

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19740217

研究課題名（和文） 定常法を用いた核磁気共鳴法による遷移金属化合物の研究

研究課題名（英文） Development of CW-NMR System for the Investigation on Transition Metal Compounds

研究代表者

木山 隆 (KIYAMA TAKASHI)

千葉工業大学・社会システム科学部・助教

研究者番号：20323389

研究成果の概要：核磁気共鳴法（NMR）は有効な物性研究手段であるが、磁性絶縁体化合物中の磁性原子核では核磁気緩和時間  $T_1$  が短く、信号を観測できないことが多い。しかし、定常法 NMR を用いれば  $T_1$  が短くても NMR スペクトルは測定できると期待される。そこで、本研究では定常法 NMR 測定装置の開発を行い、NMR スペクトルから電子の四重極能率等を定量的に評価するため超微細相互作用について検討した。その結果、定常法 NMR 測定装置を製作し、また、配置間相互作用を取り入れたクラスターモデルによって超微細相互作用の大きさをおおまかに見積もることができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	0	2,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	300,000	3,600,000

研究分野：数物系科学・物理学

科研費の分科・細目：物性

キーワード：核磁気共鳴、磁性、強相関電子系

## 1. 研究開始当初の背景

磁性や超伝導性など電子物性の研究において核磁気共鳴法（NMR）は非常に有効であり、さまざまな場面で用いられている。例えば、核磁気緩和時間  $T_1$  の温度依存性から超伝導ギャップの異方性が議論されたり、NMR スペクトルから磁気秩序や多極子の状態に関する情報が得られたりしている。また、NMR 測定に関する技術開発も活発に行われ、特に強相関電子系の研究分野においては極低温、強磁場、高圧下で測定可能な領域が広がってきており、多重極限下での新奇な物性

の解明に大きな威力を発揮している。一方、NMR には従来からの弱点でありながら、現在まであまり改善されていないことも存在する。一つは NMR 測定の信号受信感度が悪いことである。特に、絶縁体磁性化合物における常磁性相の磁性原子核（遷移金属原子核や希土類原子核）は核磁気緩和時間が非常に短いためにパルス法の NMR 測定では観測が難しく、ほとんど信号が観測されていない。多くの研究が行われている超伝導相や磁気秩序相では励起状態との間にギャップが開いて核磁気緩和時間が長くなり、また核磁化

がキュリー則に従うために低温で信号強度が増大することから、低温での信号観測は比較的容易となる。それに対して、高温相などで観測が難しい原子核に対する実験は避けられることが多い。ところで、パルス法の NMR 測定ではなく、現在ほとんど用いられなくなっている定常法の NMR (CW - NMR) を用いれば、緩和時間が短い磁性原子核に関しても NMR の信号観測は可能となると考えられる。CW - NMR では緩和時間の測定は難しいが、NMR スペクトルからも電子状態に関する多くの情報を得ることができ、磁性原子核の測定が可能になれば強相関電子系の研究においても大きな発展が期待できる。

また、核スピンと電子の間の相互作用である超微細相互作用についても、明らかにされていないことが多く残されている。NMR では超微細相互作用を通して電子系の情報を核スピンから得ている。NMR の実験結果を解析する際には測定結果から超微細相互作用の大きさが決められるが、超微細相互作用の大きさ自体は単に解析に必要な比例定数として扱われることが多い。もし、超微細相互作用の大きさがあらかじめ分かっていたら、NMR スペクトルから観測した原子核の周りの電荷分布や磁気モーメント分布に関する情報を定量的に得ることができ、つまり、遷移金属など磁性原子核の NMR 観測が可能となり、超微細相互作用の大きさをあらかじめ知ることができれば、そこから  $d$  電子の電荷密度や軌道状態などの電子状態を直接定量的に議論することができるようになると考えられる。1950~60 年代にかけて行われた超微細相互作用の研究では分子軌道法に基づいた計算を行っているために電子相関の効果を正しく取り入れることができず、NMR の実験結果を再現することができなかった。その後、光電子分光実験等の解析において、配置間相互作用を取り入れ電子相関の効果を考慮した解析方法によって実験結果が良く再現されることが明らかになり、遷移金属酸化物の電子状態が正しく理解されるようになった。

## 2. 研究の目的

本研究では、定常法による核磁気共鳴測定システムを製作し、常磁性相における磁性原子核の NMR 信号を観測することを目的とする。また、核磁気共鳴測定システムの製作と平行して、NMR スペクトルから電子状態の情報をより多く引き出すために、超微細相互作用の解析方法について検討を行う。

定常法核磁気共鳴測定が可能になれば、遷移金属酸化物について常磁性相で磁性原子核の NMR 測定を行い、遷移金属酸化物の軌道状態等についての研究を行う予定として

いる。磁性原子核の NMR スペクトルが観測されれば、NMR スペクトルの異方性から電荷密度分布の異方性や四重極モーメントの大きさを見積もることが可能となり、さらに軌道秩序・揺らぎの様子等を明らかにすることが可能になると期待される。例えば遷移金属酸化物  $YVO_3$  や  $LaVO_3$  等では複雑な構造相転移、磁気相転移に軌道状態の変化も絡んでいて不明な点も多く、興味もたれている。V 酸化物等の  $t_{2g}$  電子系では Mn 酸化物や Cu 酸化物等の  $e_g$  電子系に比べ軌道・格子間のヤン・テラー結合が弱く、軌道自由度に量子効果がより大きく現れることが期待される。このような物質の磁性原子核の NMR スペクトルを観測できれば、軌道秩序や軌道揺らぎ等について新たな知見が得られると期待される。

また、超微細相互作用に関して、その大きさをあらかじめ知ることができれば、NMR スペクトルから電荷密度や軌道状態などを直接定量的に議論することが可能になり、NMR 測定から現在より多くの情報を得ることができるようになると考えられる。超微細相互作用の異方性は、簡単には「 $3d$  電子数  $\times$  四重極モーメントの大きさ」と結びつけられる。従って、遷移金属中の  $3d$  電子数を正確に知ることができれば、NMR スペクトルから超微細相互作用の異方性を決定した後、さらに四重極モーメントの大きさ等を定量的に議論できるようになるはずである。遷移金属中の  $3d$  電子数は酸素等周囲の配位子との軌道の混成があるために価数から期待される値より少なくなっている。本研究においては、遷移金属及び配位子上の電子数を正しく導き出すために、配置間相互作用を取り入れたクラスターモデルを用いて  $3d$  電子の電子状態の解析を行って超微細相互作用の大きさを評価する。

## 3. 研究の方法

### (1) 定常法核磁気共鳴測定装置開発

製作する定常法 NMR システムの受信系には、ブリッジ回路を使用する方式を用いる。この方式では、パルス法とほぼ同じ送受信系に加えて、信号ベースラインの変動を抑えるために周波数変調をかけてロックインアンプで検波する仕組みを組み込んだ構成となっている。そのため今後パルス法の測定を行う場合にもほぼそのまま測定装置を用いることが可能であり効率が良い。その他にも現在の進んだ電子技術を生かした仕組みを検討し、測定の利便性向上や自動化を図る。

定常法核磁気共鳴測定が可能になれば、遷移金属酸化物について、特に軌道状態等についての研究を行う予定とする。 $YVO_3$  や  $LaVO_3$  等の単結晶試料を用いて、磁場中で試

料を回転しながら常磁性相での NMR スペクトル測定を行う。磁性原子核の NMR スペクトルの角度変化から、超微細相互作用について異方性も含めて決定し、さらに  $3d$  電子の四重極モーメントを評価する。これから、遷移金属化合物の軌道状態等を明らかにしていく。

#### (2) 超微細相互作用の解析手法

超微細相互作用の等方的成分は主に  $s$  電子と核スピンの相互作用であり、 $s$  電子の場合、その状態の微妙な変化も核スピンの状態に大きく影響する。そのため、超微細相互作用の等方的成分を見積もることはバンド計算でも困難があると言われている。一方、超微細相互作用の異方的な成分は主に  $d$  電子や  $p$  電子と核スピンの間の磁気双極子相互作用や電気四重極相互作用であるので、原子内の  $d$  電子や  $p$  電子の状態が分かれば、超微細相互作用の大きさを見積もることができる。局所的な  $d$  電子や  $p$  電子の状態はその周囲の少数の原子を考慮したクラスターモデルで電子相関効果等も含めて良く記述することができる。また、クラスター計算に必要なパラメータはバンド計算や、光電子分光の実験等これまでの研究から知られているので、遷移金属化合物について系統的な計算を行うことが可能である。本研究では光電子分光等から得られた電子状態のパラメータを用いてクラスターモデルにより超微細相互作用の異方性の大きさを計算して評価し、実験結果と比較して検討を行う。このようなクラスターモデルを用いた計算は、光電子分光等の解析でも用いられて遷移金属化合物の電子状態を明らかにしてきた。

### 4. 研究成果

#### (1) 定常法核磁気共鳴測定装置開発

定常法 NMR システムの構成について検討を行い、幾つか新しい方式を考案して採用した。例えば、定常法 NMR 測定では従来、送信高周波に対する周波数変調あるいは磁場変調を行い、同期検波を行うことによりベースラインドリフトなど低周波雑音成分の除去を行っていた。周波数変調をかけて同期検波を行うことは、送信高周波を周期的に位相反転して得られた信号を位相に応じて互いに差し引いて処理することと等価である。これは、送信高周波の位相反転を行って A/D 変換器で信号を受信し、高速バスを通して送信したコンピュータ上で信号処理演算を行うような構成で時間的にも達成可能である。このような仕様にしておけば、デジタルフィルタ処理や高速フーリエ変換など信号処理が更に必要な場合においても容易に対応でき、利便性の面でも大きな向上が期待される。ま

た、NMR プローブに取り付けられたコンデンサーの容量を外部よりコントロール可能とし、周波数変化や温度変化測定についても自動化が可能となった。それから、CW-NMR では送信高周波成分の上に乗った微弱な信号成分を観測する必要があるため、ブリッジ回路を用いて送信信号を相殺させるように調整する。しかし、わずかに送信信号成分が受信系に漏れてくることは避けられないので、ダイナミックレンジの広い A/D 変換器を導入することにより、より微弱な信号を検知することが可能となるようにした。

#### (2) 超微細相互作用の解析手法

本研究では  $\text{NiF}_2$  を対象として配位子 F の原子核における超微細相互作用の大きさについて、配置間相互作用を取り入れたクラスターモデルを用いて計算を行った。計算に用いた電荷移動エネルギー  $\Delta$  および移動積分  $T$  の大きさについては、 $\text{NiF}_2$  の光電子分光実験から得られた  $\Delta = 6.5 \text{ eV}$ 、 $T = 2.0 \text{ eV}$  の値を用いた。その結果、一つの Ni-F 結合当たりで  $3d$  軌道から  $2p$  軌道に移った対電子密度の割合  $f_\sigma$  として 2.3% という値が得られた。 $\text{NiF}_2$  の NMR 実験結果からは  $f_\sigma$  の値として 4.1 ~ 4.5% という値が報告されている。一方、局所的な Ni-F<sub>6</sub> 構造が同じであり、同程度の  $f_\sigma$  が期待される  $\text{KNiF}_3$  に関しては、NMR 実験から  $f_\sigma = 3.8\%$ 、分子軌道法の計算から  $f_\sigma = 0.96\%$ 、クラスターモデルを用いた計算からは  $f_\sigma = 3.2\%$  という値が報告されている。ただし、 $\text{KNiF}_3$  のクラスターモデルの計算において電荷移動エネルギー  $\Delta$  や移動積分  $T$  の値は第一原理的な計算によって得られた値を用いている。これらの結果を考え合わせると、遷移金属化合物における配位子位置での超微細相互作用の大きさを求めるためには、分子軌道法では不十分であり、配置間相互作用を取り入れたクラスターモデルを用いればおおまかには一致した値が得られることが分かる。分子軌道法とクラスターモデルで結果が異なる最も大きな原因は  $3d$  電子の電子相関が大きいためクラスターモデルの電荷移動エネルギー  $\Delta = E(3d^{n+1}2p^5) - E(3d^n 2p^6)$  が分子軌道法の計算時に用いる電荷移動エネルギー  $\Delta' = E(3d^n 2p^6 \text{ 中の } 2p) - E(3d^n 2p^6 \text{ 中の } 3d)$  と大きく異なるためである。また、NMR 実験とクラスターモデル計算から得られる  $f_\sigma$  の違いの原因としては、一つには実験結果の解析で用いられる  $2p$  電子軌道の広がりを表すパラメータ  $\langle r^{-3} \rangle$  の値が F 原子のものではなく、F<sup>-</sup> イオンのものであることが考えられる。もし、F<sup>-</sup> イオンの  $\langle r^{-3} \rangle$  の値を用いると、NMR 実験結果から見積もられる  $f_\sigma$  の値は約 20% 小さくなることが期待され、その場合には  $\text{KNiF}_3$  のクラスターモデル計算の結果は NMR 実験結果とほぼ一致するこ

とになる。また、本研究の  $\text{NiF}_2$  と  $\text{KNiF}_3$  についてのクラスターモデル計算結果の差の原因に関しては、波動関数の直交性の影響がその一つとして考えられる。本研究で用いた  $\Delta$  や  $T$  は、光電子分光実験結果から  $\text{Ni-}3d$  と  $\text{F-}2p$  軌道の直交性を仮定した波動関数を用いて解析しているために、 $\text{KNiF}_3$  のクラスターモデル計算に用いられた値とは若干異なっていると考えられる。これらについて明らかにするためには、今後の系統的な研究が必要であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 1件)

木山 隆，配位子の超微細相互作用についてのクラスターモデルによる検討，日本物理学会2008年秋季大会，2008年9月21日，岩手大学（盛岡市）

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

木山 隆 (KIYAMA TAKASHI)

千葉工業大学・社会システム科学部・助教

研究者番号：20323389