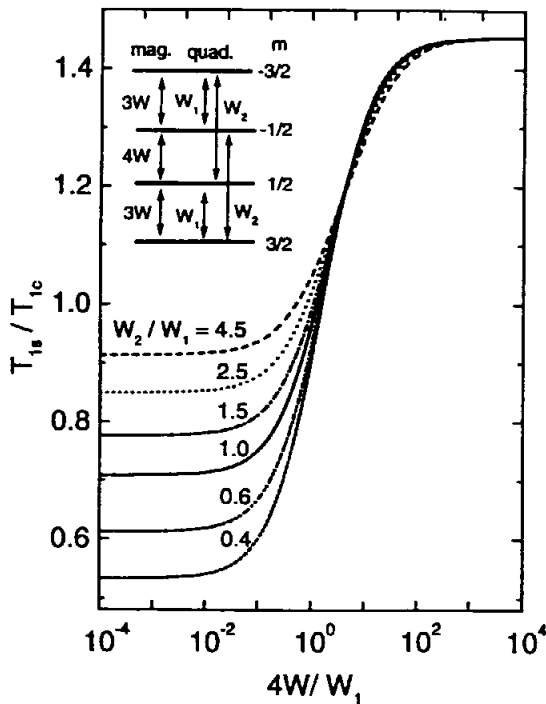


図 2.1

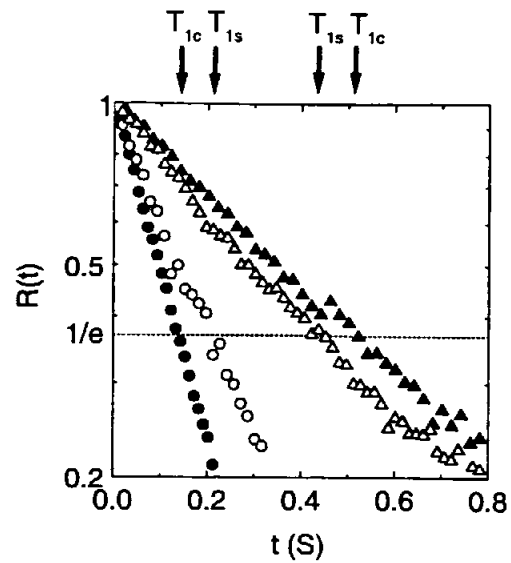


図 2.2

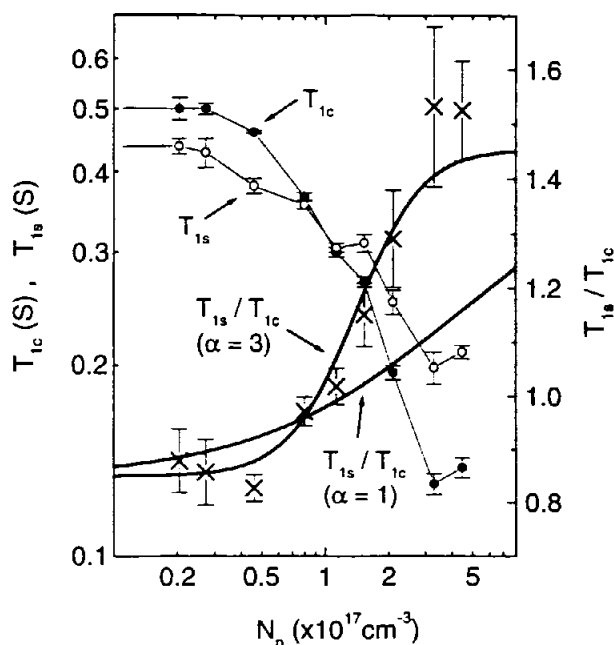


図 2.3

(3) リチウムイオン二次電池電極材料の NMR

軽く、酸化還元電位の高いリチウムイオンを用いたリチウムイオン二次電池が急速に普及しているが、正極材料に現在使われている LiCoO_2 に代わるものとして、 LiMn_2O_4 は低コストと低い毒性から注目されている。しかし LiMn_2O_4 は室温直下でヤーン・テラー効果による構造相転移を起こすので、その制御が実用化に先立って解決されるべき問題であり、またこの物質における電気伝導機構も解明されなければならない。そこで ^7Li の NMR を使ってその物性を微視的観点から調べている。今までのところ、スピンスピン緩和時間 T_2 に大きな温度変化が見出された。 Li イオンにはいくつかのサイトがあるが、この温度変化はサイト間の拡散では説明がつかず、 Mn イオンとの相互作用が考えられる。(学会発表 1, 2)

(4) 磁場勾配中の異常なスピンエコー

パルス法 NMR において stimulated echo の存在はよく知られているが、大きな磁場勾配中では他にも異常なエコーがいくつか現れることが見出された。その出現は物質とその状態および核種に強く依存する。パルス系列の時間を制御してその特性も明らかにした。これらのエコーは通常のベクトルモデルでは説明できない。磁場勾配中 NMR は医療用に MRI として急速に普及しているので、その発生機構の解明は急務であり、実験結果を説明できるモデルの構築を図っている。

<論文>

- 1) N. Okubo and M. Igarashi: ^{63}Cu Nuclear Quadrupole Relaxation in Cu_2O
Phys. Stat. Sol. (b) 215 (1999) 1009.
- 2) M. Igarashi and N. Okubo: ^{23}Na Nuclear Relaxation in NaNO_2 Irradiated with Gamma Ray,
J. Phys. Soc. Japan 68 (1999) 3466.

<学会発表>

- 1) 黒川貴弘、大久保宜昭、植寛素： LiMn_2O_4 の ^7Li -NMR とヤーン・テラー構造相転移、日本物理学会、1999 年秋。
- 2) 黒川貴弘、大久保宜昭、植寛素： LiMn_2O_4 の ^7Li 核磁気共鳴、日本物理学会、2000 年春。