

核磁気共鳴法とその固体物理学への応用*

東京大学物性研究所

瀧川 仁†

概要

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance、略して NMR) はその誕生以来 60 年余りにわたって精緻な発展を遂げ、今では物理学、化学に限らず、医学、生物学、材料科学など自然科学の殆どあらゆる分野において重要な実験手法となっている。本講義では NMR の原理と実験手法を解説した後、固体物理、特に強相関電子系や量子スピン系の研究にどのように応用されているかを具体例にもとづいて説明する。トピックスとしては、フラストレートした量子スピン系のエキゾチックな基底状態や磁場・圧力による量子相転移、スピン・軌道・電荷の多自由度が絡んだ系における秩序と揺らぎ、unconventional な超伝導体における秩序と励起、f 電子系における多極子秩序の NMR による同定などを予定している。NMR には

1. 特定の原子サイトを選択的に観測できる、
2. 原子核が磁気モーメントと電気四重極モーメントを併せ持つ場合には、磁性、局所構造、フォノン、電荷ダイナミクスなど、多種多様な物性に対するプローブとなる、
3. 核磁気緩和時間 (T1、T2) からダイナミクスを知ることができる、

という利点があるが、これらの長所をフルに発揮して価値のある結果を得るには、局所対称性をよく理解した上で合理的な実験を組み立てることが必要である。また実験上考慮すべきパラメータが多いので、注意深く実験を行わないと思わぬ落とし穴に陥る可能性もある。本講義では、NMR による物性研究を志す方に、教科書には余り書かれていない、優れた実験を行うための急所・勘所のようなものを伝えることが出来ればと思っている。

1 核磁気共鳴の基礎と超微細相互作用

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) とは、その名のとおり、原子核の磁気モーメントが示す共鳴現象である。原子核が関わる現象でありながら、主として電子集団の振る舞いを研究する固体物理学に広く応用されているのは、原子核と周囲の電子に超微細相互作用と呼ばれる相互作用が働いており、原子核の共鳴現象に電子の性質が反映されるからである。従って、NMR を用いた物性研究では、まず NMR の原理とともに超微細相互作用を正しく理解することが必要である。この節では、まず磁気共鳴の原理を説明した後、超微細相互作用と固体におけるその効果を考え、最後に固体における NMR データの解釈について解説する。この章は多くの教科書で解説されている内容を含んでいる。NMR の原理を解説した書としては今なお C.P.Slichter の古典的名著 [1] は優れた価値を持っている。今ひとつの A. Abragam の名著 [2] は、今日でも固体物理学への応用に必要な NMR の基礎知識が殆ど網羅されている。また強相関電子系への応用に関しては朝山氏の教科書 [3] が有用である。

1.1 磁気共鳴の原理

1.1.1 磁場中での磁気モーメントの運動と共鳴現象

磁気共鳴は角運動量に付随する磁気モーメントを持つ粒子を対象とする。原子核の角運動量を $\hbar \vec{I}$ とし、これに比例する磁気モーメントを $\vec{\mu}$ とすると、比例係数として磁気回転比 γ が定義される。

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1)$$

*2009 年物性若手夏の学校全体講義テキスト

†email:masashi@issp.u-tokyo.ac.jp

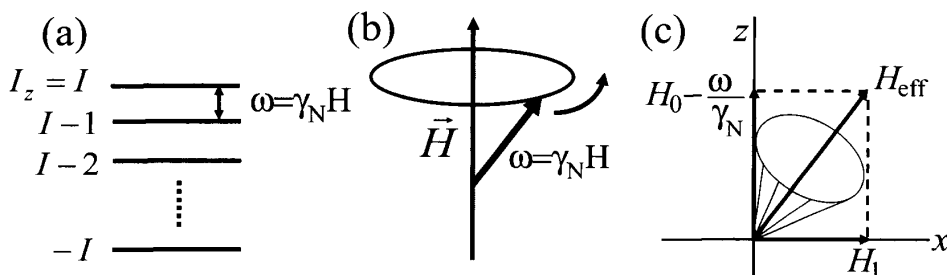


図 1: (a) ゼーマン準位間の遷移。(b) 磁場中のラーモア歳差運動。(c) 高周波磁場下での磁気共鳴。

静磁場 $\vec{H}_0$ 中での磁気モーメントのエネルギーは $-\vec{H}_0 \cdot \vec{\mu}$ で与えられるから、核スピンのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_0 \quad (2)$$

となる。磁場方向を z 軸にとると、 I_z の固有値 m ($m = I, I-1, \dots, -I$) を用いてエネルギー固有値は $E_m = -\gamma \hbar H_0 m$ と表され、 $2I+1$ 個のエネルギー準位が等間隔に並ぶ（ゼーマン分裂、図 1 (a)）。ここで静磁場に垂直に、ゼーマン分裂の間隔に等しい周波数 $\omega = \gamma H_0$ を持つ高周波磁場をかけると、 I_x や I_y は $I_z = M$ と $I_z = M \pm 1$ の状態間にゼロでない行列要素も持つために、隣り合う準位の間に遷移が引き起こされる。これが磁気共鳴の最も簡単な説明である。

しかしこの説明では磁気共鳴の本質であるコヒーレンスの概念が伝わらない。また以下に見るように、高周波磁場を特に弱い摂動に限る必要はない。そこでまず、静磁場中の角運動量の時間変化をハイゼンベルグの運動方程式 $d\vec{I}/dt = i[\mathcal{H}, \vec{I}]$ によって考察する。角運動量成分の交換関係 $[I_x, I_y] = iI_z$ etc. と (2) 式から容易に、 $d\vec{I}/dt = \hbar\gamma \vec{I} \times \vec{H}_0$ が導かれる。右辺は磁気モーメントと静磁場のベクトル積、即ち磁気モーメントに働くトルクを表している。従って、この式は角運動量の時間変化はトルクに等しいという古典力学の運動方程式に等価であり、量子力学と古典力学は同じ結果を与える。両辺に γ を掛けて、スピンの波動関数について期待値をとると、

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}_0 \quad (3)$$

ここで磁化 $\vec{M} = \hbar\gamma \langle \vec{I} \rangle$ は、1 個のスピンに関する期待値として定義されたが、相互作用を考えなければ、スピンの集団に対する巨視的な磁化と考えてよい。また今まで $\vec{H}_0$ を静磁場と考えたが、この式は磁場が時間的に変化する場合（高周波磁場が存在する場合）でも成立する。

ここで磁気共鳴にとって重要な概念である回転座標系を導入する。今実験室系に対して原点を共有し角速度 $\vec{\omega}$ で回転する座標系を考える。すると、この座標系に固定された任意のベクトル $\vec{i}$ を実験室系で見た回転運動は $d\vec{i}/dt = \vec{\omega} \times \vec{i}$ と表される。これから、実験室系で観測した磁化 $\vec{M}$ の時間変化を $d\vec{M}/dt$ 、回転系で見た $\vec{M}$ の時間変化を $\delta\vec{M}/\delta t$ とすると、両者の間には $\delta\vec{M}/\delta t = d\vec{M}/dt + (\vec{M} \times \vec{\omega})$ の関係があることが分かる。これと (3) 式から、回転系での磁化の運動を表す式として

$$\frac{\delta\vec{M}}{\delta t} = \gamma \vec{M} \times \left(\vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \quad (4)$$

が得られる。つまり回転系における磁化の運動は、静磁場に見かけの磁場 $\vec{\omega}/\gamma$ が加わった有効磁場 $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_0 + \vec{\omega}/\gamma$ によって記述される。特に $\vec{\omega} = -\gamma \vec{H}_0$ と選ぶと、 $\delta\vec{M}/\delta t = 0$ 、即ち磁化は回転系で静止する。実験室系に戻ると、磁化は磁場の周りを角速度 $-\gamma \vec{H}_0$ で回転することになる。これはラーモア歳差運動 (Larmor precession) と呼ばれる (図 1 (b))。

問題 1：上では磁気モーメントを持つミクロな粒子を考えたが、マクロな棒磁石の中心を支えて磁場中で回転できるようにしても、磁場にそろうように振動するだけで歳差運動は示さない。何故か？

講義ノート

ここで、静磁場に垂直に $\vec{H}_1$ で回転する磁場 $\vec{H}_1$ を加えることを考える。この場合、(3)において静磁場 $\vec{H}_0$ を $\vec{H}_0 + \vec{H}_1$ で置き換えた式が成立する。ところが $\vec{H}_1$ と共に回転する座標系では $\vec{H}_0$ 、 $\vec{H}_1$ 両方とも静止して見える。回転系の z 軸を $\vec{H}_0$ 方向に、 x 軸を $\vec{H}_1$ 方向にとる。ここで、実験室系での磁化の運動について行なった上の議論を、今の回転系に適用すると、回転系において磁化は $\vec{H}_0 + \vec{\omega}/\gamma$ と $\vec{H}_1$ を合成した新しい有効磁場 $\vec{H}_{\text{eff}}$ の周りを歳差運動することになる(図1(c))。特に $\vec{\omega} = -\gamma\vec{H}_0$ と選ぶと有効磁場は $\vec{H}_1$ に等しくなる。従って、熱平衡状態で静磁場方向を向いていた磁化に、回転磁場を印加すると、磁化は回転系の x 軸の周りを γH_1 の周波数で回転し、一定の周期で磁化が磁場と反転した状態が現れる(Rabi oscillation)。以上が磁気共鳴現象の正確な記述である。以後特に断らない限り、座標軸 X, Y, Z 軸は回転系で定義されたものとする。

1.1.2 Free Induction Decay、FT-NMR、Spin Echo

ではこのような共鳴現象を実際にどうやって観測するか？まず共鳴周波数 $\gamma\vec{H}_0$ は、実験室のマグネットが発生できる磁場と原子核の種類によってきまる。最も大きな γ を持つ原子核は水素(プロトン)で42MHz/Tである。 γ が1MHz/Tより小さな原子核は感度が低いために通常は実験が困難である。我々がNMRの実験を行う多くの原子核は10MHz/T程度の値を持つ。一方現在超伝導磁石を用いて比較的簡単に発生できる磁場は10テスラ程度であるので、多くのNMR実験では100MHz程度の高周波が使われる。NMRの観測法の概念図を図2(a)に示す。マグネット中にコイルを磁場に垂直方向に置き、その中に試料を入れて高周波電流を印加する。実際に試料にかかるのは回転磁場ではなく一方向(X 方向)の成分を持つ振動磁場であるが、図2(b)に示すように X 方向の振幅 $2H_1$ の振動磁場は XY 面内で互いに逆向きに回る振幅 H_1 の二つの回転磁場成分に分けることが出来る。上に見たように共鳴条件を満たすのは片方だけで、もう一方は回転系で見ると 2ω の極めて速い角速度で回転しているので、核スピンの運動に影響を与えない。

NMR信号を観測する最も簡単な方法は、静磁場中で熱平衡状態にあり磁場方向に磁化 $\vec{M}$ を持つスピンの系に、共鳴条件 $\omega = \gamma H_0$ を満たす振動磁場を $\gamma H_1 t_w = \pi/2$ で決まる時間 t_w の間だけパルス的に印加する($\pi/2$ パルス)方法である。上の議論から分かるように $\pi/2$ パルスの直後、磁化は Y 軸を向いている。振動磁場を切った後は磁化は回転系では静止しているが、実験室系で見れば磁場に垂直な面内で歳差運動をしている。このような磁化の回転はコイルに誘導起電力を発生し、 $V(t) = \cos(\omega t)$ という高周波電圧信号として検出できる。これを自由歳差減衰(Free Induction Decay, FID)という(図2(c))。磁場が完全に静的で一律であれば、歳差運動は永久に続き信号は減衰しないが、実際には多数の原子核が感じる磁場の値には分布があり、また時間的にも揺らいでいる。マグネットが作る磁場の不均一性はその自明な例であるが、より重要な例として、近接した原子核スピンから来る双極子磁場や、次節で述べる周囲の電子が作る超微細磁場(これらを総称して局所磁場(local field)と言う)が作るミクロな磁場の分布やその揺らぎがある。

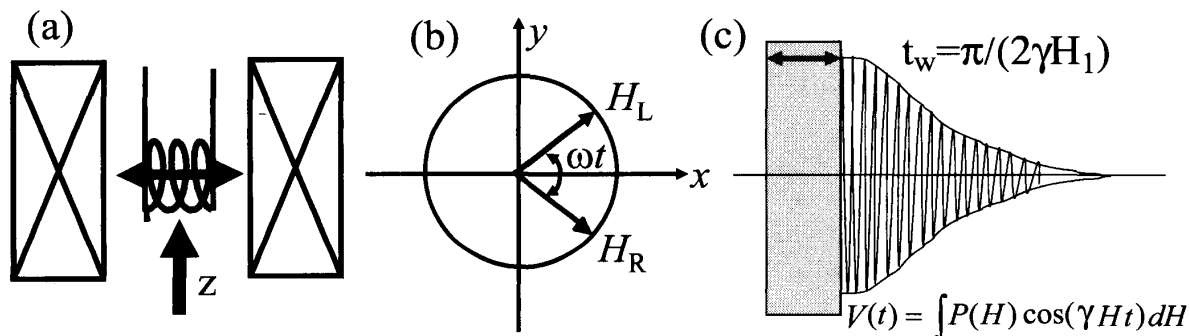


図 2: (a) NMR の観測法。(b) 振動磁場と回転磁場。(c) $\pi/2$ パルスと FID。

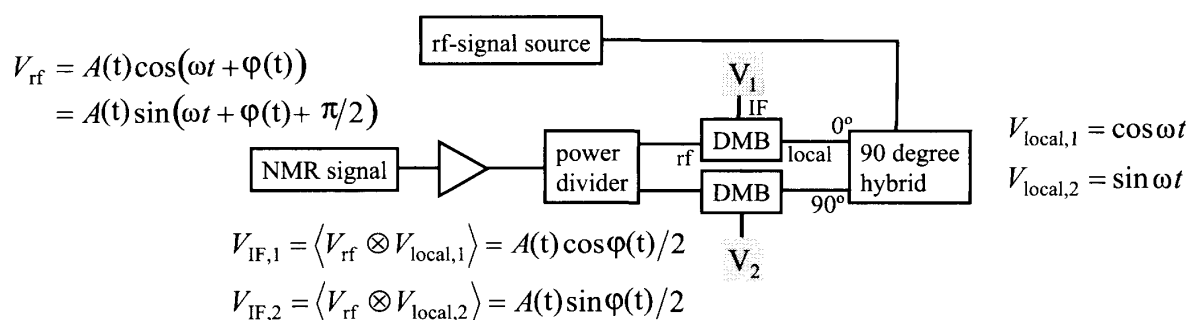


図 3: 位相検波と FT-NMR

時間的な揺らぎに起因する現象は後で考察するとして、ここでは静的な局所磁場の分布を考える。外部磁場と局所磁場を合わせた磁場を H 、その分布関数を $P(H)$ とすると、FID 信号は異なる周波数の振動の重ね合わせとして、

$$V(t) = \int P(H) \cos(\gamma H t) dH \quad (5)$$

と表される。局所磁場の分布幅を δh とすると、(5) 式は $1/(\gamma\delta h)$ 程度の時間で減衰する関数を表す (図 2 (c))。FID が減衰する特徴的な時間を T_2^* と定義する。直感的には、局所磁場に分布があると回転系において全てのスピンの静止せず、XY 面内で正や負の向きに色々な角速度で回転する。従って時間が経つにつれてスピンの位相が一様に分布してしまい、全体として磁化がゼロになったように見えるわけである。局所磁場の分布を知ることで、NMR の実験の主要な目的の一つは、この局所磁場の分布を知ることである。上式は FID 信号の時間依存性が局所磁場分布のフーリエ変換によって与えられるという関係を表している。即ち FID 信号を (逆) フーリエ変換すれば局所磁場の分布が求められる。

FID をフーリエ変換するには信号波形をデジタル化する必要があるが、100MHz もの高周波を直接デジタル化するのは得策ではない。通常は位相検波を行なって低周波の信号に変換する。その概念図を図 3 に示す。分布 $P(H)$ の中心を H_0 、そこからの磁場のズレ $h = H - H_0$ の分布関数を $p(h)$ とし、振動磁場の周波数を $\omega_0 = \gamma H_0$ に設定する。高周波の FID 信号は

$$V(t) = \int_{-\infty}^{\infty} p(h) \cos \gamma(H_0 + h)t dh = A(t) \cos(\omega_0 t + \psi(t)) \quad (6)$$

と表される。ここで

$$A(t) \cos \psi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} p(h) \cos(\gamma h t) dh, \quad A(t) \sin \psi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} p(h) \sin(\gamma h t) dh \quad (7)$$

である。通常、局所磁場の分布幅は中心磁場 H_0 に比べて遥かに小さく、 $A(t)$ や $\psi(t)$ は ω_0 に比べてゆっくり変動する低周波成分のみを含む。位相検波は Double Balanced Mixer (DBM) という 3 端子素子を用いて行なう。振動磁場を駆動する信号源から 90 度位相の異なる 2 つの参照信号 $V_{\text{local},1} = \cos\omega_0 t$ 、 $V_{\text{local},2} = \sin\omega_0 t$ を取り出し、2 個の DBM の Local 端子に入力する。また高周波の FID 信号を 2 つに分けて DBM の RF 端子に入力する。すると IF 端子には 2 つの高周波入力の積に相当する信号が現れる。この出力を適当なフィルターを通して高周波成分をカットすると、 $V_{\text{IF},1}(t) = A(t) \cos \psi(t)/2$ 、 $V_{\text{IF},2}(t) = A(t) \sin \psi(t)/2$ の 2 種類の低周波信号が得られる (図 3)。(7) 式を用いてこれらを複素数表示すると、

$$V_{\text{IF},1}(t) + iV_{\text{IF},2}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} p(h) \exp(-i\gamma h t) dh \quad (8)$$

となる。従って、2 位相検波された信号を複素フーリエ変換することにより、局所磁場分布 $p(h)$ が求まる。これが FT-NMR の原理である。通常 NMR スペクトルといえば、こうして求められた局所磁場の分布を指

講義ノート

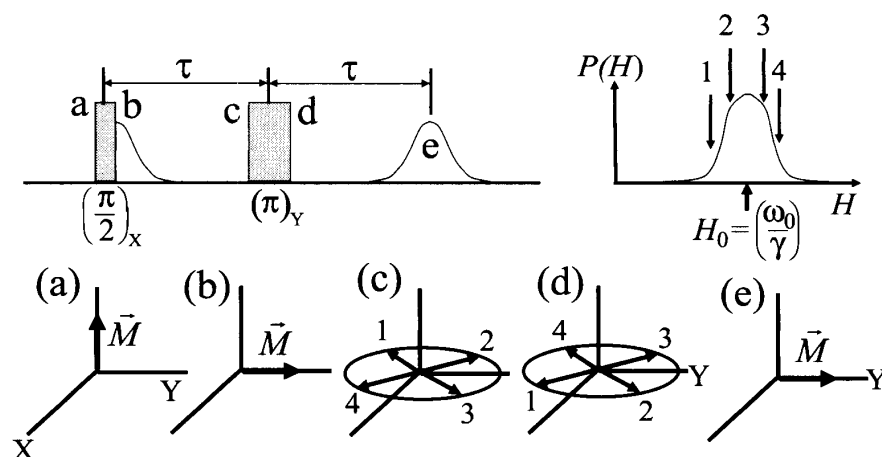


図 4: スピンエコーの原理

す。ここで注意して欲しいのは、検波後の低周波信号は回転系における磁化の運動を表していることである。特に $V_{IF,1}(t)$ 、 $V_{IF,2}(t)$ の 2 信号は回転系における磁化の Y 成分、X 成分に対応している。つまり 2 位相検波は、実験室に居ながらにして回転系での現象を見ることを可能にしているのである。

FID 信号を観測するために印加する $\pi/2$ パルスの幅は、通常 1 マイクロ秒から数 10 マイクロ秒程度である。またパルス振動磁場を印加する時にコイルに最大数 kV もの大きな電圧がかかるため、その後受信系に数マイクロ秒の不感時間が生じる。従って FID の減衰時間 T_2^* がパルス幅と不感時間の和よりずっと短い場合には、FID 信号の観測が不可能になる。これは磁性体では珍しくないことである。このような場合でも NMR 信号の観測を可能にするのが、1950 年に Erwin Hahn によって発見されたスピン・エコー (spin-echo) 法である [4]。図 4 に示すように X 軸方向に $\pi/2$ パルスを印加し、時間 τ の後 $\pi/2$ パルスの 2 倍のパルス幅を持つ π パルスを Y 軸方向に印加する。 π パルスは磁化を反転させる機能を持つ。これまでの議論で分かるように、回転系の XY 面内でどの方向に振動磁場を印加するかは高周波の位相によって決る。今の場合、 π パルスの位相を $\pi/2$ パルスに対して 90 度ずらす。 π パルスはそれまでに蓄積された核スピンの XY 面内での位相を反転させる。これは $\pi/2$ パルス後の回転系における歳差運動を逆向きに進めた情況に等しい。従って時刻 2τ で分布していた位相が再び収束して、 $\pi/2$ パルス直後の状態を再現し、スピン・エコー (spin echo) と呼ばれる NMR 信号が現れる。スピン・エコーの波形は FID の波形を左右対称につなぎ合わせた形になっている。スピン・エコーの発見は NMR の歴史上特筆すべき出来事で、今日のパルス NMR の隆盛の礎となっていると言っても過言ではない。

問題 2：図 4 を参考にスピン・エコーが発生する機構を説明せよ。上段のパルス系列の a~e の各時刻での回転系におけるスピンの状態が下段に示されている。下段の 1~4 は上段に示された特定の局所磁場を持つスピンを示す。

問題 3：Hahn のオリジナル論文によるとスピン・エコーの最初の観測に用いたパルス系列は、これとは異なり $\pi/2(X) - \tau - \pi/2(X)$ であった。このパルス系列でもエコーが生じることを説明せよ。

局所磁場の分布が完全に静的であれば、スピン・エコーのピーク強度は τ をいくら大きくしても減衰することはない。しかし

局所磁場が時間的に変動すると、 π パルスより前の磁場の平均値と後の磁場の平均値が異なるので、時刻 2τ において位相が完全に戻らない。従って一般にスピン・エコー強度は 2τ の関数として減衰する。スピン・エコーが減衰する特徴的な時間を T_2 と定義する。次項で述べるスピナー格子緩和と異なり、スピン・エコーの減衰は指数関数 $\exp(-2\tau/T_2)$ に従うとは限らない。

上に見たように磁気共鳴の正しい記述は、ゼーマン分裂した準位間の遷移という量子的な描像よりも古典

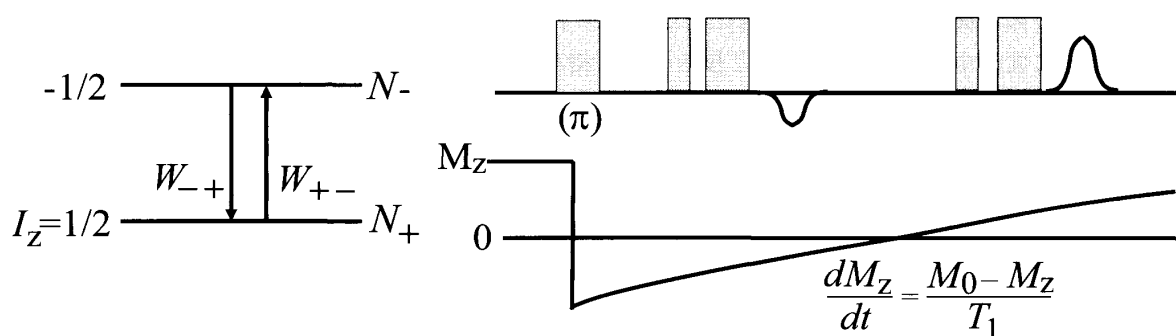


図 5: 核スピン-格子緩和率の概念と測定法

的なイメージに近い。ゼーマン準位は I_z の固有状態なので各準位を占有する粒子数を考えるだけでは、歳差運動に本質的なスピンの xy 成分を扱うことは出来ない。では歳差運動は量子力学でどう記述されるのだろうか？簡単のためスピンの $1/2$ の場合を考える。 $I_z = 1/2$ と $I_z = -1/2$ の固有状態をそれぞれ $|\alpha\rangle$ 、 $|\beta\rangle$ とすると、スピン $1/2$ の任意の状態は、波動関数 $|\psi\rangle = u|\alpha\rangle + v|\beta\rangle$ ($|u|^2 + |v|^2 = 1$) によって表される。この状態のスピンの x, y, z 成分の期待値は、

$$\langle I_x \rangle = (u^*v + uv^*)/2, \langle I_y \rangle = (-u^*v + uv^*)/2, \langle I_z \rangle = (|u|^2 - |v|^2)/2 \quad (9)$$

となる。ここで $\langle I_z \rangle$ は波動関数の係数の自乗、つまりスピンの上向き或いは下向きの状態にある確率だけで決めるのに対し、 $\langle I_x \rangle$ や $\langle I_y \rangle$ は複素数としての係数の位相に依存することに注目して欲しい。具体的に $u = |u|\exp(i\delta_1)$, $v = |v|\exp(i\delta_2)$ と書くと、 $\langle I_x \rangle = |uv|\cos(\delta_2 - \delta_1)$, $\langle I_y \rangle = |uv|\sin(\delta_2 - \delta_1)$ となる。従って巨視的な磁化が歳差運動をするということは、数多くの原子核スピンの波動関数の位相がそろっている（コヒーレントである）ことを意味する。即ち NMR の観測はとりもなおさず巨視的な系のコヒーレントな量子状態を見ていると言える。高分解能 NMR の手法が近年著しい発展をとげたのは、このコヒーレンスを巧みに制御する高度な高周波パルス系列が開発されたことによる。またコヒーレントな状態が長い時間継続するということが量子計算の実現にとって重要な要素である。今まで具体的な量子計算のデモンストレーション実験の多くが NMR を用いて行なわれた背景にはこのような事情がある。

問題 4：上記のスピン $1/2$ の波動関数を $t=0$ における初期条件とし、時間に依存するシュレディンガー方程式 $(\partial/\partial t)|\psi\rangle = (-i/\hbar)\mathcal{H}|\psi\rangle$ を解き、その後の時刻におけるスピンの各成分の期待値を求めることにより、歳差運動を説明せよ。

1.1.3 スピン格子緩和率とスピンエコー減衰率

NMR の実験の目的は大きく、電子系や格子系の静的な構造を知る事と動的な振る舞いを調べる事に分けることが出来る。前者は基本的に NMR スペクトルを解析して情報を得る。後者は色々な核磁気緩和率の測定結果を考察する。そのうち固体物理の研究で最も有用なのは核スピン-格子緩和率であり、ついでスピン・エコー減衰率である。スピン-格子緩和率 ($1/T_1$) には汎用公式があり、そのため理論との比較が行ないやすく、これまで磁性体や強相関系の物理の発展に大いに役立ってきた。これに比べると、スピン・エコー減衰率 ($1/T_2$) にはユニバーサルな公式というものが存在せず一般に解釈が難しい。しかし、 $1/T_2$ の測定でしか得られない情報もあり、非常に有用な場合がある。

スピン-格子緩和率とは静磁場方向の核磁化 M_z の変化の速さを特徴づける量で、局所磁場の揺らぎによるゼーマン準位間の遷移確率によって与えられる。簡単のためスピン $1/2$ を考えると（図 5 右）、着目している核スピン系は、周囲の電子や原子核（これらを総称して「格子」と呼ぶ）との相互作用のために、2 つ

講義ノート

の状態の間を有限の確率で遷移する。具体的には、エネルギー準位を決めている外部磁場以外の、「格子」が作る時間的に変動する局所磁場 $\vec{H}_{\text{loc}}$ と核スピンの相互作用、

$$\mathcal{H}' = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \vec{H}_{\text{loc}}(t) = -\gamma\hbar\{I^z H_{\text{loc}}^z(t) + (I^+ H_{\text{loc}}^-(t) + I^- H_{\text{loc}}^+(t))/2\}, \quad \text{ただし} \quad A^\pm = A^x \pm iA^y \quad (10)$$

を摂動として考える。この中の $I^+ H_{\text{loc}}^- + I^- H_{\text{loc}}^+$ の項がゼーマン準位間の遷移を引き起こす。今 up と down のスピンの数を N_+ 、 N_- とし、up から down への遷移確率を W_{+-} 、その逆の遷移確率を W_{-+} とすると、 N_+ 、 N_- の時間変化は

$$dN_+/dt = -dN_-/dt = -W_{+-}N_+ + W_{-+}N_- \quad (11)$$

で与えられる。熱平衡状態では準位の分布は時間変化しないので $dN_+/dt = 0$ 、従って $W_{-+}/W_{+-} = (N_+/N_-)_{\text{eq}} = \exp(\hbar\omega_0/k_B T)$ である。核磁化は $n \equiv N_+ - N_-$ に比例するが、上のレート方程式から磁化の時間変化を次のように求めることができる。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_{\text{eq}} - n}{T_1}, \quad \text{ここで} \quad \frac{1}{T_1} = W_{+-} + W_{-+}, \quad n_{\text{eq}} = N \frac{W_{-+} - W_{+-}}{W_{+-} + W_{-+}} \quad (12)$$

何らかの理由で熱平衡値からずれた核磁化は、上式で決まる T_1 の時定数で熱平衡値に向かって緩和する。通常 $\hbar\omega_0/k_B T$ は 1 よりはるかに小さいので、緩和率を計算する際には W_{+-} と W_{-+} の差を無視して、 $1/T_1 = 2W$ としてよい。しかし熱平衡においてゼロでない磁化を達成するには W_{+-} と W_{-+} の差が本質的に重要である。

実際に $1/T_1$ を測定するには図 5 左のようなパルス系列 (Inversion Recovery 法) を用いるのが最も簡単である。まず熱平衡にある核磁化に π パルスを印加し核磁化を反転する。その後核磁化は熱平衡値 M_0 に向かって回復する。 π パルスから t だけ時間が経過した時の磁化の値は (符号を含めて)、その時刻におけるスピン・エコーの強度によって知ることができる。従ってスピン・エコー強度を t に対してプロットすることにより、核磁化の回復曲線 $M(t)/M_0$ が得られる。回復曲線はスピン 1/2 の場合単純な指数関数に従う。しかしスピンが 1 以上で四重極分裂がある場合は、異なる時定数を持つ複数の指数関数の和で表される。また試料に何らかの不均一性や Disorder がある場合には、緩和率に分布が生じ回復曲線は指数関数からずれる。

スピン格子緩和率 $1/T_1$ あるいは遷移確率 W は、量子力学の標準的な公式 (フェルミの黄金率) を用いて計算することが出来る。ただし、核スピンは巨視的な自由度を持った熱浴と相互作用しているので、熱浴の状態の統計分布を考える必要がある。結果は、局所磁場の時間相関関数を用いて次のように簡潔に表せる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma\hbar}{2} \right)^2 \sum_{n,m} \exp(-\beta\epsilon_n) [|\langle m|H_{\text{loc}}^+|n\rangle|^2 \delta(\epsilon_m - \epsilon_n + \hbar\omega_0) + |\langle m|H_{\text{loc}}^-|n\rangle|^2 \delta(\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega_0)] \\ &= \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{H_{\text{loc}}^-(0), H_{\text{loc}}^+(t)\} \rangle \exp(i\omega_0 t) dt \quad \text{ただし、} \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \{A, B\} = \frac{AB + BA}{2} \end{aligned} \quad (13)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は統計平均を意味する。また NMR においては常に $k_B T \gg \omega_0$ なので、 $\{H_{\text{loc}}^-(0), H_{\text{loc}}^+(t)\}$ は単に $H_{\text{loc}}^-(0)H_{\text{loc}}^+(t)$ で置き換えて良い。この式は、スピン格子緩和率が外部磁場に垂直な局所磁場成分の時間相関関数、より正確には、NMR 周波数における揺らぎの振幅によって与えられることを示している。この公式は、遷移確率が遷移を引き起こす摂動場の相関関数で与えられるという、固体物理学にしばしば現れる一般法則の一例であり、中性子や X 線の散乱断面積にも同様の公式が成り立つ。

問題 5：上記の公式を導け。

次節で説明するように、我々に興味があるのは固体中の電子スピンや軌道磁気モーメントによる局所磁場であり、これは通常 100 メガヘルツ程度の NMR 周波数より遥かに速く揺らいでいる。今簡単のため局所磁場の揺らぎが等方的であると仮定して、その特徴的な相関時間を τ_c とすると、時間相関関数のフーリエ変換 $G(\omega) = \int \langle H_{\text{loc}}(0)H_{\text{loc}}(t) \rangle \exp(i\omega t) dt$ は図 6 に示すように周波数軸上で $1/\tau_c$ 程度の幅を持つはずである。 $1/T_1 = (\gamma^2/2)G(\omega_0)$ であるが、 $\omega_0 \ll 1/\tau_c$ なので、 $\omega_0 \approx 0$ と考えて良い。 $G(0)$ は大雑把には図 6 のスペクトルの面積とその巾 $1/\tau_c$ の比で与えられるが、面積

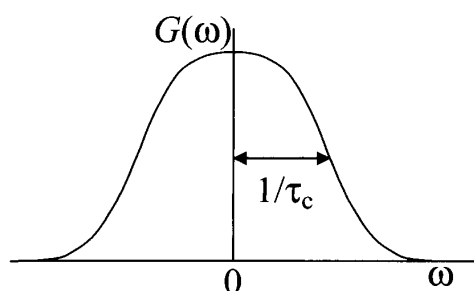


図 6: 局所磁場の揺らぎと核スピナー格子緩和率

$\int G(\omega)d\omega = 2\pi\langle H_{\text{loc}}^2 \rangle$ は局所磁場の瞬間的な大きさで決まる。従って、

$$1/T_1 \approx \gamma^2 G(0) \approx \pi\gamma^2 \langle H_{\text{loc}}^2 \rangle \tau_c \quad (14)$$

となる。この式は揺らぎが速くなるほど（ τ_c が小さくなるほど）スピナー格子緩和率が抑制されるという「運動による先鋭化」(motional narrowing) の効果を表している。 γH_{loc} は、局所磁場によって引き起こされる核スピンの瞬間的なラーモア振動数であると解釈できる。(13) 式では緩和率を遷移確率の公式から導いたが、別の見方をすると、仮に $t = 0$ で多数の核スピンの方向がそろっていたとして、その後それぞれの核スピランダムな局所磁場の回りを歳差運動することによって全体の核磁化が減衰する過程であると考えられる。もし局所磁場の揺らぎが γH_{loc} に比べてゆっくりであれば、磁化は $1/\gamma H_{\text{loc}}$ 程度の時間で減衰してしまうが、揺らぎが速ければ核スピラン歳差運動によって十分に方向を変える前に局所磁場が変化してしまう。そうすると核スピンは有効に歳差運動することが出来ない。結局、核スピンは $1/\gamma H_{\text{loc}}$ 程度の時間で平均した局所磁場を感じることであり、緩和率は瞬間的なラーモア周波数 γH_{loc} より因子 $\gamma H_{\text{loc}} \tau_c$ だけ抑制されることになる。この考え方は多くの系におけるスピナー格子緩和率を直感的に理解する上で有効である。

局所磁場の揺らぎによって、 $1/T_2$ も同様に考えることができる。歴史的には緩和現象の理論的な取り扱い、主として FID 或いはそのフーリエ変換である共鳴線形を対象として発展した [1, 2]。その場合は局所磁場が静的な場合を含めて、ある程度統一的な定式化が可能である。例えば教科書 [1] には

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_{\text{loc}}^z(0) H_{\text{loc}}^z(t) \rangle dt \quad (15)$$

という公式が載っている。この第 1 項は $1/T_1$ と同じプロセス、即ちラーモア周波数成分の局所磁場の揺らぎによるゼーマン準位間の遷移が横磁化の緩和にも同等に働くことを示している。この項は正しいが、第 2 項はスピン・エコー減衰率には適用できない。この公式では、局所磁場が時間に依らず静的な場合でも $1/T_2$ に寄与することを示しているが、前に説明したように静的な磁場分布はスピン・エコー減衰を引き起こさない。通常 $1/T_2$ は横緩和率、或いはスピンスピン緩和率と呼ばれるが、多くの場合上記のように FID の減衰を念頭においているので、スピン・エコーを用いて測定した場合は「スピン・エコー減衰率」と呼ぶ方が間違いがない。強相関電子系の実験においては殆どの場合、共鳴線形は静的な局所磁場分布に支配されており、ダイナミクスに関する情報を与えることはない。スピン・エコー法は静的な分布の影響を排除して、純粋に動的な効果だけを見る点で有効であるが、その分理論的な解釈は難しくなったと言える。それでも時刻 0 から τ までの間に回転系において蓄積された X Y 面内の位相が、 π パルスによって反転する、というスピン・エコーの原理を思い出せば、Z 方向の局所磁場の揺らぎによるスピン・エコー減衰曲線を定式化することは可能である。時刻 2τ における核スピンの位相は

$$\phi(2\tau) = \gamma \left(\int_0^\tau H_{\text{loc}}^z(t) dt - \int_\tau^{2\tau} H_{\text{loc}}^z(t) dt \right) \quad (16)$$

と表される。従ってこの位相 $\phi(2\tau)$ の分布関数を $P_{2\tau}(\phi)$ とすれば、スピン・エコー減衰曲線は

$$\frac{M(2\tau)}{M(0)} = \int P_{2\tau}(\phi) \cos(\phi) d\phi \quad (17)$$

となる。しかしこのままでは実験の解析に用いることは困難である。仮に $P_{2\tau}(\phi)$ がガウシアンで表されると仮定すると、 $M(2\tau)/M(0) = \exp(-\langle\phi^2\rangle/2)$ となり、局所磁場の相関関数を用いてスピン・エコー減衰関数を表すことが可能になる [5]。

1.2 固体中の超微細相互作用、四重極相互作用

1.2.1 磁氣的相互作用

次に局所磁場の原因となる電子と原子核の相互作用について見て行こう。(詳細は教科書 [2, 3, 6] などを参照されたい。) 出発点となるのは、外部磁場 $\vec{H}_0$ が作るベクトルポテンシャル $\vec{A}_0 = (\vec{H}_0 \times \vec{r})/2$ と核磁気モーメントが作るベクトルポテンシャル $\vec{A}_N = \vec{\mu} \times \vec{r}/r^3 = \nabla \times \vec{\mu}/r$ の中におかれた 1 個の電子のハミルトニアンである。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left\{ \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}_0(\vec{r}) + \frac{e}{c} \vec{A}_N(\vec{r}) \right\}^2 + 2\mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{S} + 2\mu_B \nabla \times \vec{A}_N \cdot \vec{S} + V(\vec{r}) \quad (18)$$

ここで $\vec{r}$ は原子核を原点とした電子の位置を示す。核磁気モーメントが存在しない $\vec{A}_N = 0$ の場合と比較すると、電子と原子核スピンの相互作用は、括弧を展開した時の (1) $\vec{A}_N$ と $\vec{p}$ のクロス項、(2) $\vec{A}_0$ と $\vec{A}_N$ のクロス項、(3) $|\vec{A}_N|^2$ に比例する項、(4) $2\mu_B \nabla \times \vec{A}_N \cdot \vec{S}$ の 4 つの項から生じることが分かる。このうち、(1) は $2\mu_B \vec{l} \cdot \vec{\mu}/r^3$ に等しく、電子の軌道角運動量 (軌道電流) と核スピンの相互作用を表す。(2) は電子の反磁性電流と核スピンの相互作用を表し、反磁性化学シフト (diamagnetic chemical shift) を与える。(3) は原子核が複数あるときに、電子を媒介とした核スピン間の結合を与える。(4) は電子のスピン磁気モーメントと核スピンとの相互作用であるが、原点の特異性に注意して計算すると、 $2\mu_B [-\vec{S}/r^3 + 3(\vec{S} \cdot \vec{r})\vec{r}/r^5 + 8\pi\delta(\vec{r})\vec{S}] \cdot \vec{\mu}$ となる。通常の反磁性物質では (2) と (3) が重要で、例えば有機化合物の構造決定などはこれらの情報に基づいて行なわれる。しかし、磁性体や強相関電子系では、電子のスピンや軌道自由度に関わる (1) と (4) が重要である。この 2 項をまとめて以下のように、電子の作る磁氣的な超微細磁場 (magnetic hyperfine field) $\vec{H}_{\text{hf}}$ と核スピンの相互作用として表すことができる。

$$\mathcal{H}_M = -\hbar\gamma\vec{I} \cdot \vec{H}_{\text{hf}}, \quad \vec{H}_{\text{hf}} = 2\mu_B \sum_i \left[\frac{\vec{l}_i}{r_i^3} + \left\{ -\frac{\vec{S}_i}{r_i^3} + \frac{3(\vec{r}_i \cdot \vec{S}_i)\vec{r}_i}{r_i^5} \right\} + \frac{8\pi}{3} \vec{S}_i \delta(\vec{r}_i) \right] \quad (19)$$

ここでは、多電子系を考えて個々の電子からの寄与の和をとった。この表式が前節で現象論的に考えた局所磁場の具体例を与える。(局所磁場のもう一つの例は、近傍にある核磁気モーメントからの双極子磁場である。) 超微細磁場 $\vec{H}_{\text{hf}}$ は電子系に対する物理量 (演算子) であり、その熱平均値が NMR 共鳴線の位置と線形を与え、時間的な揺らぎが緩和率を決定する。一般に金属や磁性体では、磁場をかけるとスピン偏極や軌道磁気モーメントが現れるので、有限の超微細磁場が発生する。その場合、共鳴周波数は

$$\omega_{\text{res}} = \gamma|\vec{H}_0 + \langle\vec{H}_{\text{hf}}\rangle| \quad (20)$$

と変更を受ける。超微細磁場がない場合の共鳴周波数 $\omega_0 = \gamma H_0$ との差と ω_0 の比 $K = (\omega_{\text{res}} - \omega_0)/\omega_0$ を周波数シフト或いは単にシフトと言う。(金属の場合は金属 Cu において最初にこのような効果を発見した Walter Knight に因んでナイトシフトと呼ぶ。) 実際の固体においてこれがどのように観測されるかは次節で説明する。

1.2.2 電気四重極相互作用

1/2 より大きなスピンを持つ原子核は、一般に磁気モーメントに加えて電気四重極モーメントを持つ。これは原子核内部の電荷分布（陽子の分布）が球対称からずれて、回転楕円体の形状を取ることに起因する。このような原子核が勾配のある電場中に置かれると、原子核のエネルギーは回転楕円体の向きに依存する。即ち、核スピンのエネルギー準位が分裂する。この効果は、通常の電磁気学でやるように、原子核中の電荷分布 $\rho(\vec{r})$ と周囲の電子や格子が作る静電ポテンシャル $V(\vec{r})$ の間のクーロン相互作用

$$\mathcal{H}_Q = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (21)$$

を多重極展開することで、取り扱うことができる。原子核の大きさは電子の軌道半径や格子間距離に比べて充分小さいので、ポテンシャルを原点付近で展開して

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{r=0} + \sum_{i,j} x_i x_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} \quad (22)$$

これを上式に代入すると、第1項は定数を与え、第2項（電気双極子）は恒等的にゼロとなる。電気四重極相互作用を与える第3項は次のように書くことができる。

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad (23)$$

ここで、

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} \\ Q_{ij} &= \int \rho(\vec{r}) \left(x_i x_j - \frac{r^2}{3} \right) d\vec{r} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} (I(I+1)) \right\} \end{aligned} \quad (24)$$

最後の変形には Wigner-Eckart の定理を用いた。 Q_{ij} は原子核の電気四重極テンソルである。 Q は原子核の四重極モーメントで原子核の種類によってユニークに決まる量である。 V_{ij} は電場勾配テンソルと呼ばれ、原子核の位置から見た結晶構造の対称性や周囲の電子の電荷分布（波動関数）を敏感に反映する。従って強相関電子系において構造相転移や電荷秩序などの相転移を検証する有力なプローブとなり、また秩序構造を決定する際に有益な情報を与える。

1.3 NMR で見る固体の性質

ここでは前節で述べた超微細相互作用や電気四重極相互作用が、NMR スペクトルや緩和率にどのような影響を与え、そこから電子系の性質についてどのようなことが分かるのか、一般的な例を述べ、次章以降の強相関電子系の問題を理解する準備としたい。

1.3.1 超微細磁場の静的効果

まず電気四重極相互作用がない場合を考える。NMR スペクトルの形状は、超微細磁場の静的な値（熱平均値）によって決る。超微細磁場には (19) 式に示される 3 つの項がある。第1項は電子の軌道電流による磁場 $\vec{H}_{\text{orb}}$ である。遷移金属化合物では、結晶場の効果により基底状態の軌道は通常縮退していないので（Jahn-Teller 効果）、ゼロ磁場では軌道角運動量は消失している。しかし磁場をかけると励起状態が混成し、有限の軌道磁気モーメントが生じる（van Vleck 常磁性）。軌道電流によるシフトは van Vleck 磁化率に比例し、比例定数（結合定数）は $2\langle 1/r^3 \rangle$ で与えられる。（ $K_{\text{orb}} = H_{\text{orb}}/H_0 = 2\langle 1/r^3 \rangle \chi_{\text{vv}}$ ）この事情は

講義ノート

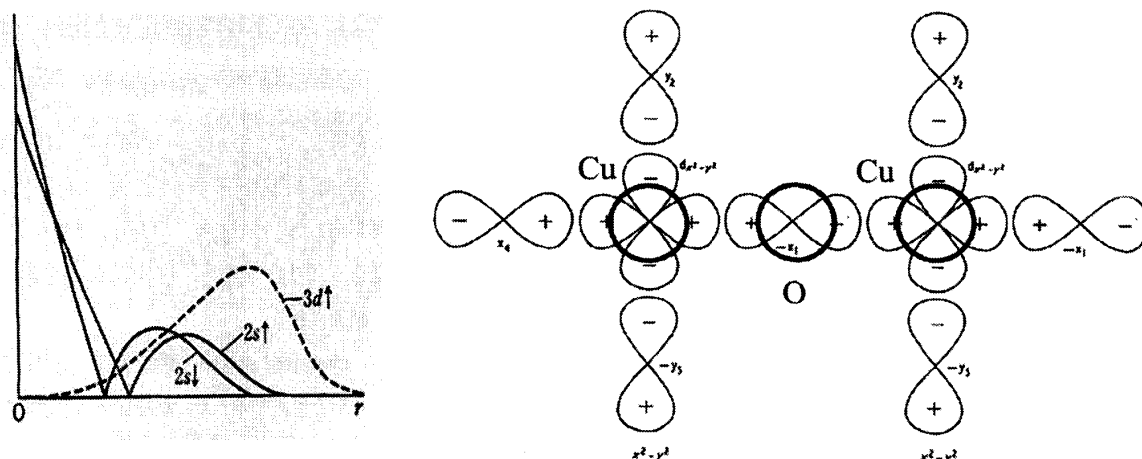


図 7: 左: 内殻偏極 (core polarization) による超微細磁場の発生機構。右: 銅酸化物における銅原子核及び酸素原子核における超微細相互作用。

金属においても同様である。第 2 項はスピン磁気モーメントからの双極子磁場で、着目する原子核から見て s 波以外の状態にある電子のみが寄与をする。第 3 項はフェルミ接触磁場 (Fermi contact field) と呼ばれる項で s 電子のみが寄与を持つ。遷移金属化合物でスピン磁気モーメントを担うのは d 電子なので、この議論からは遷移金属元素の原子核には双極子磁場のみが働き、従って鉄やニッケルなど立方対称性を持つ構造では超微細磁場がゼロとなるはずである。しかし実際にはそのようなことはなく、例えば fcc 金属コバルトの Co 原子核には -20 テスラもの負の超微細磁場が存在する。これは図 7 左に示したように、スピン偏極した $3d$ 電子がより内側の内殻 s 電子に対して交換ポテンシャルを及ぼすために、内殻電子の波動関数がスピンの向きによって異なるために内殻 s 電子のスピン偏極が、 d 電子とは逆向きに生じることによる (core polarization)。3d 遷移金属元素における結合定数の目安は、軌道、スピン双極子、接触磁場、内殻偏極、についてそれぞれ、30、 $-20 \sim +20$ (異方的)、100、 -10 T/ μ_B 程度である。

絶縁体磁性体においては、スピン密度は主として局在した d 電子や f 電子によって担われており、超微細磁場は磁気モーメントを持つ磁性元素サイトからの寄与の和として次のように書ける。

$$\vec{H}_{\text{hf}} = \sum_i \vec{A}_i \cdot \vec{S}_i \quad (25)$$

(f 電子の場合はスピン・軌道相互作用が強く全角運動量 $\vec{J}$ が良い量子数となっているので、 $\vec{S}$ の代わりに $\vec{J}$ を考えればよい。、以下暫くは d 電子の場合を考える。) 超微細結合テンソル $\vec{A}_i$ には双極子磁場、接触磁場、内殻偏極の寄与が全て含まれる。磁性サイトの原子核を観測している場合は、通常は同じサイト上の磁気モーメントからの寄与が最も大きい。これはオンサイトの異方的 d 軌道上のスピン密度からの双極子磁場¹と等方的な接触磁場の和である。しかし、共有結合性が比較的強い場合は、 d 軌道は隣接する陰イオンの p 軌道との混成を通じて、更に隣の遷移金属サイトの s 軌道と混成する (図 7 右)。この混成は僅かであるが、 s 電子の接触磁場は非常に大きいので、隣接するスピンとの結合はしばしば無視できない。これを transferred hyperfine interaction という。この機構は超交換相互作用に類似しているので、超交換結合の大きい銅酸化物などでは特に大きな値となる [7]。例として図 7 右に示した銅酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の場合、銅サイトの超微細磁場は異方的なオンサイトの寄与と隣接する 4 サイトからの等方的な寄与の和で表される。

$$\vec{H}_{\text{hf}}^{\text{Cu}} = \vec{A} \cdot \vec{S}_0 + \sum_{i=1}^4 B \vec{S}_i \quad (26)$$

¹一般にはスピン軌道相互作用によって、波動関数が変形する効果や軌道磁気モーメントが生じる効果を考慮する必要がある [6]。

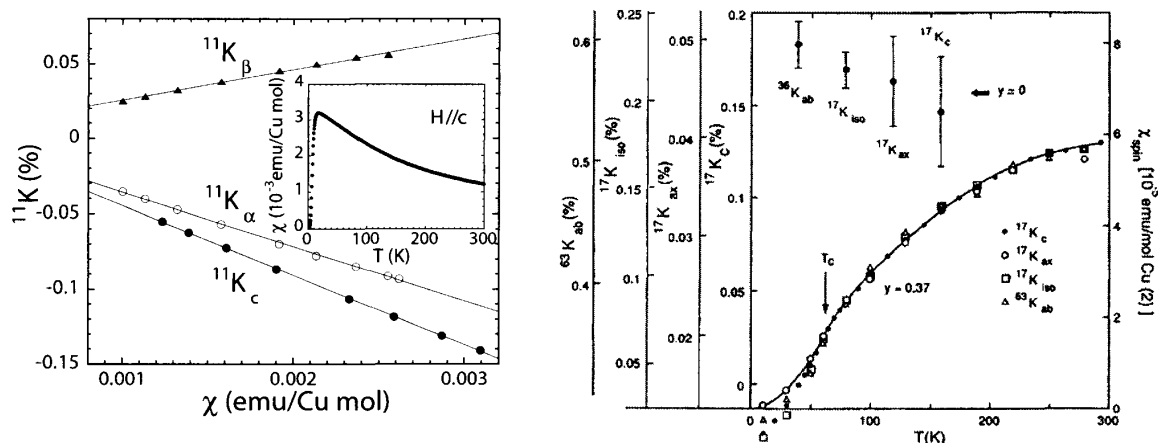


図 8: 左: 直行ダイマー擬 2 次元スピン系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ におけるホウ素サイトの $K-\chi$ プロット [8]。 α, β は ab 面内の直交する 2 つの方向を表す。挿入図は磁化率の温度依存性を表す。磁化率は低温で急激に減少し、基底状態がシングレットであることを示している。右: アンダードープ領域にある $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ における銅、酸素サイトのシフトの温度依存性の比較 [9]。凡例は上から酸素サイトのシフトの c 成分、 $(K_{\parallel} - K_{\perp})/3$ で定義される異方的成分 ($\parallel, \perp$ は Cu-O-Cu 結合軸に平行、垂直成分を表す)、 $(K_{\parallel} + 2K_{\perp})/3$ で定義される等方的成分、 Cu サイトのシフトの ab 面内成分を示す。

次に遷移金属原子と結合するアニオンサイトを考えよう。例えば銅酸化物の酸素サイトの場合、酸素の p_{σ} 軌道や s 軌道と隣の Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道との混成により、スピン密度の一部が酸素上の軌道に移り、それが酸素原子核に双極子磁場や接触磁場を及ぼす。しかしこのスピン密度は主として両隣にある Cu サイトにあるスピン自由度に付随したもので、超微細相互作用としては 2 つの Cu スピンからの寄与の和として表すのが適切である。

$$\vec{H}_{\text{hf}}^{\text{O}} = \sum_{i=1}^2 \tilde{C} \cdot \vec{S}_i \quad (27)$$

この表式は Cu スピンが反強磁性状態にあるときは $(\langle \vec{S}_1 \rangle = -\langle \vec{S}_2 \rangle)$ 、酸素サイトに内部磁場が発生しないという実験事実整合している。

最後に遷移金属原子と直接結合しない非磁性金属サイト（銅酸化物では Ba , La , Hg など）に関しては、磁性イオン上のスピン磁気モーメントからの古典的な双極子磁場が主要な寄与となる場合が多い。しかし、 Cs , Ba , La , Hg , Pb など重い元素の場合、 s 電子との混成が非常に僅かであっても、量子数の大きな s 軌道の巨大な接触磁場によって、双極子磁場と同程度かそれ以上の超微細磁場が生じることがあるので注意が必要である。

以上述べたように、強相関電子系における超微細結合定数を与えるメカニズムは非常に複雑であり、また符合の異なる寄与の和である場合も多く、第一原理計算でこれを評価することは現時点ではあまり成功しているとは言えない。むしろ実験で決めるパラメータと考えるべきである。このために通常できることは、常磁性状態におけるシフトの温度依存性を測定し、磁化率と比較することである。常磁性状態では各サイトのスピンはすべて同じ熱平衡値を持ち磁場方向を向いている ($\langle \vec{S}_i \rangle = \chi \vec{H}_0$)。従ってシフトは磁化率と同じ温度依存性を示す。

$$K(T) = K_0 + \left(\sum_i A_i^{zz} \right) \chi(T) \quad (28)$$

ここで K_0 は化学シフトや軌道シフトなど、温度に依存しない寄与の和を表し、磁場方向を z 軸にとった。シフトを磁化率に対してプロットすると直線が得られ、その傾きから結合テンソルの磁場方向の成分 $\sum_i A_i^{zz}$

講義ノート

が実験的に求められる。これを $K-\chi$ プロットという。磁場の方向を変えて測定することにより、結合定数の異方性も決定できる。一例を図 8 左に示す。これは次章で議論する擬 2 次元スピン系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ におけるホウ素サイトの結果である [8]。この方法は色々な物質に適用できるが、気をつけなければならないのは、見ている原子核が複数のスピンと結合している場合、結合定数の和しか決定できないという点である。 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の場合も、ホウ素サイトは古典的な双極子磁場以外に、最近接の 1 つの Cu サイトのスピンと次近接の 2 つ Cu スピンから transferred hyperfine field を受けていると想定されるが、この実験だけでは個々のサイトからどれだけの磁場を受けているかは分からない。勿論、銅酸化物における酸素サイトの様に、結合する 2 つの Cu スピンが対称的な位置にある場合は結合テンソルが等価なのでこのような問題は存在しない。アンダードープ領域の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6x}$ における銅、酸素サイトのシフトの温度依存性をを比較した結果を図 8 右に示す [9]。図 7 右に示した軌道から予想されるとおり、シフトの温度依存性は Cu サイトでは c 軸の周りに対称的、酸素サイトでは Cu-O-Cu 結合軸の周りに対称的である。残念ながらこの試料は少量の不純物相が磁化率に影響を与えていたので、 $K-\chi$ プロットが直線にならない。他の実験と組み合わせて結合定数の値は、Cu サイトについて $A_{cc} = -32.6, A_{aa} = A_{bb} = 6.8, B = 8.1$ T、酸素サイトについて $C_{\parallel} = 9.4, C_{\perp} = 6.0$ T、と評価されている。高温超伝導体の研究初期には、Cu サイト上のスピンを担う d 電子と、主として酸素サイトの p 軌道にドープされたホールが独立に振舞うのではないかという議論がされたが、全てのシフトが同じ温度依存性を示すこの結果は、両者が強く結合して全体として 1 つのスピン自由度を持つことを示している [9, 10]。

一般に、非磁性サイトの核スピンの結晶学的に等価な複数の磁性サイトと結合している場合、それらの結合テンソルの間には結晶の対称性に基づく関係がある。シフトの測定から結合テンソルに関して最大限の情報を得るには、次章で議論するように空間群の対称性に基づいた考察が必要である。

1.3.2 超微細磁場の動的効果

前節ではスピン-格子緩和率の一般公式 (13) を与え、運動による先鋭化が働いているときの近似式 (14) を示した。ここではその具体例を 2 つ挙げよう。最初は絶縁体磁性体の高温極限における核磁気緩和率を考える。図 9 左に示すように、 z 個の最近接スピンと交換相互作用 $\mathcal{H} = J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ で結ばれているスピン系を考え、核スピンはそのうちの 1 つのスピンから等方的な超微細磁場 $A\vec{S}_i$ を受けているとする。瞬間的な局所磁場の大きさは $\langle H_{\text{loc}} \rangle = AS$ である。高温極限ではスピン間に相関がなく、各スピンは周囲のスピンからのランダムな交換磁場の回りを歳差運動することによって向きを変える。この場合、スピンの相関時間は $1/\tau_c = \sqrt{z}JS/\hbar$ で与えられる。(これは次のように考えれば良い。最近接の 1 つのスピンからの交換磁場は $JS/\gamma_e\hbar$ であるので、ラーモア周波数は $\omega_{\text{ex}} = JS/\hbar$ となる。最近接サイトが多数あれば、時間相関はガウシアン $\exp(-t^2/2\tau_c^2)$ で減衰し、 $1/\tau_c^2$ が近接サイト数に比例すると考えられる。) これらを (14) 式に代入すると、 $1/T_1 = \hbar\gamma^2 A^2 S/(\sqrt{z}J)$ となる。守谷によるハイゼンベルグ模型の高温展開を用いたより正確な結果 [11]

$$\frac{1}{T_1} = \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{\hbar\gamma^2 A^2 \sqrt{S(S+1)}}{\sqrt{z}J} \quad (29)$$

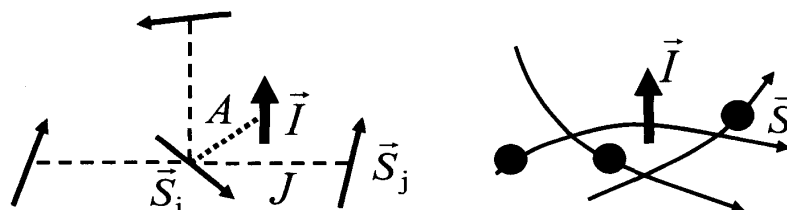


図 9: 核磁気緩和率の簡単な例。左：絶縁体磁性体の高温極限。右：金属中の自由電子。

と比べてもそれ程悪い近似ではない。

もう1つの例は金属中の自由電子による緩和である（図9右）。フェルミ準位における状態密度が $\rho(\epsilon_F)$ である自由電子系から超微細磁場 $A\vec{S}$ （自由電子なので $S=1/2$ ）を受けている核スピンの緩和率を考える。良く知られているように、この問題では遷移確率が正確に計算できて次のコリングガ則（Korringa relation）と呼ばれる結果が得られている。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{4} \hbar \gamma^2 A^2 \{\rho(\epsilon_F)\}^2 k_B T \quad (30)$$

この問題を（14）式に従って考える。前の例にならうと、局所磁場の大きさは $\langle H_{\text{loc}} \rangle = A/2$ となるが、今の場合フェルミ縮退しているの、自由に向きを変えることのできる電子の数は $\rho(\epsilon_F)k_B T$ の割合しかない。従って、 $\langle H_{\text{loc}}^2 \rangle = A^2 \rho(\epsilon_F)k_B T/4$ とするのが妥当であろう。一方局所磁場の揺らぎは電子の運動によるので、少々荒っぽいが相関時間はバンド幅あるいは状態密度そのもので与えられる $1/\tau_c = 1/\{\hbar\rho(\epsilon_F)\}$ と考えて良いだろう。結果は $1/T_1 = \hbar \gamma^2 A^2 \{\rho(\epsilon_F)\}^2 k_B T/4$ となり、正確な結果とオーダーは一致する。自由電子系の大きな特徴は、磁化率が状態密度に比例し、従ってナイトシフト K が $A\rho(\epsilon_F)$ に比例するので、 $1/(T_1TK^2)$ が次のように物質に依らず原子核の種類だけで決まるユニバーサルな値を示すことである。

$$\frac{1}{T_1TK^2} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma}{\mu_B} \right)^2 \equiv S \quad (31)$$

ただし、遷移金属のようにフェルミ準位上に複数のバンドが存在する場合は、この結果は変更を受けるので注意が必要である [3]。実際の金属における $1/(T_1TK^2)$ の測定値はユニバーサルな値 S と異なることが多いが、その原因の中で最も重要なのは電子相関の効果である。大雑把に言うと、波数ゼロの強磁性的な相関があると $1/(T_1TK^2S)$ が1より小さくなり、有限の波数を持つ反強磁性的な相関が発達すると $1/(T_1TK^2S)$ が1より大きくなる [12]。

1.3.3 電気四重極相互作用の効果

ここでは $I \geq 1$ の核スピン系について、電気四重極相互作用がある場合のNMRスペクトルの特徴を述べる。詳細は教科書 [2, 3] を参照されたい。電気四重極相互作用は（23,24）式で与えられているが、電場勾配テンソル V_{ij} は2回の対称テンソルなので、適当な直交主軸系を取ると対角化できる。絶対値が最大の主値に対応する主軸を z 軸とし、最小絶対値の主値に対応する主軸を x 軸に選ぶ。（ $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ 、ただし $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ ）すると

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad \text{ただし } eq = V_{zz}, \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (32)$$

となる。電場勾配が軸対象であれば、 $\eta = 0$ である。 η を非対称パラメータという。外部磁場、或いは超微細磁場が存在する場合は、このハミルトニアンとゼーマン相互作用 $\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_{\text{eff}}$ ($\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_0 + \langle \vec{H}_{\text{hf}} \rangle$) を合わせて、エネルギー準位を考える必要がある。 $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ の場合、 $\mathcal{H}_Q$ を摂動として扱うと、もともと1本であった共鳴線が $2I$ に分裂する。逆の場合には、四重極分裂した準位間の共鳴線が弱い磁場によって分裂或いはシフトする。

ゼロ磁場共鳴 (NQR)：最初に磁場がない場合を考える。 $\eta = 0$ の場合は特に簡単で I_z の固有状態がエネルギー固有状態となり、エネルギーは I_z の固有値 $m = -I, -I+1, \dots, I$ を用いて $E_m = (\hbar\nu_Q/2)(m^2 - I(I+1)/3)$ (ただし $\nu_Q = 3e^2qQ/\hbar 2I(2I-1)$) となる。（各準位は2重に縮退している。）四重極分裂があると、ゼロ磁場においても $m \neq 1/2$ に対して $|I_z = m\rangle$ と $|I_z = m-1\rangle$ の2準位間の共鳴を観測することが可能になり、共鳴周波数は $\nu_m = (E_m - E_{m-1})/\hbar = \nu_Q(2m-1)/2$ で与えられる。磁場が存在しないときの共鳴を、核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance, 略して NQR) と呼ぶ。スピン I が半奇数のときは、 $\nu_Q, 2\nu_Q, \dots, (I-1/2)\nu_Q$ と、基本周波数の整数倍の $I-1/2$ 本の共鳴線が観測される。整数スピンの場合は、 $\nu_Q/2, 3\nu_Q/2, \dots, (I-1/2)\nu_Q$ と I 本の等間隔な共鳴線が現れる。

講義ノート

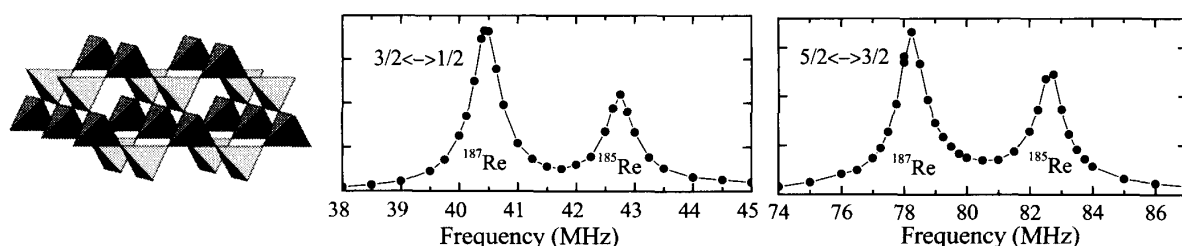


図 10: 左: パイロクロア格子。中及び右: パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ における Re サイトの 5K における NQR スペクトル [14]。それぞれの同位体について 2 本の共鳴線の周波数比は明瞭に 2 からずれている。

一方、電場勾配が非対称になると ($\eta \neq 0$)、NQR スペクトルに大きな変化が現れる [2]。整数スピンの場合は $|I_z = \pm m\rangle$ の 2 状態の縮退が解け、各共鳴線が 2 本に分裂する。半奇数スピンの場合は縮退は解けないが (クラマースの定理)、共鳴周波数は基本周波数の整数倍とはならない。このズレは η が小さいとき η の 2 乗に比例する。例えば $I = 5/2$ の場合、 $\nu_{5/2}/\nu_{3/2} = 2 - (70/27)\eta^2$ 。強相関電子系で NMR を観測する原子核は半奇数スピンを持つものが圧倒的に多い。軸対称性からのズレに対する NQR 周波数の敏感性は、構造相転移を検出するのに役に立つ。

例としてパイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の Re (レニウム) サイトにおける NQR スペクトルを図 10 に示す。結晶中では Cd、Re それぞれが、パイロクロア格子と呼ばれる正四面体が連なった格子 (図 10 左) を形成する。この物質はパイロクロア酸化物としては初めて超伝導 (臨界温度 1 K) が発見された物質である [13]。常温では立方晶のパイロクロア構造をとり、正四面体の頂点にある Re サイトは [111] 方向に 3 回軸を持つ。従って電場勾配は軸対称のはずである。Re 原子核には 2 つの同位体があり、5 K において両者の NQR スペクトルが観測されたが、図に示すように 2 本の共鳴線の周波数比は明瞭に 2 からずれている [14]。このことは低温の構造が立方晶より低対称になっていることを意味する。この実験の当時、200K 及び 120K で何らかの相転移があることは分かっていたが、低温の構造はまだ不明であった。NQR によって初めて明らかにされた結晶構造の対称低下は、その後の精密な構造解析への有益な指針となった。

弱い磁場をかけると NQR 共鳴線は分裂する。臨界磁場の低い超伝導体など、強磁場によって物性が変わってしまう物質に対してこの方法を使うと、弱い磁場下で磁気的シフトを測定することができる。やや複雑になるのでここでは省略する。

強磁場下での四重極効果: 次に強磁場下でゼーマン相互作用が支配的な場合に、NMR スペクトルが四重極相互作用によってどのような影響を受けるかを見てみよう。図 1(a) に示すように、ゼーマン相互作用しかなければ準位間の間隔はみな等しく、 $2I$ 本の共鳴線の周波数は全て $\nu_0 = \gamma H_{\text{eff}}/2\pi$ に縮退している。(NMR スペクトルを議論するときは角周波数ではなく振動数 (Hz) を単位とすることが多いので、これまでの表式を 2π で割ってある。) これに四重極相互作用 (32) 或いは (23, 24) が加わったときにどうなるかを見るには、摂動の 1 次または 2 次の計算をすればよい。この計算は教科書 [2] に詳述されているので、ここでは省略し結果だけを述べる。磁場方向を量子化軸 ζ にとると、 $|I_\zeta = m\rangle$ と $|I_\zeta = m-1\rangle$ の 2 状態間の周波数 ν_m は、摂動の一次で $\nu_m^{(1)} = [3eQ/4I(2I-1)](2m-1)V_{\zeta\zeta}$ だけシフトする。電場勾配の主軸座標系 (xyz) における磁場の極角を θ 、方位角を ϕ とし、座標変換により $V_{\zeta\zeta}$ を主値で表すと

$$\nu_m^{(1)} = \frac{\nu_Q}{2} [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi] \left(m - \frac{1}{2} \right) \quad (33)$$

となる。1 次のシフトの大きさは磁場に依存しない。特に重要なのは、半奇数スピンの場合 $m = 1/2$ の中心線に対しては 1 次のシフトがゼロであること、またスピンの値に関わらず $\nu_m^{(1)}$ と $\nu_{-m+1}^{(1)}$ は大きさが等しく符号が反対であること、の 2 点である。従ってもともと縮退していた共鳴線は、中心周波数が変化せずに左右対称に等間隔の $2I$ 本に分裂する。このため $m = 1/2$ 以外の共鳴線は (四重極) サテライトと呼ばれる。ここには示さないが 2 次摂動のシフト $\nu_m^{(2)}$ も計算されており、非対称な場合も含めた一般式は文献

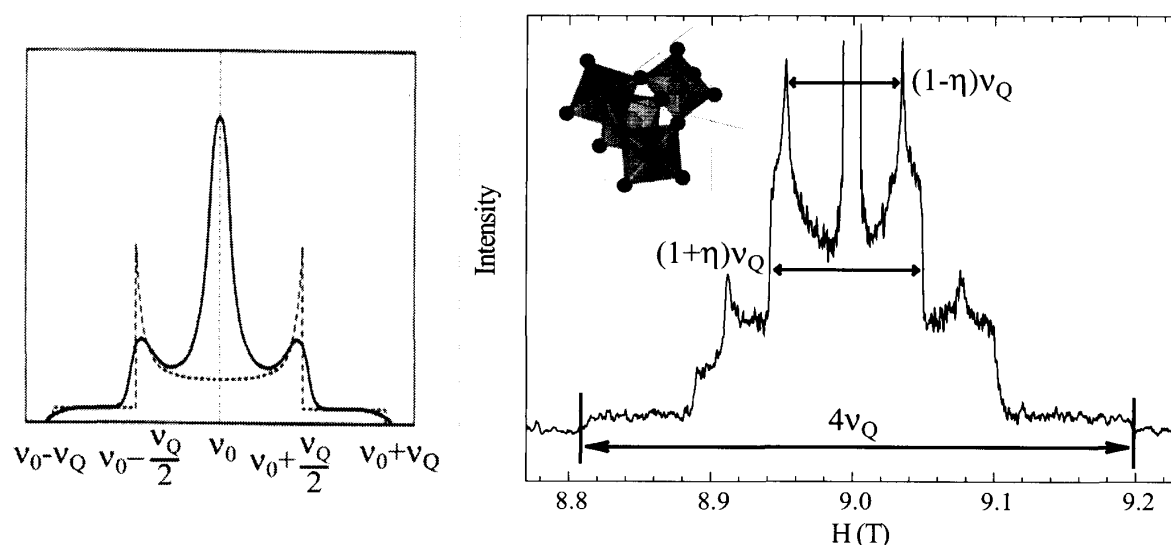


図 11: 左: $I = 3/2$ の核スピンの対する $\eta = 0$ の場合の四重極粉末パターン。右: パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における酸素サイトの 250K の粉末 NMR スペクトル [16]。このような幅の広いスペクトルは、スピン・エコー信号のフーリエ変換を、磁場を少しずつ変えながら重ね合わせるによって得られる。

[15] に示されている。2 次のシフトに関して注意すべきことは、半奇数スピンの $m = 1/2$ 中心線も一般にゼロではないシフトを示すこと、 $\nu_m^{(2)}$ と $\nu_{-m+1}^{(2)}$ は符号も大きさも等しいことである。摂動の一般論から予想されるように、2 次のシフトの大きさは磁場に反比例する。

単結晶試料があれば、強磁場のスペクトルを色々な方向で測定することにより、基本的には 1 次の四重極分裂から電場勾配の主値と主軸の方向を知ることができる。次章で述べるように、主軸の方向は結晶構造の対称性から決っている場合も多い。先に述べたように相転移がある場合に、電場勾配が特異的な変化を示すかどうか、特に対称性に变化があるかどうかを NMR により調べることは、比較的容易であり、他の実験では得られない重要な情報を与えてくれる場合が多い。

単結晶試料が得られない場合は粉末試料を用いることになる。この場合は磁場の方向が電場勾配の主軸に対してランダムに分布するので、様々な磁場方向に対する共鳴線のヒストグラムとして幅の広い粉末パターンが得られる。しかし (33) 式から分かるように、磁場方向が電場勾配の主軸と一致するところで、1 次シフトの角度依存性が極値を示すので、それに対応する周波数において粉末パターンはピークまたはエッジなどの特異性を示す。そのような特異点が同定できれば、粉末スペクトルからでも電場勾配の主値を決定することができる。しかし主軸の方向は一般に分からない。図 11 左に $\eta = 0$ の場合の $I = 3/2$ の粉末パターンのシミュレーションを示す。右には $\eta \neq 0$ の場合の実例として、図 10 と同じパイロクロア構造を持つ $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の酸素サイト ($I = 5/2$) の粉末 NMR スペクトル (サテライトのみを拡大してある) を示す [16]。パイロクロア酸化物には 2 種類の酸素サイトがあるが、Cd の作る正四面体の中心に位置する酸素サイトは立方 (T_d) 対称性をもっているため電場勾配は消える。観測しているのは、パイロクロア格子を組む Os 原子の間にあって Os を 8 面体状に取り囲む酸素である (挿入図の黒丸)。良質の試料でこの程度 S/N が良ければ、スペクトルの特異点が明瞭に同定できるので、図に示したように粉末試料からでも精度良く電場勾配が決定できる。実はこの例では、酸素サイトの対称性 (C_{2v}) から主軸の方向が決っており、主値の大きさの順序も第 1 原理計算から予測できている [17]。従って電場勾配に関する限り、単結晶と同等な結果が得られたと言える。

ゼーマン相互作用と四重極相互作用の強さが同程度のときは摂動論が使えない。しかし、扱っているハミルトニアンは $(2I + 1) \times (2I + 1)$ の有限行列なので、昨今のパソコンなら数値的に対角化するのは容易で

講義ノート

ある。更に市販のデータ解析ソフト（Igor など）を用いて、外部磁場の方向をランダムに発生させて共鳴周波数の粉末パターンをシミュレートすることも、比較的簡単にできる。

以上概観したように、NMR から決められる電場勾配パラメータは、構造や電荷分布の対称性を決定したり、相転移に伴うその僅かな変化を検出する手段として大変強力なプローブであるが、パラメータの値の物理的意味を理解することは困難である。従来、電場勾配をオンサイトの荷電子からの寄与と周囲のイオンからの寄与に分けて、後者については内殻電子の anti-shielding 効果を経験的パラメータで取り入れるといった解析が行なわれてきたが、正当な理論的裏付けがあるとも思えない。むしろ最近では電子状態計算の進歩により、電場勾配を第 1 原理から計算する試みがある程度成功している。磁性をもった遷移金属原子サイトではまだ余り例がないが、アニオンや非磁性サイトでは、 $\pm 20\%$ 程度の範囲内で実験結果を再現していることが多い。特に、結晶学的に異なるが同じ対称性を持っているサイトが 2 つ以上あるときなど、実験だけでは、どの共鳴線がどのサイトから来ているか同定出来ないときに、電場勾配の計算結果と比較することによりサイト同定が可能になる例が見られるようになった [17]。

2 NMR スペクトルを通してスピン・電荷・格子の局所構造を探る

本題に入る前の準備に思わぬ紙数を費やしてしまったが、これから量子スピン系や強相関電子系の研究に NMR がどのように役立っているかという事例を見て行きたい。NMR の測定には大きく言って、電子系のスピンや電荷が作る何らかの空間的な構造や秩序状態など、静的な性質を知るためのものと、スピン・ダイナミクスなど動的な振る舞いを調べるものに分けることができる。本章では前者に焦点をあてる。量子スピン系や強相関電子系の興味ある問題の 1 つは、対称性の異なる様々な基底状態が拮抗している状況下で、外場や圧力の印加が引き起こすそれらの間の量子相転移にある。スピン系においては例えば、非磁性基底状態と磁気秩序状態、更には磁化プラトー相、Valence-Bond-Crystal 相やスピン・ネマティック状態などの間の相転移、強相関電子系では、反強磁性状態と多極子秩序、超伝導状態の間の相転移などがその例である。NMR は量子相転移における対称性の変化を局所的・微視的に検出するための有力な手段となる。

最初に述べたように、静的な情報に関する NMR の利点はサイト選択性にある。粉末試料においても、ある程度サイト選択的な測定が出来る場合はあるが、多くの場合単結晶試料を用いて初めて、NMR のデータから局所的なサイト対称性に関する決定的な情報が得られる。（勿論、外部磁場を必要としない NQR や磁気秩序状態におけるゼロ磁場 NMR の場合は、単結晶でも多結晶でも同じである。）単結晶を用いる場合、まず結晶構造の空間群に基づいて観測するサイトの点群対称性を検討し、NMR スペクトルの特徴を理解することが出発点となる。具体的には、（1）超微細結合テンソルや電場勾配の主軸はどの方向を向いているか、（2）単位胞中に等価なサイトが複数存在する場合、共鳴線が何本存在するか、（3）それらの共鳴線が一致する特別な磁場方向が存在するか、といった点である。まず高温の対称性の高い状態でこのような予測を実際に確かめた上で、²相転移に伴うスペクトルの変化から、低温秩序相がどのような対称性の破れを持っているかを決定するというのが、一般的な方法である。局所的な情報に基づくこのような NMR の方法論は、空間的にコヒーレントな周期構造の変化を検出する中性子や X 線による回折実験法とは大きく異なっている。両者は相補的な実験方法であり、同じ研究対象に合わせ用いることによって、秩序構造のより完全な解明が期待できる。

この章では、局所対称性に基づく方法の一般論を説明した後、常磁性状態、磁気秩序状態、更に f 電子系における多極子秩序についての研究例を紹介する。

²もし予想と実験結果が異なっていれば、その時点で高温の構造が間違っていたことになる。

2.1 常磁性状態における NMR スペクトル

2.1.1 結晶の対称性と NMR スペクトル

常磁性状態において NMR 測定から得られる物理量は、基本的にはシフトと電場勾配である。常磁性シフトの定義は前章 (20) 式で与えたが、ここでは、その異方性について検討しよう。常磁性状態ではスピンの熱平均値は外部磁場方向を向いている。しかし (25) 式から分かるように、超微細結合テンソルは異方的なので超微細磁場 $\langle \vec{H}_{\text{hf}} \rangle$ と外部磁場は一般に平行ではない。そこで異方的なシフト・テンソル $\vec{K}$ を

$$\langle \vec{H}_{\text{hf}} \rangle = \vec{K} \cdot \vec{H}_0 \quad (34)$$

によって定義する。³ 常磁性状態では一般に超微細磁場は外部磁場に比べて遥かに小さいので、周波数シフトは超微細磁場の外部磁場に平行な成分のみが寄与する。

$$\omega_{\text{res}} - \omega_0 = \frac{\gamma \vec{H}_0 \cdot \langle \vec{H}_{\text{hf}} \rangle}{H_0}, \quad \text{従って} \quad K = \frac{\omega_{\text{res}} - \omega_0}{\omega_0} = \frac{\vec{H}_0 \cdot \vec{K} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} \quad (35)$$

となる。シフト・テンソルの主軸を K_1, K_2, K_3 とすると、容易に分かるようにシフトの角度依存性は

$$K = K_1 \cos^2 \alpha_1 + K_2 \cos^2 \alpha_2 + K_3 \cos^2 \alpha_3 \quad (36)$$

で与えられる。ここで $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ は外部磁場とシフト・テンソルの 3 つの主軸がなす角度である。

この角度依存性は四重極相互作用によるサテライトの 1 次のシフトの角度依存性 (33) 式と同一である。従って粉末試料の場合に異方的シフトによって広がったスペクトルの線形は、四重極相互作用による 1 つのサテライトの線形と同一である。

次に NMR スペクトルやその角度依存性が結晶の対称性とどのように関連しているかを見て行こう。ここで述べることは、シフト・テンソルにも電場勾配テンソルにも共通に言えることである。以下の考察の出発点は結晶の空間群と、NMR を測定するサイトの点群対称性である。結晶の対称性を記述する空間群は全部で 230 種類あり、全ての空間群について、対称性操作、サイトの種類と座標、点群などをまとめた表が“International Table for Crystallography”として出版されている [18]。どんな物質であれ、NMR の実験を始めるに当たってはまずこの表で該当する空間群のページを眺めて、測定しようとするサイトの対称性を頭に入れておくことをお進めする。勿論、非常に簡単な結晶構造で対称性が一目瞭然である場合は、このようなことをせずとも NMR スペクトルを理解することは可能である。しかし、近年新しく発見されている強相関電子系の面白い物質は、殆どが単位胞中に多数の原子を含む複雑な結晶構造を持っている。多くの場合、空間群の知識に基づいて考察する方が、簡単で間違いがない。少なくとも、International Table の見方や結晶の対称性操作にどのようなものがあるか、といった基本知識は頭に入れておく必要がある [19]。

まずシフト或いは電場勾配の主軸の方向に関して次の規則が成り立つ。これは殆ど自明であろう。

- (1) 観測しているサイトを通る n 回軸 ($n \geq 2$) が存在すれば、これは主軸の 1 つである。特に n が 3 以上の場合は軸対称で、この軸に垂直な面内の 2 つの主軸に対する主値は等しい。
- (2) 観測しているサイトが鏡映面上にあれば、それに垂直な方向は主軸の 1 つである。

問題 6：この 2 つの規則が成り立つ理由を説明せよ。

次に単位胞中に等価なサイトが複数ある場合に、これらのサイトからの共鳴線が重なるか分裂するかという問題を考えよう。これは多くの NMR 実験にとって非常に重要で、局所的な対称性を決定する際に鍵となる。単位胞中の等価なサイトとは、結晶の対称操作によって互いに移り変わるサイトである。これらは、結晶構造の上からは全く等価であり、シフトや電場勾配も勿論等しい。しかし外部磁場のもとでは、これらのサイトが同一の共鳴線を与えるとは限らない。図 12 に示した銅酸化物の例で説明しよう。仮に銅サイトが完全な正方格子を作っており、酸素サイトは正方形の辺の中心にあるとすると、全ての酸素サイト

³厳密に言えば、電子スピンの g -テンソルが異方的であれば、スピンの熱平均値と磁場は平行ではない。シフト・テンソルは g -テンソルの異方性も含めて考えるものとする。

講義ノート

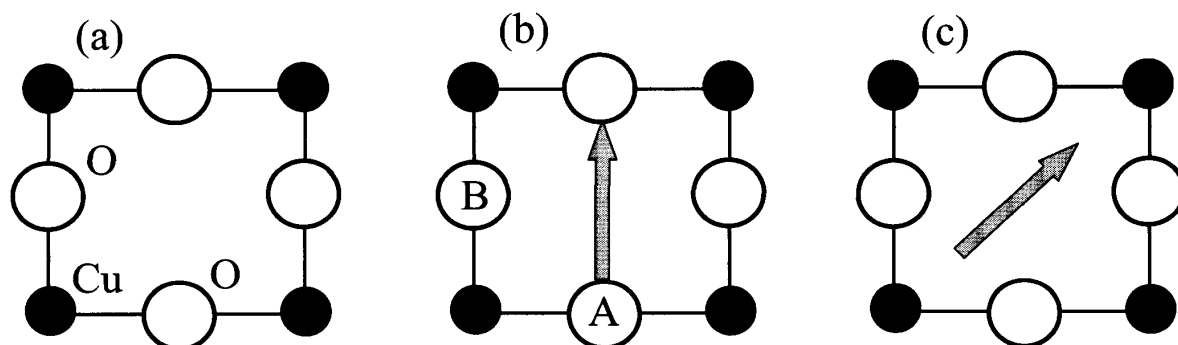


図 12: 等価なサイトの NMR 共鳴線が分裂する例。(a): 正方格子を持つと仮定した銅酸化物の模式図。(b): 磁場を $[010]$ 方向にかけたときは酸素サイトの共鳴線が分裂する。(c): 磁場を $[010]$ 方向にかけたときは分裂しない。

は等価である (a)。ここで注意すべきことは、この構造自体は 4 回対称性を持っているが、酸素サイトは 4 回対称性を持っていないということである。実際に前章で見たように (図 7、8)、酸素サイトのシフトは Cu-O-Cu 結合軸方向に 1 軸性の異方性を持っている。従って、(b) のように磁場を $[010]$ 方向にかければ、酸素 A と酸素 B の共鳴線は分裂する。しかし (c) のように磁場を $[110]$ 方向にかければ 2 サイトは等価となり、共鳴線は重なる。

この例から分かるように、2 つの等価なサイトで共鳴線が分裂するのは、1 つのサイトからもう 1 つのサイトに移る対称操作によって磁場の方向が変わる場合である。単位胞中に等価なサイトには、(1) 面心や体心など、センタリングのあるブラベー格子を持つ結晶の場合、格子ベクトルの半分の併進操作によって生じるものと、(2) 回転 (らせんを含む)、鏡映 (グライドを含む)、反転などの併進以外の対称操作によって生じるもの、の 2 種類がある。併進操作や反転では磁場の方向は変わらないから、これらの操作で移り変わるサイトの共鳴線は常に重なる。(方向が同じであれば向きは関係ない。) 一方、回転 (らせんを含む) や鏡映 (グライドを含む) で移り変わるサイトは一般に共鳴線が分裂する。しかし次の場合には共鳴線が一致する。

(1) C_2 (2 回軸回りの 180 度回転) または 2_1 (2 回らせん) で移る 2 つのサイトは、磁場が回転軸に平行または垂直であれば、同一の共鳴線を与える。

(2) n が 3 以上の回転または「らせん」操作で移る 2 つのサイトは、磁場が回転軸に平行であれば、同一の共鳴線を与える。

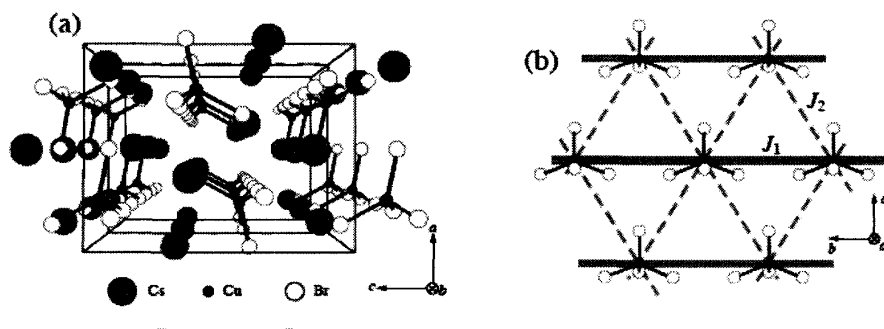


図 13: $1/3$ 磁化プラトーを示す異方的 3 角格子反強磁性体 CsCu_2Br_4 の結晶構造。この物質及び同じ結晶構造を持つ CsCu_2Cl_4 は、フラストレートした低次元反強磁性体として興味ある性質を示す。

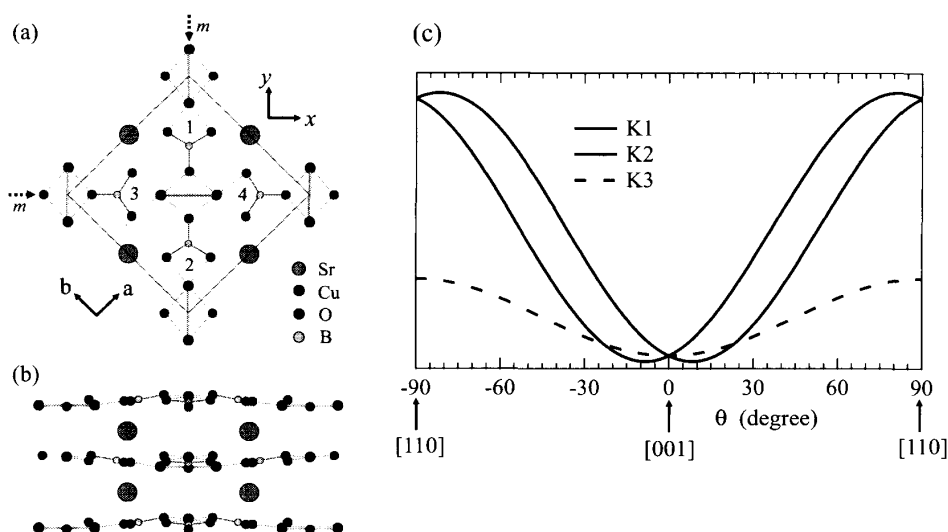


図 14: (a): c 軸方向から見た $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造。 a , b は結晶軸の方向を、 x , y は直交するダイマーの方向を示す。 x 軸と c 軸、 y 軸と c 軸を含む鏡映面が存在する。 1 – 4 の番号は 1 層の単位胞内の 4 個の Cu 及びホウ素サイトを示す。 (b): $[110]$ 方向から見た $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造。 Sr, Cu, B, O は同一平面上にない。 (c): 結晶構造の対称性から期待される B サイトの NMR シフト、及び四重極分裂の角度依存性。

(3) 鏡映またはグライドで移る 2 つのサイトは、磁場が鏡映（グライド）面に平行または垂直であれば、同一の共鳴線を与える。

問題 7: この理由を説明せよ。

相転移によって、高温相で重なっていた共鳴線が低温相で分裂することが、しばしば観測される。磁気相転移か構造相転移かは、超微細磁場と電場勾配のどちらが（或いは両方が）変化したかによって判断することができる。磁場の方向によって分裂がどのように変化するかを調べることによって、低温相においてどのような対称性の破れが生じているかをミクロに決定することが可能になる。

問題 8: 図 13 に示したのは異方的 3 角格子反強磁性体 CsCu_2Br_4 の結晶構造である。結晶構造は Orthorhombic で空間群は $Pnma$ (No.62) であり、非等価な 2 つの Cs サイトがある。Cu、及び 2 種類の Cs はいずれも b 軸に垂直な鏡映面上にある $4c$ サイトを占める。この物質の ^{113}Cs -NMR のスペクトルが常磁性状態でのどのような特徴を持つか予想せよ [20]。

2.1.2 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ におけるホウ素サイトの NMR と圧力下相転移

ここでは、上に述べた方法論の具体例として、2 次元直交ダイマースピン系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ を取り上げる。この絶縁体磁性体は図 14 に示すように、非磁性 Sr 層と磁性 CuBO_3 層が c 軸方向に交互に積層した結晶構造（空間群 $I\bar{4}2m$ ）を持つ。磁性層内ではスピン $1/2$ を持つ Cu^{2+} イオンが互いに直交する 2 種類のダイマーを形成する。1 つの層において最近接ボンド上（ダイマー内）及び次近接ボンド上（ダイマー間）の等方的交換相互作用 J , J' を考えると、この物質は Shastry-Sutherland モデルという 2 次元スピンモデルと等価になる。このモデルは $J'/J \leq 0.67$ のとき、各ダイマーのシングレット状態の直積が厳密な基底状態となる。また励起 3 重項の分散が極めて小さい、即ちトリプレットの運動エネルギーが強く抑制される、という著しい特徴を持つ。 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ において、実際にこのような性質が観測された。さらに高磁場において見出された分数量子磁化プラトーが [22]、励起 3 重項が局在化して超周期構造を形成した状態であると解釈され [23]、以来多くの研究が行われてきた [24, 25, 26, 27]。ここでは、低磁場におけるホウ素サイトの NMR スペクトルと、最近圧力下で見出された奇妙な相転移について紹介する [28]。

講義ノート

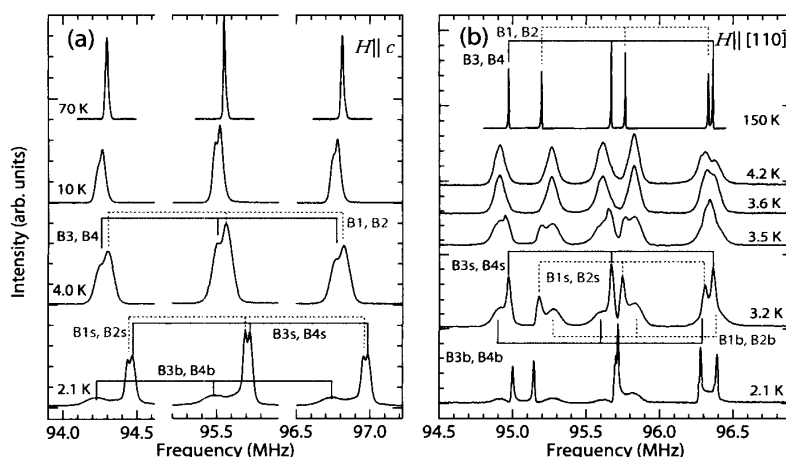


図 15: 2.4GPa の圧力下における $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のホウ素サイトの NMR スペクトルの温度変化。(a): $H \parallel c$, (b): $H \perp c$ [28]。

まず常圧・低磁場におけるホウ素サイトのスペクトルを考える。単位胞中に含まれる 2 つの磁性層は、 $[1/2, 1/2, 1/2]$ の併進操作によって移り変わるの、NMR スペクトル上は等価である。 $I\bar{4}2m$ 群は併進操作以外に 8 個の対称操作を含むので、一般位置にある原子は 1 層あたり 8 個のサイトを占め、磁場の任意な方向に対して一般的に 8 本の共鳴線を与える。ホウ素サイトは (110) 又は $(1\bar{1}0)$ 鏡映面上にあるので、図 14(a) に示すようにサイトの数は半分 (4 個) となる。サイト 1 と 2、及び 3 と 4 は、鏡映によって移り変わり、これら 2 つの対は 4 回反 ($\bar{4}, S_4$) によって移り変わる。今磁場を $(1\bar{1}0)$ 面で回転すると、サイト 3 と 4 を入れ替える鏡映操作に対して磁場の方向は不変なので、両サイトは同一の NMR スペクトルを与える。特に磁場が c 軸に平行なときは、 $\bar{4}$ に対しても磁場方向は不変なので 4 つのサイトの共鳴線はすべて重なる。予想されるスペクトルの角度依存性を図 14(c) に示した。実際に常圧においては、このようなシフト及び四重極分裂の角度依存性が観測された。

次に 2.4GPa の高圧下、7 テスラの磁場下において観測されたスペクトルの温度変化を図 15 に示す。温度の低下と共に、相転移を示唆する対称性の変化が 2 段階で観測された。まず $H \parallel c$ の場合を見ると、70K では常圧と同じくすべてのサイトにおいて 3 本に四重極分裂した同一のスペクトルが観測されたが、10K ではセンターライン、サテライト共に 2 本に分裂する。(この変化は 30K 付近から徐々に現れる。) 更に 2.1K では 2 本に分裂したシャープな共鳴線 (B1s, B2s) の他に、大きく低周波側にシフトしたブロードな共鳴線 (B3b, B4b) が現れる。 $H \perp c$ の場合は温度低下と共に線幅は徐々に増加するが、3.6K まで共鳴線の数が変わらない。しかし 3.5K 以下では 6 本の共鳴線のそれぞれが 2 本に分裂し、これらはより低温でシャープな共鳴線とブロードな共鳴線に分裂する。

2 段の相転移に伴う対称性の変化をミクロに検証するため、7 テスラの磁場を (110) 面で回転して NMR スペクトルの角度依存性を調べた。結果を図 16 に示す。まず 10K におけるシフトの角度依存性は、3,4 サイトが等価で、 $\theta \leftrightarrow -\theta$ の変換に対してサイト 1 とサイト 2 が移り変わるという点では常圧の場合と同様である。常圧と違うのは、磁場が c 軸を向いたときにサイト 1,2 とサイト 3,4 のシフトが異なるという点だけである。上述したようにこの 2 つの対が $H \parallel c$ で等価になるのは、 $\bar{4}$ 対称性による。従って、高温側の相転移に際しては、ユニットセルの大きさは変わらずに 4 回対称性のみが消失すると考えられる。また、 c 方向の分裂が明確な転移温度を示さずに、30K 以下で徐々に現れるということは、より高温で対称性の低下を伴う構造相転移 (例えば $I\bar{4}2m \rightarrow Fmm2$ が起きていることを示唆する。実際にそのような構造相転移が、最近観測された。

これに比べて、3.6K 以下での変化は明確な磁氣的相転移を示している。 $H \parallel [110]$ のとき (図 15b)、サイト 1,2 とサイト 3,4 がシャープなラインとブロードなラインへ分裂するが、磁場を $(1\bar{1}0)$ 面内で回

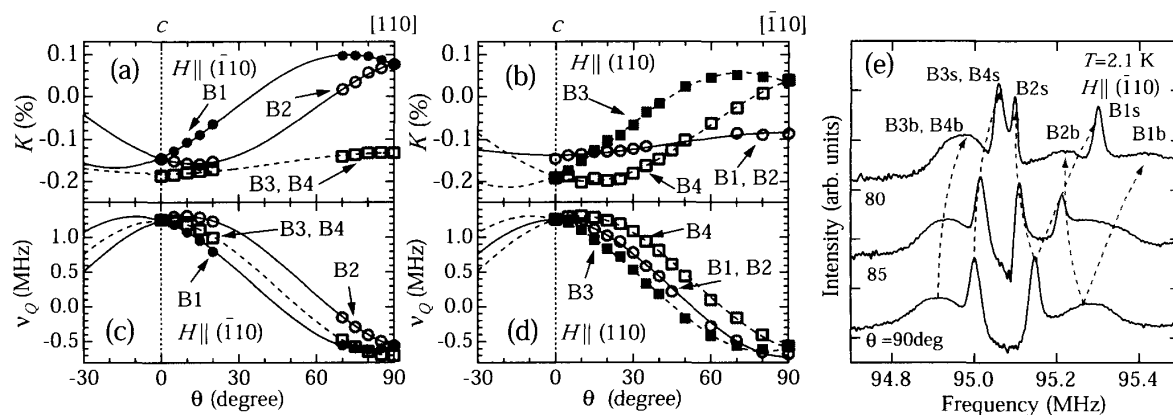


図 16: (a), (b): 2.4 GPa, 10 K における $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のホウ素サイトの NMR シフト及び四重極分裂の角度依存性。(a): $H \parallel c$ (b): $H \perp c$ [28]。

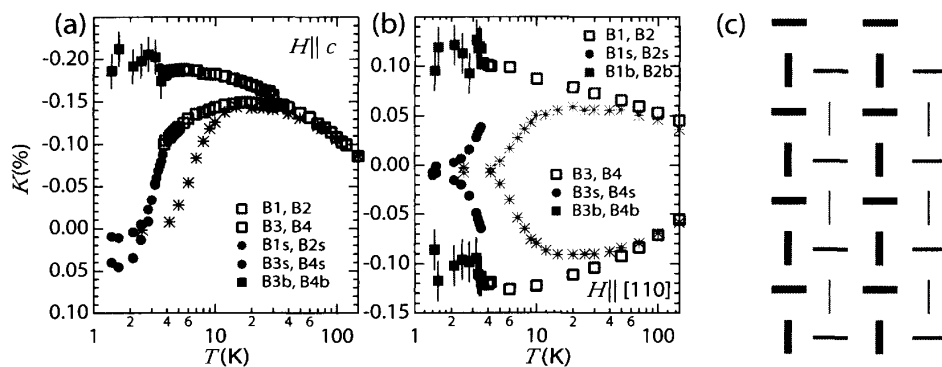


図 17: 2.4 GPa の圧力下における $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のホウ素サイトのシフトの温度依存性。(a): $H \parallel c$, (b): $H \perp c$ [28]。B1s (B1b) などの記号は、例えばサイト 1 のシャープ (ブロード) なラインを表す。(c): 低温秩序相における Valence Bond Solid 状態の模式図。

転すると、サイト 1,2 ではそれらが更に 2 本に分裂する一方で、サイト 3,4 では分裂を示さない (図 16c)。即ちシャープなラインとブロードなラインはそれぞれ、3.6 K 以上の中間温度相と同じ振る舞いを示す。このことから、低温相では単位胞の大きさ (サイトの数) を 2 倍にするような、磁氣的超構造が生じていると結論できる。しかし各ホウ素サイトの鏡映対称性は保存されている。それぞれの共鳴線のシフトの温度依存性を図 17 に示す。全てのサイトについて、シャープなラインのシフトは低温でゼロに近づき、常圧下同様エネルギーギャップを持ったシングレット状態に落ち込むことを示唆している。一方ブロードなラインのシフトは転移温度以下 1.4 K まで殆ど変化せず、ギャップのない磁氣的状態を示している。しかしこれは 7 テスラの磁場下での結果であり、より低磁場 (1.4 テスラ) ではブロードなラインのシフトも 2 K 以下で減少するので、ゼロ磁場では小さなギャップを持っていると考えられる。

高圧下での振舞いについて現状の理解をまとめると以下になる。(1) 約 100 K で構造相転移が起こり 4 回対称性が失われる結果、直交する 2 つのダイマー副格子が非等価になる。(2) さらに 4 K 以下で、それぞれの副格子のなかでギャップの大きなダイマーと小さなダイマー (シングレット相関の強いダイマーと弱いダイマー) が交互に並ぶような超周期構造が現れる (図 17 c)。副格子内のダイマーは本来等価であり、2 種類のギャップは併進対称性を破る相転移の結果として、自発的に現れたものであることを強調したい。

講義ノート

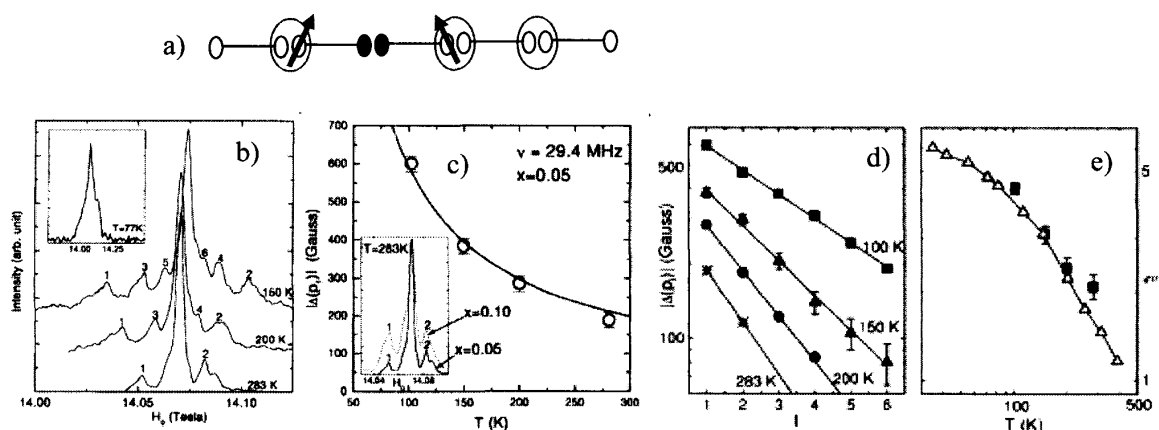


図 18: (a) スピン 1 ハイゼンベルグ鎖における VBS シングレット状態の模式図。(b) $\text{Y}_2\text{BaNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_5$ における ^{89}Y NMR スペクトルの温度依存性。(c) 中心線からの第 1 サテライトピークのシフトの温度依存性。実線はスピン 1/2 のキュリー則を示す。(d) サテライトピーク・シフトのサイト依存性。この対数プロットの傾きからスピン相関距離が求まる。(e) (d) の結果から求めた相関距離の温度依存性 (四角)。3 角は相関距離の数値計算結果を示す [29]。

2.1.3 不純物によって誘起される現象

一元系スピン系は強い量子揺らぎのために基底状態においても磁気秩序を示さない。しかし結晶の完全周期性を乱す何らかの不規則性があると、そのような量子基底状態が不安定となり、本来備わっている強い反強磁性相関が静的な磁気構造として現れる場合がある。擬 1 次元スピン系の不純物の周囲に誘起される磁性に関しては、過去 10 年余りの間に著しい進展があった。不純物の周囲に発生する磁気モーメントの分布を決定することは、原子スケールでのサイト選択性を持つ NMR の得意とする問題である。古くは金属中の磁性不純物 (近藤効果) の研究に関しても、NMR は重要な役割を果たしてきた。

よく知られているように、最近接スピン間に反強磁性相互作用が存在する 1 次元ハイゼンベルグ・スピン系

$$\mathcal{H} = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad (37)$$

は、スピンの大きさが反奇数のときは励起ギャップがなく、絶対零度でスピン相関関数は $1/r$ で減衰するのに対し、整数スピンの場合は励起エネルギー・スペクトルにギャップが存在し (ハルデイン・ギャップ)、スピン相関関数は指数関数的に減衰する。スピン 1 のハイゼンベルグ鎖の基底状態は、2 個のスピン 1/2 の合成としてスピン 1 を考え、それぞれが左右のスピン 1/2 とシングレットを組んだ状態 (Valence Bond Solid、略して VBS 状態) として近似できる。ここで 1 個の磁性イオンを、スピンを持たない非磁性イオンで置き換えると、非磁性不純物の両隣にシングレットを組めなくなった自由なスピン 1/2 が現れる (図 18a)。実際に NENP と呼ばれる物質において、非磁性不純物をドーブしたときに現れる自由スピンを電子スピン共鳴を用いて検出したことが、VBS 状態の実験的な証明となった [30]。しかし図 18(a) は近似的な模式図であり、実際には自由スピンは端から内側に向かって相関距離の程度に広がっていると考えられる。不純物によって出現した鎖端付近のスピン自由度に伴う磁化分布は、 $\text{Y}_2\text{BaNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_5$ において ^{89}Y NMR により直接観測された [29]。この結果を図 18(b)-(e) に示す。時間が許せば、講義ではスピン 1/2 のハイゼンベルグ鎖 [31]、スピン・パイエルス系 [32] など、他の擬 1 次元スピン系における不純物効果についても紹介する。

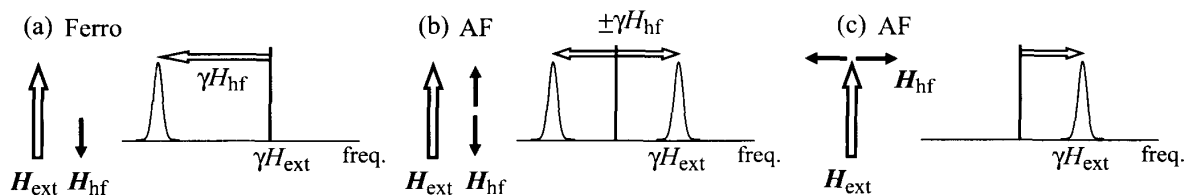


図 19: 磁気秩序状態における単結晶 NMR スペクトル。(a) 強磁性状態、外部磁場と超微細磁場が平行な場合、(b) 反強磁性状態、外部磁場と超微細磁場が平行な場合、(c) 反強磁性状態、外部磁場と超微細磁場が垂直な場合。

2.2 磁気秩序状態における NMR スペクトル

ここまでは、自発磁化を持たない常時性状態の NMR スペクトルを考えたが、この節では自発的な磁気秩序（強磁性、反強磁性、スピン密度波など）が存在する場合における NMR スペクトルの特徴と、そこから磁気構造に関してどのような情報が得られるかを紹介する。

2.2.1 色々な秩序状態における NMR スペクトル

第 1 章で述べたように、磁気秩序状態においては自発磁気モーメントからの静的な超微細磁場が存在するので、外部磁場をかけなくても共鳴信号を観測することが一般には可能である。共鳴条件は $\omega = \gamma H_{\text{hf}}$ で与えられる。磁気構造の単位胞体積が結晶格子の単位胞体積の整数倍となると、即ち磁気構造が格子と整合する（コメンシュレートである）ときは、NMR スペクトルは有限個の離散的なピークからなる。ゼロ磁場で共鳴が観測されれば、磁気秩序状態にあるということは結論できるが、スピン構造に関する情報を得るには、一般に色々な方向に磁場をかけてスペクトルの変化を見ることが必要である。単結晶試料に対する幾つかのケースを図 19 に示す。外部磁場と超微細磁場が両方ある場合の共鳴条件は (20) 式で与えられる。まず外部磁場が超微細磁場と平行な場合、強磁性であれば超微細磁場の符号に応じて正又は負にシフトする (a)。2 副格子反強磁性の場合は超微細磁場の方向が 2 種類あるので、共鳴線は 2 本に分裂する (b)。また、外部磁場が超微細磁場と垂直である場合、共鳴周波数は $\gamma\sqrt{H_{\text{ext}}^2 + H_{\text{hf}}^2}$ で与えられ共鳴線は常に正にシフトする。

一方、磁気構造が格子と非整合（インコメンシュレート）であると、一般的に NMR スペクトルは連続的な分布を示す。例えば非整合なスピン密度波がある場合、超微細磁場は連続的に分布する角度 θ によって $H_{\text{hp}} = \Delta \cos \theta$ と表すことができる。従って NMR スペクトルは $H_{\text{ext}} - \Delta$ から $H_{\text{ext}} + \Delta$ まで分布する。 θ 、はゼロから 2π まで一様に分布するので、スペクトル線形、即ち局所磁場分布は

$$p(h)dh = d\theta/2\pi, p(h) = \frac{1}{2\pi} \left| \frac{dh}{d\theta} \right|^{-1} = \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 - (h - H_{\text{ext}})^2}} \quad (38)$$

で与えられる (図 20a)。問題 8 で紹介した Cs_2CuBr_4 は低温で非整合ヘリカル秩序を示す。b-方向に磁場をかけると、14 テスラ付近で 1/3 プラトーを示し、更に高磁場では再び非整合磁気構造が現れる [33]。図 20(b) に 2 つの非整合相及びその間の整合相における Cs-NMR のスペクトルを示す [20]。

粉末試料におけるスペクトルは、単結晶試料のスペクトルを磁場方向について平均化したものである。この場合は磁気構造がコメンシュレートであっても連続的なスペクトルとなる。

問題 9: 単純な 2 副格子反強磁性構造を持つ粉末試料に対し、局所磁場 h の値が $H_{\text{ext}} - H_{\text{hp}}$ から $H_{\text{ext}} + H_{\text{hp}}$ の範囲で分布し、スペクトル形状が $p(h) = h/(H_{\text{ext}} H_{\text{hp}})$ で与えられることを示せ。

問題 10: 非整合なスピン密度波が存在する粉末試料の強磁場下におけるスペクトル形状はどのようなのか。

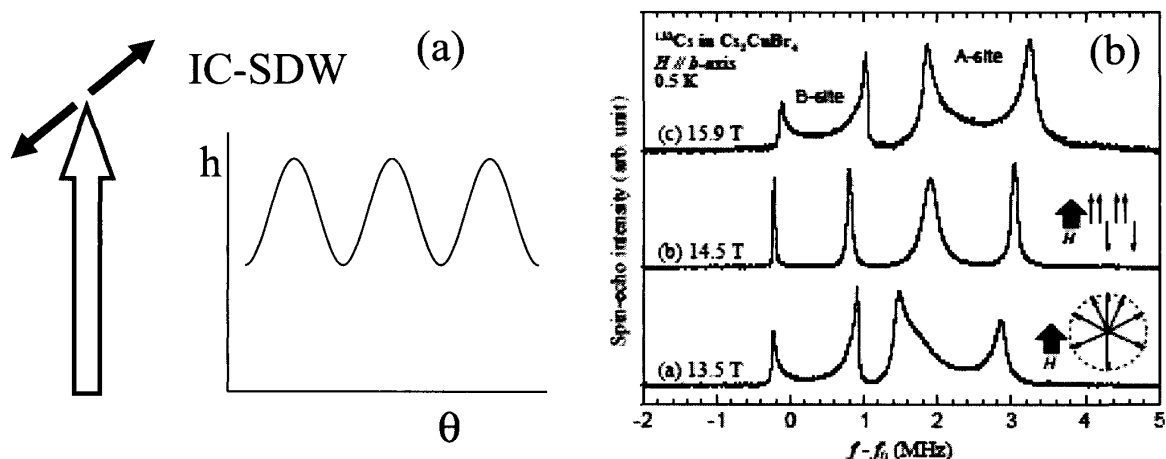


図 20: (a) 非整合スピン密度波秩序があるとき局所磁場の分布。(b) 磁場によって誘起される非整合—整合転移を示す Cs_2CuBr_4 における Cs — NMR スペクトル [20]。14.5 テスラにおける離散的な共鳴線は、up-up-down の整合スピン構造を持つ $1/3$ プラトー状態に対応する。他の磁場では非整合構造に対応して、連続的なスペクトルが現れる。

2.2.2 磁気構造について NMR から何ができるか

次に、単結晶試料を用いた、磁気秩序状態におけるスペクトルの異方性の測定結果から、磁気構造を決定できる例として、昨年発見された鉄ヒ素系超伝導体の母物質である BaFe_2As_2 における ^{75}As NMR の結果を紹介しよう [34]。この物質は、1970 年代に最初の重い電子系超伝導が発見された CeCu_2Si_2 と同じ層状結晶構造を持つ (図 21a)。常温では正方晶 (空間群 $I4/mmm$) であるが、140K で斜方晶 ($Fmmm$) へ 1 次の構造相転移と同時に反強磁性秩序を示す。低温相では 4 回対称性が消失し、ヒ素を含む a, b 面、及び Ba を含む c 面に関する鏡映対称性が残る。低温まで金属的伝導を示すが、モット絶縁体である銅酸化物の母物質とは大きく異なる点である。Ba を K で置換、或いは Fe を Co で置換することにより T_c 約 40K の超伝導が出現し、この 1 年余りの間に集中的な研究が行われた。

図 21(c) に単結晶試料における ^{75}As 核の NMR スペクトルを示す。反強磁性転移温度 (140K) 以下で、 $H \parallel c$ ではスペクトルが分裂するが、 $H \perp c$ の場合は分裂しない。このことは、超微細磁場が c 軸に平行であることを意味する (図 19 参照)。ヒ素原子核には 4 個の最近接鉄サイトがあるので (図 21b)、超微細磁場は

$$\vec{H}_{\text{hf}} = \sum_{i=1}^4 \vec{B}_i \cdot \vec{m}_i \quad (39)$$

と書ける。ここで $\vec{m}_i$ は i 番目の Fe サイトの磁気モーメントである。超微細結合テンソルの次のように各成分で表示する。

$$\vec{B}_1 = \begin{pmatrix} B_{aa} & B_{ab} & B_{ac} \\ B_{ba} & B_{bb} & B_{bc} \\ B_{ca} & B_{cb} & B_{cc} \end{pmatrix}. \quad (40)$$

ここで注意して欲しいのは、As サイトは 2 種類の鏡映操作に対して不変であるが、As 原子核と Fe 1 サイトを結ぶボンド軸はどの対称操作に対しても不変でない、ということである。従って、結合テンソル $\vec{B}_1$ の各成分は、対称性 $B_{\alpha\beta} = B_{\beta\alpha}$ を満たす限り任意の値を取り得る。しかし $\vec{B}_1$ と $\vec{B}_2$ の成分の間には、対称性に基づく関係が存在する。即ち、Fe1 サイトと Fe2 サイトは a 面に関する鏡映操作で移り変わるので、 $\vec{B}_2$

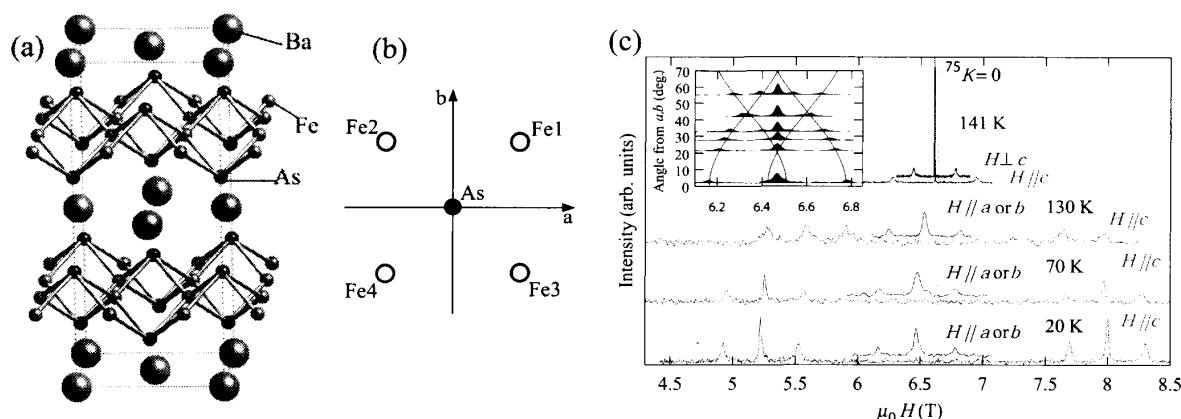


図 21: (a) BaFe_2As_2 の結晶構造。(b) 低温斜方晶では 4 回対称性が消失し、ヒ素を含む a , b 面、及び Ba を含む c 面が鏡映面となる。(c) 単結晶試料における ^{75}As 核の NMR スペクトル [34]。140 K 以下の反強磁性秩序により、 $H \parallel c$ ではスペクトルが分裂するが、 $H \perp c$ の場合は分裂しない。挿入図は ab 面内の磁場に対する、低温相のスペクトルの角度依存性。ツイン構造のために四重極サテライトが 90 度位相の異なる 2 つのセットに分裂している。

は上記の成分を用いて

$$\tilde{B}_2 = \begin{pmatrix} B_{aa} & -B_{ab} & -B_{ac} \\ -B_{ba} & B_{bb} & B_{bc} \\ -B_{ca} & B_{cb} & B_{cc} \end{pmatrix}. \quad (41)$$

となる。これは次のように考えれば良い。今 Fe1 サイトに a 軸方向のモーメントがあるとする、これによる超微細磁場は (B_{aa}, B_{ba}, B_{ca}) となる。この状態に a 軸に垂直な鏡映操作を施すと、軸性ベクトルである磁気モーメントや磁場は、鏡映面に平行な成分のみが符号を変えることに注意すると、Fe2 サイトに a 軸方向のモーメントが存在する状態が得られる。鏡映操作によって超微細磁場は $(B_{aa}, -B_{ba}, -B_{ca})$ と変換されるので、(41) 式の第 1 列が得られる。他の列は b 軸や c 軸方向のモーメントを同様に考えれば良い。同様にして

$$\tilde{B}_3 = \begin{pmatrix} B_{aa} & -B_{ab} & B_{ac} \\ -B_{ba} & B_{bb} & -B_{bc} \\ B_{ca} & -B_{cb} & B_{cc} \end{pmatrix} \quad \tilde{B}_4 = \begin{pmatrix} B_{aa} & B_{ab} & -B_{ac} \\ B_{ba} & B_{bb} & -B_{bc} \\ -B_{ca} & -B_{cb} & B_{cc} \end{pmatrix}. \quad (42)$$

が得られる。

問題 11: 上記の結果に基づいて、 c 軸に平行な超微細磁場を生じるスピン構造を同定せよ。

BaFe_2As_2 に関しては、NMR の結果が出る前に中性子散乱によって磁気構造が決定されていたので、インパクトのある結果とはならなかったが、単結晶 NMR スペクトルから対称性の議論に基づいて磁気構造に関して何が言えるか、という問題に対しては有用な例となった。

2.2.3 強磁場下で実現する秩序相

近年の量子スピン系の研究において、強磁場によって誘起される量子相転移は重要なトピックスとなっている。前述した擬 2 次元直交ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ はその代表例で、図 23(a) に示すように、飽和磁化の $1/8$, $1/4$, $1/3$ において分数量子磁化プラトーが現れる [35]。元々局在しやすいトリプレットが格子と整合する密度になったときに、お互いの反発力のために超周期格子を形成する局在することによってと考えら

講義ノート

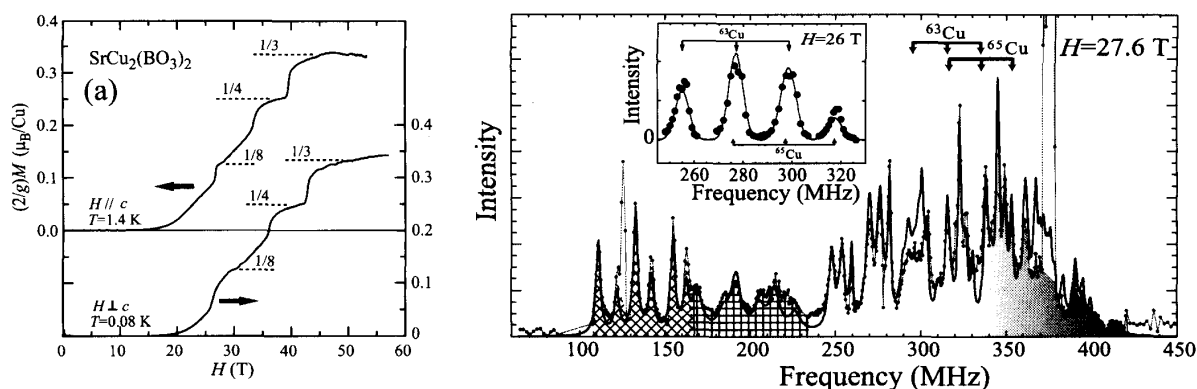


図 22: (a) 直交ダイマースピン系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ において観測された逐次分数量子磁化プラトー、(b) 27.6 テスラ (1/8 プラトー) における Cu 核の NMR スペクトル。

れる。別の言葉で言えば、ボゾンのモット絶縁体である。実際にこのような超周期スピン秩序に起因する多数の超微細磁場を持つ NMR スペクトルが 1/8 プラトー状態において観測された (図 23b) [24]。これはかつて報告された NMR スペクトルの中でも、最も微細な構造を有するものの 1 つであろう。詳細は講義で紹介する。

2.3 f 電子系の多極子秩序と NMR スペクトル

希土類やアクチナイドなどを含む f 電子系化合物の研究において、通常の磁気秩序 (磁気双極子の秩序) 以外に電気 4 極子や磁気 8 極子など高次の多重極モーメントが関わる秩序状態が重要なテーマとなっている。このような多極子が符号を変えながら反強的に配列した状態は、実験的な検出が困難であるためしばしば「隠れた秩序」と呼ばれる。多極子 (多重極モーメント) は電磁気学で習う概念であるが、f 電子系では軌道角運動量がスピンと結合して大きな全角運動量 $\vec{J}$ が生じ、それが比較対称性の良い結晶場に置かれると高い縮重度を保持する場合がある。このような f 電子系の自由度は電荷や磁気双極子だけでは記述できず、多極子を含めて記述される。電気 4 極子、磁気 8 極子、電気 16 極子、等々はそれぞれ $\vec{J}$ の 2 次式、3 次式、4 次式で表される。NMR は共鳴 X 線散乱や中性子回折と相補的な局所プローブとして、多極子の隠れた秩序の検出と、その対称性の同定に威力を発揮している [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]。

2.3.1 NMR でどうして多極子が見えるか？

原子核スピンの感じる超微細磁場は (19) 式で厳密に表される。この式はスピン或いは軌道角運動量に付随する磁気双極子のみを含み、磁気 8 極子などの高次モーメントは現れない。では何故 NMR によって多極子 (例えば磁気 8 極子) が検出されるのか？その理由は、(19) 式内のデルタ関数から分かるように、超微細磁場は局所的なスピン密度によって決まるからである。磁気 8 極子の例として $T_{xyz} = J_x J_y J_z + (x, y, z$ に関する置換の和) で表される磁気 8 極子を、図 23(a) に示す。全体の形状は f 電子の電荷分布の球対称からのズレを表し、矢印はそれぞれの空間におけるスピン密度の偏極方向を現している。この図からわかるように、 T_{xyz} の秩序状態であっても、各サイトのスピン密度の積分値はゼロである。したがって、通常の意味での自発磁化が存在しない。しかし、空間の各点でのスピン密度は有限であるので、希土類サイトの近くに置かれた原子核は有限の超微細磁場を感じる。これがリガンド核の NMR によって (磁気) 多極子の反強秩序が検出できる理由であると考えられる。

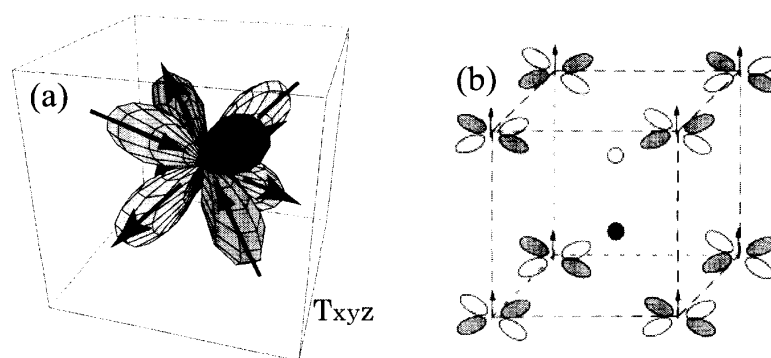


図 23: (a) 磁気 8 極子の例。(b) CeB_6 における 4 極子秩序と磁場によって誘起された磁気 8 極子による超微細磁場 [37]。

2.3.2 CeB_6 、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ における多極子秩序

このようなメカニズムは 1997 年に酒井らによって始めて提唱され [37]、筆者らが 1983 に発表した CeB_6 の II 相と呼ばれる秩序相におけるホウ素核の NMR スペクトルが、4 極子秩序状態に磁場をかけて誘起された T_{xyz} 型の磁気 8 極子によって説明されることが明らかになった。図 23(b) にその機構を示す。 Ce サイトは立方体の各頂点に位置し、ホウ素はその中央に正 8 面体を形成する。NMR 実験では、磁場を $[001]$ 方向にかけると、体心から z 軸上に変位した 2 つのホウ素サイトに異なる超微細磁場が現れ、共鳴線が分裂した。通常の反強磁性秩序でこの分裂を説明するには $q = [0, 0, 1/2]$ の波数の磁気構造が必要であるが、中性子回折実験では、そのような磁気秩序は検出されなかった。酒井らが指摘したように、もしゼロ磁場下で波数 $[1/2, 1/2, 1/2]$ の O_{xy} 型の電気 4 極子秩序が存在すれば、f 電子の電荷分布は図 23(b) に示したようになる。ここで黒いハッチは球対称な分布よりも電荷が過剰な部分を、白いハッチは電荷が不足している部分を表す。ここで磁場を $[001]$ 方向にかけて磁化を誘起すると、スピン密度分布は元の電荷分布を反映し、黒い部分には白い部分に比べて過剰なスピン密度が現れる。従って図中に示した 2 つのホウ素サイトが異なる超微細磁場を持つことが自然に理解できる。さらに各サイトでの磁化の積分値は等しいので、中性子では反強磁性構造が検出されない [37, 39]。

その後、NMR による多極子秩序の研究は、超ウラン化合物 NpO_2 [40] やスクッテルダイト化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ [41] において興味深い展開を見せた。講義では、対称性の考察に基づく多極子と原子核の相互作用の系統的な取り扱いによって、NMR スペクトルがどのように理解できるかを紹介する。

3 核磁気緩和現象を通して電子（格子）のダイナミクスを見る

3.1 スピンの揺らぎと核スピン格子緩和率、スケーリングの考え方

スピン格子緩和率 $1/T_1$ の一般公式は (13) 式で与えられた。局所磁場が電子スピンからの超微細磁場である場合、(25) 式と組み合わせると、 $1/T_1 T$ は動的スピン相関関数の周波数 ω_0 におけるフーリエ成分として表すことが出来る。理論的には動的スピン相関関数は通常波数の関数として扱われるので (25) 式を

$$\vec{H}_{\text{hf}} = \sum_q \vec{A}_q \cdot \vec{S}_q, \quad \text{ただし} \quad \vec{S}_q = \frac{1}{N} \sum_j \vec{S}_j \exp(-iqr_j), \quad \vec{A}_q = \sum_j \vec{A}_j \exp(iqr_j) \quad (43)$$

と書き直すと、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \sum_q |A_q|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{S_q^-(0), S_{-q}^+(t)\} \rangle \exp(i\omega_0 t) dt = \gamma^2 k_B T \sum_q |A_q|^2 \frac{\text{Im}\chi(q, \omega_0)}{\omega_0} \quad (44)$$

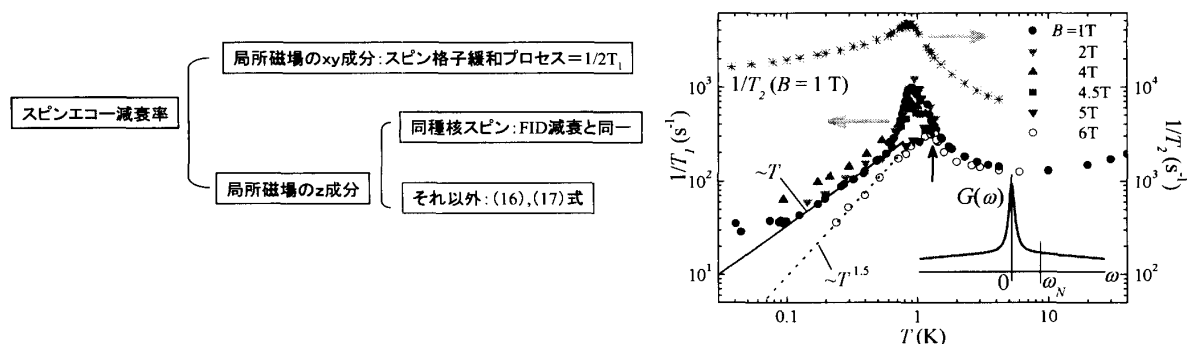


図 24: 左: スピンエコー減衰率の諸機構とのまとめ。右: $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (volborthite) における ^{51}V 核の核スピン格子緩和率 $1/T_1$ とスピンエコー減衰率 $1/T_2$ の比較。

となる。ただし、簡単のため超微細結合テンソルの異方性を無視した。また最後の式では揺動散逸定理を用いて相関関数を動的磁化率で表した。対象とする系について動的磁化率が理論的に計算されていれば、この式を用いて理論を検証することが出来る。比較する具体的な計算がない場合は、 $1/T_1$ の温度依存性や磁場依存性などの測定結果から、動的磁化率の振る舞いに関して物理的な考察を加えることが必要となる。核磁気緩和率から得られる情報は、動的磁化率の低周波極限、しかも波数空間での平均値に限られるので、波数・エネルギーに関する選択性を持っている中性子散乱に比べて、有効でないという印象を持たれる場合が多い。確かに情報量が少ないという事実は否定できないが、超微細結合の波数依存性を考慮し、異なる対称性を持つサイトの結果を比較する、といった工夫を凝らせば、低エネルギーの物理現象に重要な揺らぎに関する情報を選択的に取り出すことが出来る。その際特に有用なのがスケーリングの考え方である。一般に、系が磁気不安定性に近い場合、特定の波数の近傍の揺らぎが低周波で支配的になる。スピンの空間相関を特徴づける相関距離を ξ 、時間相関を特徴づける特性周波数を ω とすると、動的磁化率の波数・周波数依存性は $q\xi$, ω/ω という無次元のスケール変数を用いて表される。こうすることによって $1/T_1$ の温度依存性や磁場依存性は、系の臨界的な性質を記述する相関距離や特性周波数の振る舞いと直接関連付けることが出来る。講義では、低次元スピン系や遍歴磁性体の具体例について紹介する [43, 44, 45, 46, 47]。

3.2 スピンエコー減衰率の現象論と具体例

スピンエコー減衰には一般に複数の異なる機構が働くので、 $1/T_2$ はいくつかの項の和で表される。その関係を図 24 にまとめて示す。このうちスピン格子緩和プロセスによる寄与は (15) 式にあるように $1/2T_1$ に等しく、新しい情報は含まれない。 $1/T_2$ の結果に独自に含まれる情報は、局所磁場の z 成分に由来する。強相関電子系や量子スピン系において、 $1/T_2$ が有用な情報を与えるのは、主として以下の 2 つの場合である。第 1 に、局所磁場の起源が電子系を媒介とした原子核スピン同士の結合（間接結合）にある場合。 $1/T_2$ の測定から間接結合の大きさを決めることが出来れば、これを媒介する電子系の波数に依存する一般化磁化率 ($\chi(q)$) に関する情報、例えばスピン相関距離、が得られる。一連の銅酸化物における Cu 核の実験が代表的な例である [45]。第 2 は局所磁場の起源が超微細磁場にある場合。もし電子スピン系がラーモア周波数より遥かに遅い揺らぎを持っている場合、 $1/T_2$ は $1/T_1$ に比べて何桁か大きな値を示し、温度依存性も一般に異なることが期待される。通常のスピン系や金属では、電子スピン系が MH z 領域より遅い揺らぎを持っていることは考えられないが、フラストレートした磁性体では揺らぎは遅くなっても長距離秩序が発達できないために、このような異常に遅い揺らぎが低温で実現する可能性がある。最近、歪んだカゴメ格子上の反強磁性体 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (volborthite) の ^{51}V 核の NMR において、実際にこのような遅い揺らぎによって増大した $1/T_2$ が観測された (図 24 右 [48])。この結果から、局所的スピンの揺らぎの周波数ス

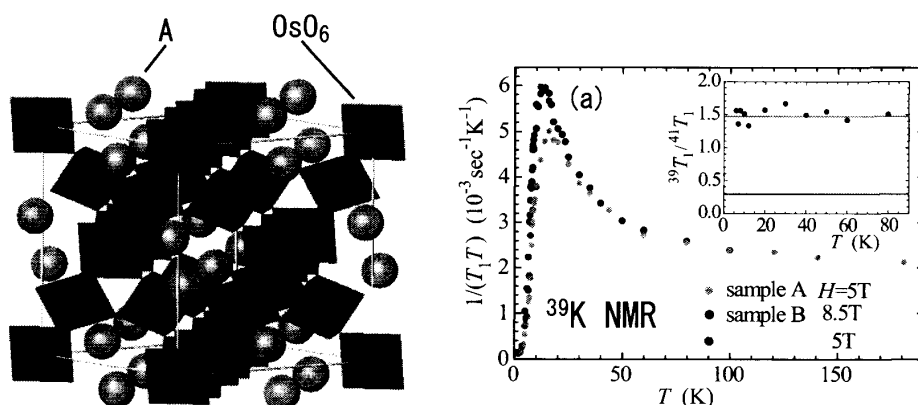


図 25: 左: β -パイロクロア構造を持つ KOs_2O_6 の結晶構造。右: KOs_2O_6 粉末試料における ^{39}K 核の $1/(T_1T)$ の温度依存性。挿入図は 2 つの同位体 ^{39}K と ^{41}K の緩和率の比を示す。全温度域に渡って、核磁気緩和率の同位体比は四重極モーメントの比の 2 乗に一致し、緩和がフォノンによることを表している。

ペクトルが、図 24 右に示したように、 $1/T_1$ に寄与する大きな特性周波数を持った速い揺らぎと、 $1/T_2$ のみを増大させる遅い揺らぎが共存する 2 段構造を持っていることが示唆された。

局所磁場の z 成分の揺らぎによる寄与を定量的に解析するには、(16) 式と (17) 式が基礎となる。これに関しても運動による先鋭化による理解が可能である。局所磁場の揺らぎの特性周波数 $1/\tau$ が瞬間的な局所磁場に対するラーモア周波数 $\Delta = \gamma \langle H_{\text{loc}} \rangle$ より遥かに大きければ、局所磁場によるスピンのランダムな位相は平均化されて $1/T_2$ は小さな値を取る (motional narrowing)。一方、局所磁場の揺らぎが遅い極限では、静的な磁場分布と同等になりスピネコーの形成が妨げられない。結局 Δ が与えられたとき、 $1/\tau$ が Δ と同程度であるときに、スピネコーが最も早く減衰する。Recchia らは測定する時間 2τ 内に蓄積する位相がガウス分布に従い、局所磁場の相関関数が時定数 τ で指数関数的に減少すると仮定して、スピネコー減衰の解析的な表式を求めた [5]。これについては、講義にて紹介する。

3.3 フォノンによる緩和の例、ラットリングと超伝導

今まで核磁気緩和を引き起こす原因として、局所磁場の揺らぎを考えて来たが、四重極モーメントを持つ原子核に対しては、電子の電荷の揺らぎや格子振動による電場勾配の変動も緩和を引き起こす。NMR 測定が可能な同位体が 2 つ以上ある場合は、緩和率の同位体比を測定することにより、緩和の機構が磁気的であるか電気的であるかを実験的に決定することが出来る。磁気的な緩和率は磁気回転比 γ の 2 乗に比例し、電気四重極相互作用による緩和率は四重極モーメント Q の 2 乗に比例するからである。過去には、電荷秩序を起こしやすい低次元電子系において、電荷の遅い揺らぎによる四重極緩和が観測されている [49]。一方、格子振動による緩和は一般に効果が弱く、電子による寄与が大きい強相関電子系では殆ど観測にできなかった。しかし最近、クラスレート化合物やスクッテルダイト化合物など、広い籠状ネットワークの中である種の原子（イオン）が比較的孤立して存在する結晶構造を持つ物質において、ラットリングと呼ばれる孤立イオンの遅い非調和振動が注目を集めており、その中で金属でありながらもフォノンによる四重極緩和が支配的な例が見出されてきた [50, 51]

β -パイロクロアと名づけられた構造を持つオスミウム酸化物 AOs_2O_6 ($A=\text{K, Rb, Cs}$) はその代表例で、図 25 に示したように、パイロクロア格子（図 10 左）を組む Os と O のネットワーク内に生じた広い空間をアルカリイオンが占める構造を持っている。これらはいずれも超伝導体であり、特にアルカリイオンの孤立性が最も高い K 化合物において 9K という高い T_c を示す [52]。図 25 右に KOs_2O_6 粉末試料中の ^{39}K 核

講義ノート

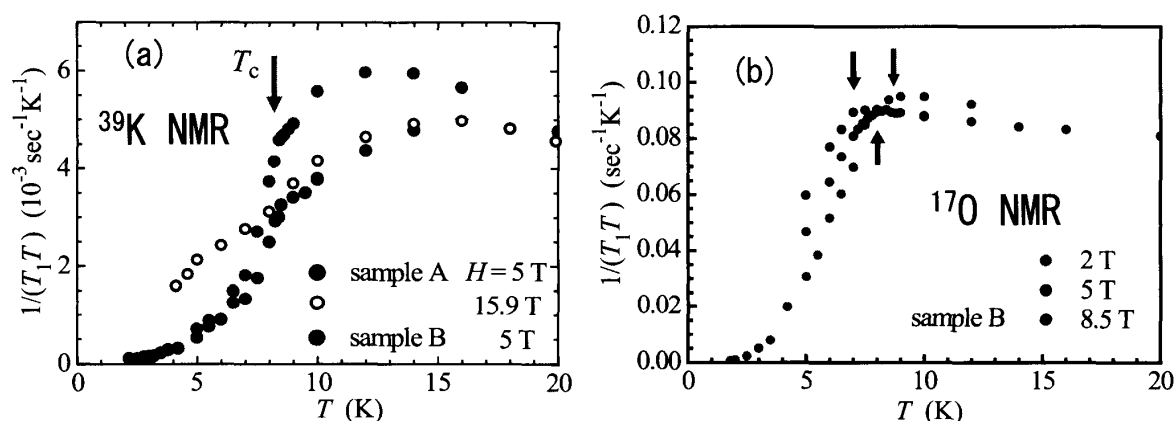


図 26: (a) 図 25 右の低温部分の拡大図。矢印は測定磁場における超伝導転移温度 T_c を示す。 T_c 以下で $1/(T_1 T)$ が急激に減少する。(b) 酸素サイトの $1/(T_1 T)$ の温度依存性。酸素サイトにおける緩和は電子スピン (T_c 以下では超伝導準粒子) 揺らぎによる。

の $1/(T_1 T)$ の温度依存性を示す。緩和率の同位体比 (挿入図) から、測定した温度範囲で緩和機構はほぼ 100% フォノンによることが分かる。通常音響フォノンによる核磁気緩和率はデバイ温度より高温で T^2 、低温で T^7 比例するが [2]、観測された温度依存性はそれと異なり、13K 付近でなだらかなピークを示す (図 26a)。この異常な温度依存性は、その後 Dahm-Ueda によって伝導電子と相互作用する非調和振動の簡単なモデルによって説明された [53, 54]。更に顕著なのは、K サイトの緩和率が超伝導転移温度以下で急激に減少することである。このことはフォノンのダイナミクスが超伝導によって大きな影響を受ける、即ちラットリングと伝導電子の強い相互作用を表している。一方、図 26(b) に示した酸素サイトの $1/(T_1 T)$ の温度依存性は、K サイトと全く異なる。酸素サイトは恐らく伝導電子スピンとの結合が強く、またアルカリイオンのラットリングの影響が少ないので、酸素サイトの $1/(T_1 T)$ は伝導電子の磁気励起による寄与を表している。通常の超伝導体では $1/(T_1 T)$ は T_c 直下で増大するが (Hebel-Slichter ピーク)、 KOs_2O_6 では T_c 以下でなだらかに減少する。これは、ラットリングによる散乱のために超伝導準粒子の寿命が短くなり、BCS 状態密度のギャップ端における発散が押さえられているためと考えられる。このように、観測する核を選ぶことによって、電子格子相互作用の効果を電子サイドと格子サイドの両面から見ることができるといえる、ユニークな状況が出現している。

参考文献

- [1] C. P. Slichter, *Principle of Magnetic Resonance*, (Springer-Verlag, 1989) .
- [2] A. Abragam, *The Principle of Nuclear Magnetism*, (Oxford University Press, Oxford, 1961) .
- [3] 朝山邦輔、「遍歴電子系の核磁気共鳴」、(裳華房、2002) .
- [4] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [5] C. H. Recchia, K. Gorny, and C. H. Pennington, *Phys. Rev. B* **54**, 4207 (1996).
- [6] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, (Oxford University Press, Oxford, 1970).
- [7] F. Mila and T. M. Rice, *Physica C* **157**, 561 (1989).

- [8] K. Kodama, J. Yamazaki, M. Takigawa, H. Kageyama, K. Onizuka, and Y. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L319 (2002).
- [9] M. Takigawa, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk, and K. C. Ott, *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991).
- [10] A. J. Millis, H. Monien, and D. Pines, *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990).
- [11] T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 33 (1956); T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 641 (1956).
- [12] T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 516 (1963).
- [13] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187001 (2001).
- [14] O. Vyaselev, K. Arai, K. Kobayashi, J. Yamazaki, K. Kodama, M. Takigawa, M. Hanawa, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 017001 (2002).
- [15] G. H. Stauss, *J. Chem. Phys.* **40**, 1988 (1964).
- [16] Y. Nagashima, Master Thesis, Univ. of Tokyo (2009), unpublished.
- [17] H. Harima, private communication.
- [18] *International Table for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry*, edited by Theo Hahn, (Springer, 2002).
- [19] G. Burns and A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, (Academic Press, New York, 1990).
- [20] Y. Fujii, T. Nakamura, H. Kikuchi, M. Chiba, T. Goto, S. Matsubara, K. Kodama, and M. Takigawa, *Physica B* **346-347**, 45 (2004).
- [21] Review として例えば、S. Miyahara and K. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R327 (2003).
- [22] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C. Slichter, T. Goto, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3168 (1999).
- [23] S. Miyahara and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3172 (1999).
- [24] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatić, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, and F. Mila, *Science* **298**, 395 (2002).
- [25] M. Takigawa, K. Kodama, M. Horvatić, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, and F. Mila, *Physica B* **346-347**, 27 (2004).
- [26] K. Kodama, S. Miyahara, M. Takigawa, M. Horvatić, C. Berthier, F. Mila, H. Kageyama, and Y. Ueda, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, L61 (2005).
- [27] M. Takigawa, S. Matsubara, M. Horvatić, C. Berthier, H. Kageyama, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037202 (2008).
- [28] T. Waki, K. Arai, M. Takigawa, Y. Saiga, Y. Uwatoko, H. Kageyama, and Y. Ueda **76**, 073710 (2007).

講義ノート

- [29] F. Tedoldi, R. Santachiara, and M. Horvatić, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 412 (1999).
- [30] M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck, B. I. Halperin, and J. P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3181 (1990).
- [31] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **55**, 14129 (1997).
- [32] J. Kikuchi, T. Matsuoka, K. Motoya, T. Yamauchi, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 037603 (2002).
- [33] T. Ono, H. Tanaka, O. Kolomiyets, H. Mitamura, T. Goto, K. Nakajima, A. Oosawa, Y. Koike, K. Kakurai, J. Klenke, P. Smeibidle, and M. Meissner, *J. Phys.:Condens. Matter* **16**, S773 (2004)
- [34] K. Kitagawa, N. Katayama, K. Ohgushi, M. Yoshida, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114709 (2008).
- [35] K. Onizuka, H. Kageyama, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Ueda, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1016 (2000).
- [36] 酒井治、菊地淳、椎名亮輔、瀧川仁、*日本物理学会誌* **63**, 427 (2008).
- [37] O. Sakai, R. Shiina, H. Shiba, P. Thalmeiyer, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3005 (1997).
- [38] M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka, and Y. Ishizawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 728 (1983).
- [39] R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba, P. Thalmeiyer, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 941 (1998).
- [40] Y. Tokunaga, D. Aoki, Y. Homma, S. Kambe, H. Sakai, S. Ikeda, T. Fujimoto, R. E. Walstedt, H. Yasuoka, E. Yamamoto, A. Nakamura, and Y. Shiokawa, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 257601 (2006).
- [41] J. Kikuchi, M. Takigawa, H. Sugawara, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043705 (2007).
- [42] O. Sakai, J. Kikuchi, R. Shiina, H. Sato, H. Sugawara, M. Takigawa, and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 024710 (2007).
- [43] T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura, and K. Kosuge, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1002 (1993).
- [44] T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura, M. Katoh, and K. Kosuge, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1254 (1993).
- [45] M. Takigawa, *Phys. Rev. B* **49**, 4158 (1994).
- [46] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4612 (1996).
- [47] M. Takigawa, O. A. Starykh, A. W. Sandvik, and R. R. P. Singh, *Phys. Rev. B* **56**, 13681 (1997).
- [48] M. Yoshida, M. Takigawa, H. Yoshida, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077207 (2009).
- [49] S. Fujiyama, M. Takigawa, and S. Horii, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 147004 (2003).
- [50] M. Yoshida, K. Arai, R. Kaido, M. Takigawa, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 197002 (2007).
- [51] Y. Nakai, K. Ishida, K. Magishi, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, *J. Mag. Mat.* **310**, 255 (2007).
- [52] Z. Hiroi, S. Yonezawa, Y. Nagao, and J. Yamaura, *Phys. Rev. B* **76**, 014523 (2007).

- [53] T. Dahm and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **99**, 187003 (2007).
- [54] T. Dahm and K. Ueda, J. Phys. Chem. Solids **69**, 3160 (2008).