

VI. 物性実験グループ

VI-1. 結晶物性グループ

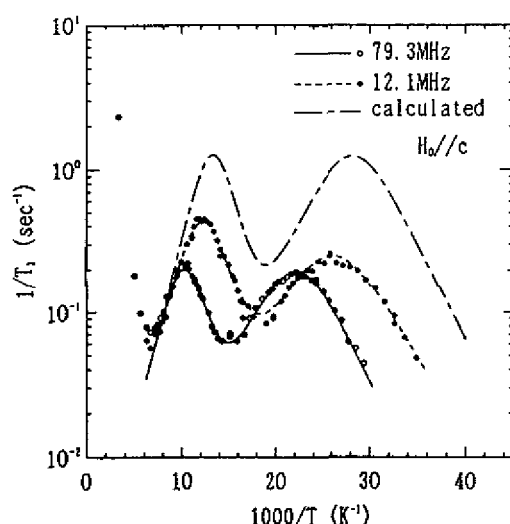
阿部聖仁、大久保宜昭

【1】窒素化合物の NMR、NQR による研究

(1) NaNO_2 の ^{23}Na -NMR、 ^{14}N -NQR におけるスピン格子緩和時間 (論文 2、学位論文 1)

室温で強誘電性を示す NaNO_2 の ^{14}N -NQR 線の緩和時間の逆数 T_1^{-1} が 35 K と 72 K において極大をとることを既に報告した。この現象は試料作成時に導入された常磁性欠陥の、ポテンシャルバリアを越える運動に起因すると考えられる。その確認には T_1^{-1} の周波数依存性を調べることが必要であるが、NQR 線は共鳴周波数を変えることが原理的にできない。

そこで外部磁場で共鳴周波数が設定できる ^{23}Na -NMR 線に着目し、その T_1^{-1} の温度依存性を調べた。図のように、二つのピークはともに周波数の増加に伴って高温側へシフトする。この結果から、 NaNO_2 の緩和においては BPP 型の緩和機構が支配的であることが明らかとなった。



【2】遷移金属ハロゲン化物の NQR による研究

(1) TaCl_5 の ^{35}Cl -NQR (論文 1)

MX_5 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Re}$; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}_{1/2}$) 型の遷移金属化合物は固体では類似の構造をとるが、ハロゲン核の他に金属核の核四重極共鳴 (NQR) も観測できるものが多く、NQR との関係性を系統的に調べるのに適している。我々は特に TaCl_5 がこの系に典型的なスペクトルをもつことを明らかにした。図 1 に ^{35}Cl NQR 周波数の温度依存性を示す。 TaCl_5 は図 2 のように少し歪んだ二つの八面体が一辺を共有した二量体から成るが、単位胞内におけるサイトの違いも考慮すると、共鳴線は bridging、axial、equatorial の 3 つのグループに分かれ、それぞれが triplet であることが期待される。観測されたものはこれと一致する。共鳴周波数は通常負の温度依存性をもち、古典的な Bayer 理論で熱振動による電場勾配 (EFG) の平均化として説明されるが、ここに見られる正の温度依存性を説明するには Cl 原子の $p\pi$ 軌道と Ta 原子の $d\epsilon$ 軌道の間に π 結合を考えることが必要である。結合の π 性は結合距離を小さ

くするとともに共鳴周波数を低くするので、熱振動により両軌道間の重なりが減ると周波数は高くなる。共鳴周波数の解析から求まる π の大きさと、X線構造解析から求まる原子間距離との比較から、A、B、Cの共鳴線はそれぞれ bridging, equatorial, axial の Cl 原子に帰属された。3種の Cl 原子は3つの $d\pi$ 軌道を使って π 結合を形成するにあたり競合関係にあるが、等価ではないので結合の π 性に違いが生ずる。上の帰属はこの関係と良い対応を示す。周波数の温度係数と π の大きさとの間の定量的一致は必ずしも良くないが、詳細な解析の結果 Bayer の機構からの寄与が原因であることが明らかになった。このような考え方は今までに知られている MX_5 型の NQR を説明することができるが、最近ソ連のグループによって報告されたヨウ化物の NQR でも採り入れられている。一般に遷移金属化合物の NQR は、非占有 d 軌道を通しての π 結合とその不均衡を考慮することで説明できると考えられる。

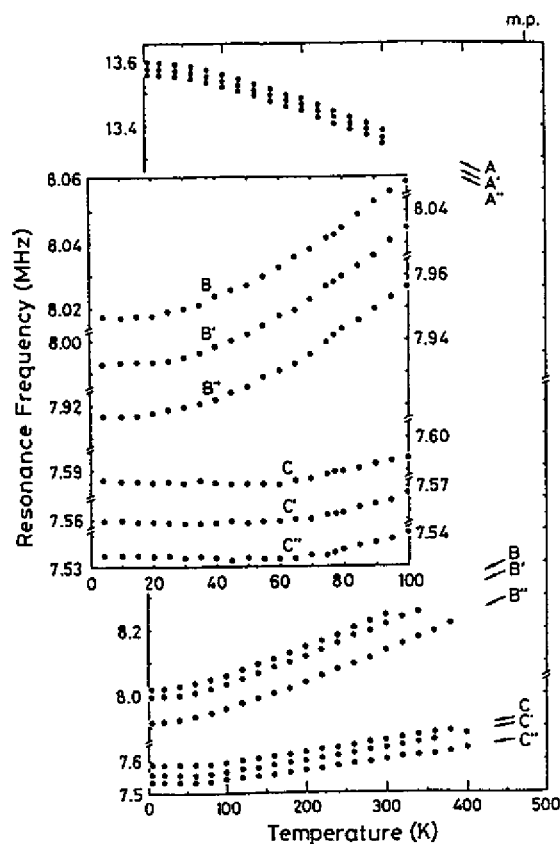


図 1

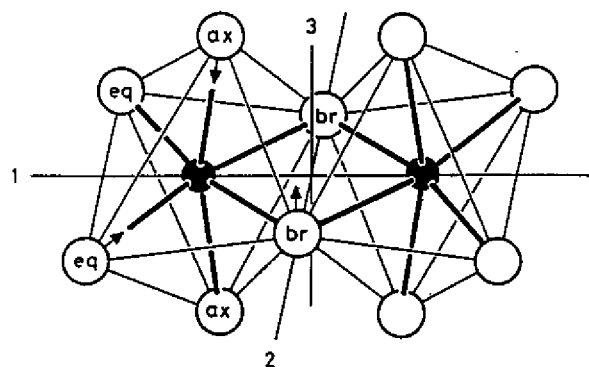


図 2

(2) 高温相 $NbBr_5$ の ^{79}Br -NQR におけるラマン過程緩和 (論文 3、講演 2)

イオン結晶の NMR における緩和に対し、エネルギーの僅かに異なるフォノンの吸収と放出を伴うラマン過程が Kranendonk によって提唱されたが、十分なオーダーの緩和が得られなかった。共有性を考慮した Yosida-Moriya の理論でも十分ではなくいろいろな理論が出されたが、結局三つのフォノンが関与する非調和的ラマン過程が支配的と考えられてきた。NQR においては高温で T^2 の温度依存性をもつ緩和がよく現れるが、単にラマン過程によると片付けられるだけで、定量的に扱われたことはなかった。我々は $NbCl_5$ と $NbBr_5$ のハロゲン核の NQR の緩和を調べてきたが、デバイ温度と結合の共有性 λ をパラメータとして、その温度依存性に Yosida-Moriya 理論をあてはめたところ、図 1 と表のような結果を得た。デバイ温度の値は既

知のハライドの値に近い。またλの値も、共鳴周波数から独立に高い精度で得られる共有性の値 f と、この種の計算としては良い一致を示す。これは NMR、NQR を通じてラマン過程に対して初めて得られた一致であるが、SbCl₃ においても同様な結果が得られつつあるので、一般に共有性の強い化合物においては、二つのフォノンが関与するラマン過程で緩和が支配されていると考えられる。多くの原子核は四重極能率をもち、その緩和現象には背景として必ずラマン過程が存在するから、ラマン過程を正しく見積る方法が明らかにされたことの意義は大きい。例えば高温超伝導体における核緩和は電子スピンとの相互作用で説明され、臨界温度以下で現れる Tⁿ の依存性はエネルギー・ギャップの異方性と関連づけて議論されるが、ラマン過程による緩和もデバイ温度より十分低温では T⁷ ないし T⁵ の温度依存性を示すので、前者が小さくなったときはラマン過程についての考慮が必要になる。

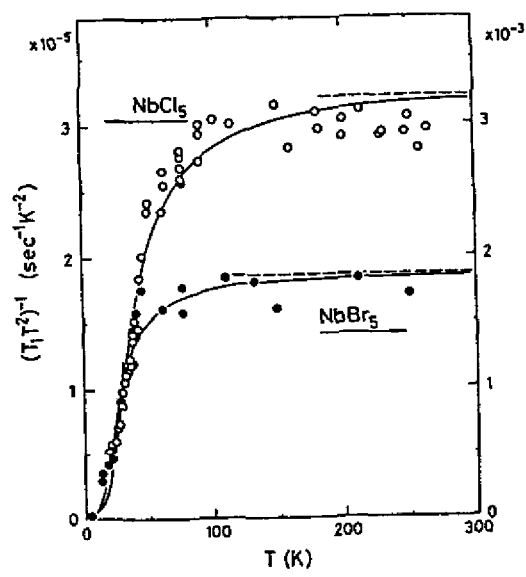


Table Two measures of covalency, λ and f.

Compound	NbCl ₅			NbBr ₅		
	ax	eq	br	ax	eq	br
λ	0.145	0.130	0.052	0.104	0.108	0.031
f	0.133	0.135	0.121	0.154	0.155	0.140

図 1

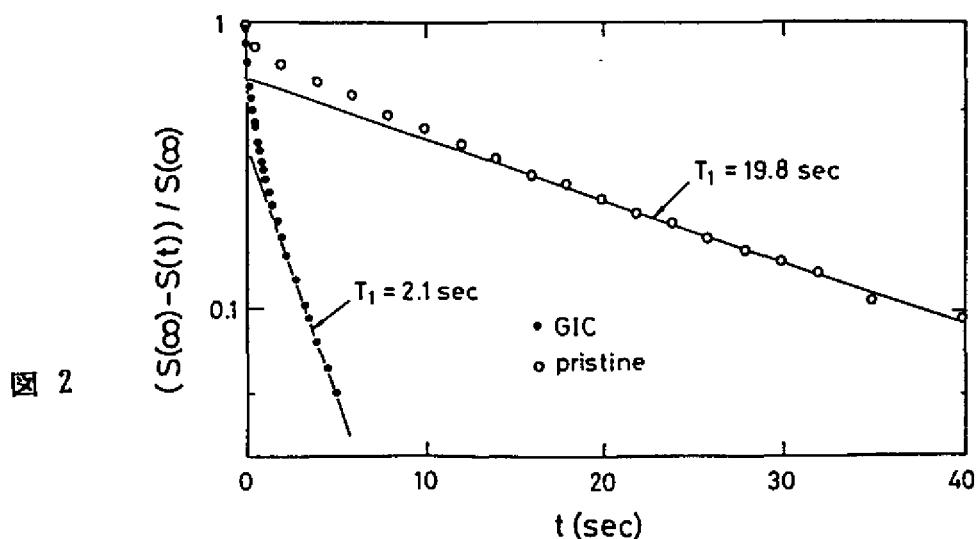
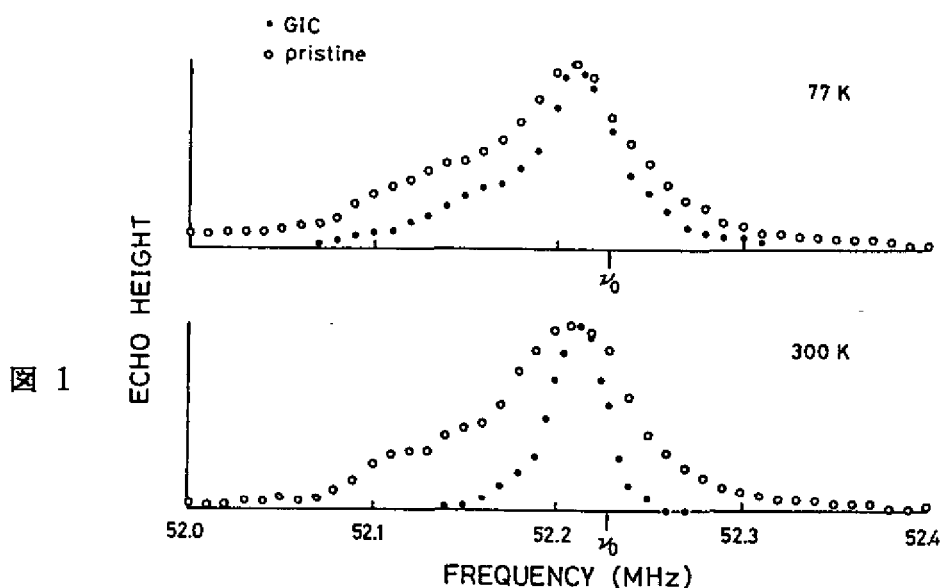
【3】アクセプター型グラファイト層間化合物 (GIC) の NMR、NQR による研究 (講演 1)

低次元系の一つとしてグラファイト層間化合物 (GIC) の物性が関心を集め、NMR による研究も行われてきたが、ドナー型の GIC に限られアクセプター型についてはほとんど行われていなかった。我々は GIC 中でのインターカラントの振舞を知るために、アクセプター型の SbCl₅-、NbCl₅-、AlBr₃-GIC を合成し、その NQR についての先駆的研究を行ってきた。pristine では成分の大部分の核の NQR は連続波法で十分観測されたのに、GIC では広い周波数範囲にわたっての探索にも拘らず信号は検出されなかったので、インターカラントが大きな変形を受け電場勾配 (EFG) が pristine とは非常に異なるか、グラファイト層との不整合、disproportionation、有限の長さのコヒーレンスなどによって EFG が広がっているためと結論された。(昭和 60 年度科研費報告書)

高磁場での NMR は EFG による広がりを抑えられるので、最近使用できるようになった 4.7 T 超伝導磁石でパルス法 NMR を試みたところ、AlBr₃-GIC の ²⁷Al 及び ¹³C 核の信号を検出することに成功した。図 1 に ²⁷Al のスペクトルを、図 2 に緩和曲線を示す。

GIC 内で ²⁷Al の共鳴線は狭くなり、インターカレーションによる EFG の激変を裏付けてい

る。スピン-格子緩和はその温度変化から pristine ではラマン過程がきいていると考えられるが、GIC においては十倍近く速くなり、グラファイト層内でのインターカラントの運動を暗示している。一方、 ^{13}C の NMR スペクトルはインターカレーションによる複数のサイトの形成を示している。X線解析も行っているが、 AlBr_3 は吸湿性が強く GIC も空气中室温では不安定とされる上、粉末試料では (001) 以外の反射も含まれるので、明確な結論を導くことは難しい。しかしグラファイトの重量増加からは、この試料は主としてステージ1の $\text{C}_9\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_2$ から成ると考えられる。表面への吸着も考慮する必要があるが、スピンスピン緩和時間の増大は、 AlBr_3 がグラファイト層内に入り、自然存在比 99 % で磁気能率を持たない ^{12}C 核によって ^{27}Al 核間の双極子-双極子相互作用が希釈されたことを示している。詳しい温度依存性や磁場依存性についての研究が進行中である。



〈論文〉

- 1) N. Okubo and Y. Abe:
 ^{35}Cl Nuclear Quadrupole Resonance in Tantalum Pentachloride.
J. Phys. Soc. Japan 61 714-721 (1992).
- 2) M. Igarashi, H. Kitagawa, S. Takahashi, R. Yoshizaki and Y. Abe:
Temperature Dependence of the Spin-Lattice Relaxation Time of the ^{23}Na -NMR Line in NaNO_2 .
Z. Naturforsch. 47a 313-318 (1992).
- 3) N. Okubo, H. Sekiya, C. Ishikawa and Y. Abe:
 ^{79}Br Nuclear Quadrupole Relaxation in the High Temperature Modification of Niobium Pentabromide.
Z. Naturforsch. 47a 713-720 (1992).

〈学位論文〉

- 1) M. Igarashi: Nuclear Spin-Lattice Relaxation of ^{14}N NQR and ^{23}Na NMR Lines in NaN O_2 .

〈講演〉

- 1) 大久保、阿部: AlBr_3 -GIC の ^{27}Al -NMR. 日本物理学会 (1992 年秋) .
- 2) 大久保、阿部: SbCl_3 の NQR におけるラマン過程. 日本物理学会 (1992 年秋) .