

f電子系の磁気構造とNMR

京都大学工学部 中村裕之

1. はじめに

ここで述べることは、多重- q 構造などの non-collinear な構造や長周期構造といった複雑な磁気構造の研究に NMR がどれだけ貢献できるか、という試みである。

NMR で測定される超微細磁場の解析から磁気構造、特に磁気モーメントの大きさ、を議論するということは、NMR の応用としては比較的古典的なものである。このような研究は昔からよく行われているが、たいていの人は、磁気構造の解析には、中性子回折が最善であるという先入観を持っており、NMR を中心とした核をプローブとする測定が中性子回折以上の情報を与えるとは思っていない。従って、"構造"の解析に NMR が積極的に用いられた例は少ないようだ。しかしながら、中性子回折と核をプローブとする測定が与える情報には、元来、質的な違いがあり、同じ土俵で語れるものではない。磁気構造の決定に関して、NMR が中性子回折より優れていると主張するつもりは毛頭ないが、中性子回折の結果の解釈に NMR の結果を積極的に援用すれば、今まで以上の情報が得られることを強調したい。

本来、回折実験は、周期に関する情報を正確かつ容易に与える一方で、局所的な情報にはやや弱い。中性子回折では、反強磁性の周期を比較的簡単に決定できても、磁気モーメントの向きを決めるのは難しいことが多い。向きを決定できない場合も多い。特に、対称性の高い系では、単結晶の実験が不可欠であり、単結晶が得られない試料では、お手上げとなる場合もある。

一方、NMR が与える情報は、核が感じる局所的な環境に関するものである。すなわち、そこに内部磁場があるかないか、大きさはいくらか、といった情報である。また、もう 1 つの重要なポイントは、NMR は、磁気的な相互作用だけではなく電気的な相互作用、すなわち電気四重極相互作用、も同時に見る、ということである。観測する核のスピンの大きさ I が 1 以上であれば、核スピンは核位置の電場勾配と局所磁場の両方と相互作用する。すなわち、NMR では核位置の電場勾配や局所磁場の大きさに加えて、それらの相対的な方向を知ることができる。従って、もし、電場勾配の主軸方向がわかっていてれば、局所磁場の向きを通して磁気モーメントの向きを決定することができる。得られる情報は外部磁場がゼロの条件では、単結晶であれ多結晶であれ、基本的に変わらない。電場勾配の存在は、NMR スペクトルを複雑にし、解析を難しくする一方で、内部磁場の縮退を解き、磁気的に縮退した構造を区別する可能性を与える。このことは、中性子回折との相違としてもう少し強調されても良いように思う。

「若手による“核磁気共鳴で見た物性研究”」

以下では、電気四重極相互作用を積極的に利用して、磁気構造を議論した例を示すことにする。同様な議論は Mössbauer スペクトルの解析ではポピュラーであると見受けられるが、NMR ではむしろ少ないようだ。具体的には以下の手順で磁気構造を議論することになる。

- (i) 電場勾配のパラメータと主軸の決定
- (ii) 磁気秩序状態のスペクトル解析
- (iii) 内部磁場のメカニズムの議論
- (iv) 磁気構造モデルの仮定と磁気的サイトの分類
- (f) 実験から得られた内部磁場パラメータと計算との比較

以下では、まず、(i)～(iv)について順に述べ、この機会に、その方法論を少し整理しておく。さらに具体的な応用例として、 UCu_5 と NdCu_2 の磁気構造を Cu の NMR を通して議論する。

2. 電場勾配のパラメータと主軸

電気四重極相互作用を利用して内部磁場の方向を議論するには、あらかじめ電場勾配に関する知識を得ておく必要がある。もし、常磁性状態と磁気秩序状態で電場勾配のパラメータが変化しなければ、常磁性状態のスペクトル解析から求めたパラメータを磁気秩序状態の解析に用いることができる。以上のような仮定は、磁気転移とともに結晶構造転移が起こらなければおよそ正しいと考えられる。

通常の定義に従い、電場勾配テンソルの主軸成分を V_{xx} 、 V_{yy} 、 V_{zz} とすると、電場勾配は次の 2 つのパラメータ

$$\begin{aligned} eq &= V_{zz} \\ \eta &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{aligned} \tag{1}$$

で表現することができる。ただし

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \tag{2}$$

である。 η は軸性からのズレを表す非対称パラメータである。 eq は通常、純四重極周波数

特 集

$$\nu_Q = \frac{3}{2I(2I-1)} \frac{e^2 q Q}{h} \quad (3)$$

に置き換えて議論される。ここに Q は核の四重極モーメントである。すなわち、 ν_Q と η がわかればよい。

もし、ゼロ磁場で核四重極共鳴（NQR）が観測できれば、それらの情報を得ることができる。 η が有限の一般の場合、 $I=3/2$ 以外の核スピンに対しては、複数の遷移が観測されるので、NQR のみから ν_Q と η を決めることができる。 $I=3/2$ の核に対しては、遷移は 1 つしか観測されず、その共鳴周波数は

$$\nu_{\text{NQR}} = \nu_Q \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (4)$$

である。したがって、 ν_Q と η を独立に決めるることはできない。しかし、磁場中で測定したスペクトルの解析を組み合わせて決めればよい。

さらに、電場勾配の主軸方向を決定する必要がある。着目する核の局所対称性に軸性があるとき、すなわち $\eta=0$ のときは、その対称性から Z 軸方向は明らかである。しかし、局所対称性が軸性より低い場合、主軸方向の決定は必ずしも容易ではない。このような場合、電場勾配の主軸を決定するプロセスが一仕事となってしまう。結晶のユニットセルの対称性と着目している核の局所対称性は必ずしも対応しないので、このような問題は結晶の対称性が高い場合でも起こりうる。何らかの方法を用いて、電場勾配を計算することも可能であるが、計算が現実と対応しているとは限らず、正確には実験的に求める必要がある。それには、一般には、単結晶を用いた実験が必要であるが、金属では、表皮効果の問題のため、それが困難なことが多い。

しかしながら、特定の場合には別の解決法が存在する。一般に、結晶の対称性が低い磁性体では磁気異方性が大きい。そのような場合には、パウダーを用いても、常磁性状態の実験から、電場勾配の主軸に関する情報をある程度引き出すことができる。磁化率に大きな異方性があり、かつ、個々の粒子が単結晶と見なせるとき、パウダーは外部磁場中で容易に回転して、その容易磁化方向と磁場が平行に配列する。このような条件下で NMR スペクトルを測定すると、一般に 2 次元のパウダーパターンあるいは 1 次元のスペクトルが得られる。配向パウダーを利用して、特定の軸方向のナイトシフトを測定する試みは、最近、盛んに行われている。着目している核が電場勾配を感じているときは、スペクトル解析はナイトシフトと同時に電場勾配に関する情報も与える。様々な条件下での実験を組み合わせることによって

かなりの情報を得ることができる。たとえば、磁場中配向させたパウダーを何らかの溶剤で固定し、様々な磁場方向で測定すれば単結晶と類似の情報を得ることができる。以下では、その一般論について少し整理しておく。

いま、着目している核の局所対称軸 (XYZ) を基準に考える。X、Y、Z 軸方向のナイトシフトをそれぞれ K_x 、 K_y 、 K_z とすれば、相互作用のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -h\nu_0 \mathbf{I} \cdot \mathbf{e}_0 \\ & -h\nu_0 (K_x I_x e_x + K_y I_y e_y + K_z I_z e_z) \\ & + \frac{1}{6} h\nu_0 \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

と書くことができる。ここに、 $\mathbf{e}_0 = (e_x, e_y, e_z)$ は外部磁場 $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{e}_0$ の方向を表す単位ベクトルであり、 $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$ はラーモア周波数、 γ は核磁気回転比である。

四重極相互作用がゼーマン相互作用より充分小さく摂動として取り扱えるときは、核の遷移は $\Delta m = \pm 1$ のときに限られる。ベクトル \mathbf{e}_0 が Z 軸となす角を θ 、また、その偏角を ϕ とすると（図 3 参照）、隣接するレベル m と $m-1$ 間の遷移に対応する共鳴周波数は、四重極効果の二次摂動まで考慮して、一般に

$$\begin{aligned} \nu_m(\theta, \phi) = & \nu_0 (1 + K_{iso}) \\ & + \frac{1}{2} \nu_0 K_1 (3 \cos^2 \theta - 1) - \nu_0 K_2 \sin^2 \theta \cos 2\phi \\ & + \frac{1}{2} \nu_0 \left(m - \frac{1}{2} \right) (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \\ & + \frac{\nu_0^2}{32\nu_0} \sin^2 \theta (g_c \cos^2 \theta - g_b) \\ & + \frac{\eta \nu_0^2}{48\nu_0} \sin^2 \theta (g_c \cos^2 \theta + g_b) \cos 2\phi \\ & + \frac{\eta^2 \nu_0^2}{72\nu_0} \left\{ g_a - (g_a + g_b) \cos^2 \theta - \frac{1}{4} g_c \sin^4 \theta \cos^2 2\phi \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

と書くことができる [1]。最初の行は等方的ナイトシフトの寄与を含むラーモア周波数であり、2 行目は異方的ナイトシフトを与える、3 行目は四重極効果の一次摂動の寄与、残りの 3 行は二次摂動の効果を表す。 g_A 、 g_B 、 g_C は I と m だけに依存する定数であり、

$$\begin{aligned} g_A = & 24m(m-1) + 9 - 4I(I+1) \\ g_B = & 6m(m-1) + 3 - 2I(I+1) \end{aligned} \quad (7)$$

特 集

$$g_C = 4g_A + g_B$$

である。また、ナイトシフトは通常の定義に従い、

$$\begin{aligned} K_{\text{iso}} &= \frac{K_X + K_Y + K_Z}{3} \\ K_1 &= \frac{2K_Z - K_X - K_Y}{3} \\ K_2 &= K_Y - K_X \end{aligned} \tag{8}$$

とした。

一次摂動によるサテライトの間隔は

$$v_m(\theta, \phi) - v_{-m+1}(\theta, \phi) = v_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \tag{9}$$

であり、ナイトシフトや二次摂動の効果に依存しない。たとえば、ある特定の角度に対し

$$\begin{aligned} v_m(0^\circ, \phi) - v_{-m+1}(0^\circ, \phi) &= 2v_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \\ v_m(90^\circ, 0^\circ) - v_{-m+1}(90^\circ, 0^\circ) &= -v_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) (1 + \eta) \\ v_m(90^\circ, 90^\circ) - v_{-m+1}(90^\circ, 90^\circ) &= -v_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) (1 - \eta) \end{aligned} \tag{10}$$

などの関係があるので、実験的にそのような角度関係を作り出すことができれば、比較的簡単に v_Q 、 η を決定できる。逆に v_Q や η がある程度わかっていれば、実験条件下での θ や ϕ がわからることになり、電場勾配の主軸に関する情報を得ることができる。例として、斜方晶 NdCu_2 の ^{63}Cu および ^{65}Cu のスペクトルを図 1 に示す [2]。(a) はパウダーをランダムに固定した試料のスペクトル、いわゆるパウダーパターンであり、(b) はパウダーが容易磁化方向 (a 軸) に配向した試料のスペクトルである。これらの解析から $v_Q = 8.73 \text{ MHz}$ 、 $\eta = 0.10$ 、 X 軸 // a 軸、などの情報を得ることができる。

また、半整数の核スピンに対しては $m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ の遷移、いわゆるセンターラインが観測される。この遷移に対しては $g_A = 2g_B$ であり、さらに一次摂動の効果は消えて

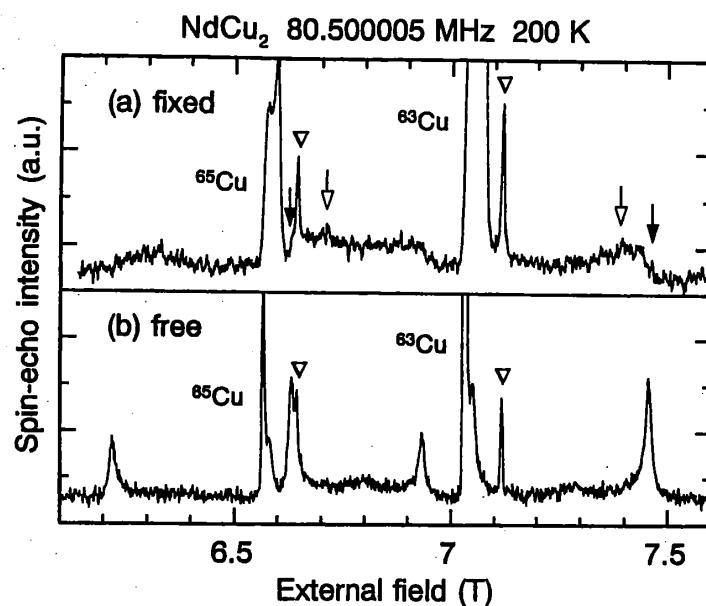


図1 NdCu_2 の 200 K、80.500005 MHz における ^{63}Cu および ^{65}Cu の NMR スペクトル。(a) パウダーをランダムに固定 (b) パウダーは容易磁化方向 (a 軸) に配向。三角は不純物として含まれる金属 Cu の信号。矢印は $\theta = 0^\circ$ の特異点を示す (黒 $\phi = 0^\circ$ 、白 $\phi = 90^\circ$)。

$$\begin{aligned}
 v_{\frac{1}{2}}(\theta, \phi) = & v_0(1 + K_{iso}) \\
 & + \frac{1}{2}v_0K_1(3\cos^2\theta - 1) - v_0K_2\sin^2\theta\cos 2\phi \\
 & - \frac{v_0^2}{16v_0} \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \\
 & \times \left\{ \sin^2\theta(9\cos^2\theta - 1) + \frac{2}{3}\eta\sin^2\theta(9\cos^2\theta + 1)\cos 2\phi + \eta^2 \left(\frac{8}{9} - \frac{4}{3}\cos^2\theta - \sin^4\theta\cos^2 2\phi \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{11}$$

となる。従って、センターラインの解析はナイトシフトと同時に四重極パラメータの情報も与える。一般に、ナイトシフトの異方性と二次の四重極効果が共存するとき、1つのスペクトルからそれぞれのパラメータを正確に求めることは難しいと考えられている。実際、ナイトシフトを求めるには、いくつかの周波数（磁場）でスペクトルを測定し、二次の四重極効果が消失する磁場無限大に外挿して求める、という手法が用いられている。しかし、電場勾配のパラメータを求めるには、むしろ、様々な角度条件でスペクトルを測定しその形状を比較することが有効である。スペクトル形を求めるには、 θ および ϕ （方向の分布を考慮）に対して $v(\theta, \phi)$ を計算し、 $[v, v + \Delta v]$ の間隔に入る数を数えればよいので、パソコンを用いた計算でも比較的簡単に求めることができる。対称性の高い系に対しては、解析的にスペクトル形を求

特 集

めるのは簡単であるのでこのような手法は必要ないが、軸性を持たない系に対しては、計算機を用いた数値計算が比較的有効である。例として、図2に六方晶 CePd_2Ga_3 の ^{71}Ga のセンターインのスペクトルを示す[3]。Gaサイトの対称性は低く軸性を持たない。測定は3つの条件で行った。1つはパウダーをランダムに固定したもの、1つはパウダーを固定せずに磁場中で容易磁化方向に配向させたもの、残りの1つは磁場中で配向させたパウダーを固定したものを 90° 回転したものである。それぞれ特徴的な形を示している。これらを統一的に説明することによって、高い精度で電場勾配のパラメータを決定することができる。ここでは、 $^{71}v_Q = 8.63$ MHz、 $\eta = 0.045$ 、Z軸 // c軸、などが得られた。もちろんナイトシフトのパラメータも得られる。この例では η が小さく、一次のサテライトから η の正確な値を求ることはできなかったが、センターインの解析でそれが可能になった。

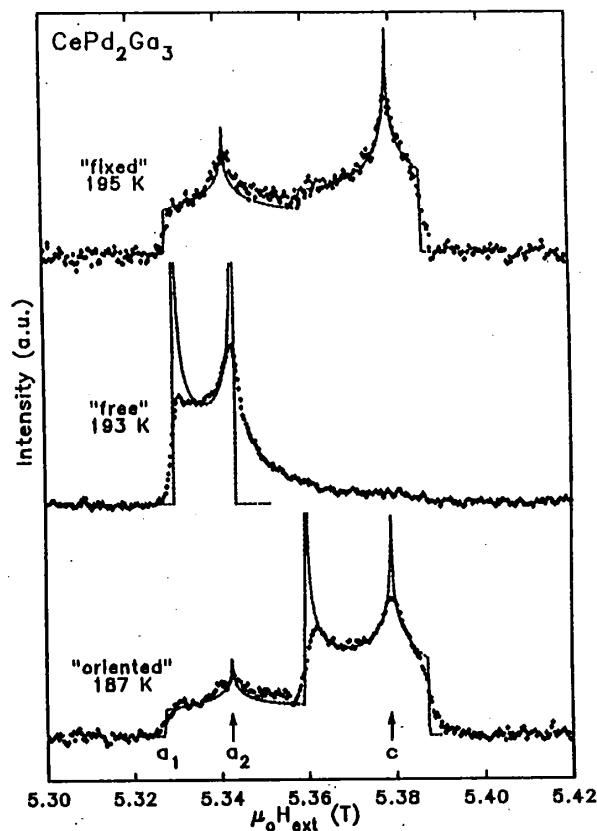


図2 3つの異なる条件で測定した CePd_2Ga_3 の ^{71}Ga のセンターインスペクトル。
温度はおよそ 190 K。周波数は 69.80 MHz。黒丸は実験値、点線は計算値。
上からそれぞれ、ランダムに固定したパウダー、磁場中で容易磁化方向に配向させたパウダー ($H \perp c$ 軸)、磁場中であらかじめ配向させて固定した試料を 90° 回転したもの。

3. 磁気秩序状態のスペクトル解析

磁気秩序状態で、外部磁場ゼロの下で測定したスペクトルの解析を考える。核が感じる局所磁場の大きさを H_{loc} として $\nu_0 = \gamma H_{\text{loc}}/2\pi$ と定義し直すと、相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\hbar\nu_0 I_z + \frac{1}{6}\hbar\nu_0 \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (11)$$

である。ここで、小文字 (xyz) は磁場の主軸を表し、z を磁場の向きにとった。大文字 (XYZ) は電場勾配の主軸を表す。xyz 軸と XYZ 軸の関係は未知であり、その関係すなわち θ と ϕ を知ることがこの解析の目的である（図 3 参照）。磁気秩序状態では、四重極相互作用とゼーマン相互作用の大きさの関係は物質によって定まるので、摂動論的取り扱いができるとは限らない。四重極相互作用とゼーマン相互作用が同程度であれば、数値的に固有値問題を解かざるを得なくなる。ただし、それぞれの磁気的サイトに対して、 θ と ϕ は特定の値となるので、パウダーパターンのように角度分布を考慮する必要はない。

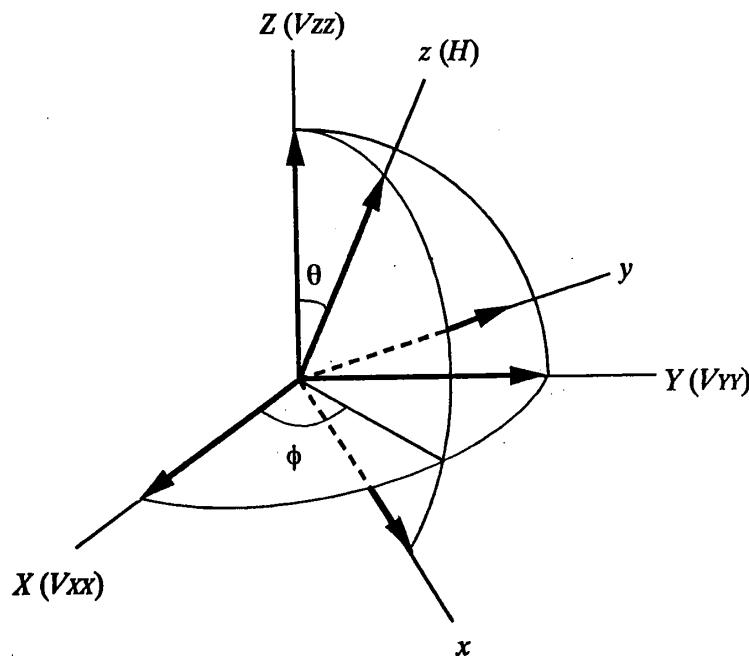


図 3 電場勾配と磁場の座標系の関係

式(11)のハミルトニアンで固有値問題を解くには、磁場と電場勾配の座標系を統一する必要がある。いま、特に、 $I=3/2$ の場合について考える。座標を磁場の座標系に統一しハミルトニアンの行列要素を $\hbar\nu_0$ を単位として書くと、

特 集

$$\begin{pmatrix}
 A + \frac{3}{2} & B & C & 0 \\
 B^* & -A + \frac{1}{2} & 0 & C \\
 C^* & 0 & -A - \frac{1}{2} & B \\
 0 & C^* & -B^* & A - \frac{3}{2}
 \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$A = \frac{1}{4} \frac{v_0}{v_0} (2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$$

$$B = \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{v_0}{v_0} \{(-3 + \eta \cos 2\phi) \sin \theta \cos \theta - i\eta \sin \theta \sin 2\phi\}$$

$$C = \frac{1}{4\sqrt{3}} \frac{v_0}{v_0} \left[\{3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\phi (2 - \sin^2 \theta)\} - 2i\eta \cos \theta \sin 2\phi \right]$$

である。この行列を対角化して解を求める。共鳴の周波数と強度は、その固有値と固有関数から計算される。コンピュータを駆使して実験から得られた共鳴周波数を再現するパラメータを搜すことになる。その際の、パラメータは H_{loc} 、 v_0 、 η 、 θ 、 ϕ の 5 つである。 $I=3/2$ のとき、スペクトルの解析から求められる独立なパラメータは 3 つであるから、未知数の方が多く、1 つのスペクトルから 1 つの解を求ることはできない。そこで、別の実験からなるべく多くのパラメータを決定しておく。磁気構造を議論するときは、前述のように、あらかじめ常磁性状態の測定から、四重極パラメータ、 v_0 と η 、を決定しておけばよい。核が感じる電場勾配に軸対称性があれば $\eta=0$ となり、問題は著しく単純化される。複数の核種を同時に測定していれば、解析から求められる独立なパラメータは増えるから、解析の信頼性は向上する。

以上の解析では、複素行列の対角化を行うことになるが、最近の計算機の進歩により、普通のパソコンを用いた計算でもほとんどタイムラグを感じなくなり、試行錯誤的に解を探す場合でも、イライラしなくなった。

4. 内部磁場の起源

実験から得られた内部磁場パラメータ H_{loc} 、 θ 、 ϕ と具体的な磁気構造を結びつけるには、その物質の超微細相互作用に関する知識が必要である。

f 電子系では、特殊な場合をのぞいて、NMR で観測する核種は磁性元素の核ではなく、トランスファー磁場を感じる別の核である。ここではこのような場合に話を限ることにする。

現実問題として、観測する核の位置での局所磁場、すなわち磁性イオンからのトランスファー磁場のメカニズムの正確な議論は難しい。なぜなら、超微細相互作用

「若手による“核磁気共鳴で見た物性研究”」

は波動関数の空間分布や混成といった電子状態の知識そのものだからである。しかし、微視的なメカニズムを知らなくても、パラメータを導入することによって、磁気構造を議論することができる。ここでは、核位置の局所磁場を、便宜的に、次の2項に分ける。

$$\mathbf{H}_{\text{loc}} = \mathbf{H}_{\text{hf}} + \mathbf{H}_{\text{dip}} \quad (13)$$

\mathbf{H}_{dip} は古典的な双極子磁場であり、次式により計算される。

$$\mathbf{H}_{\text{dip}} = \sum_j \left(\frac{3(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_j) \mathbf{r}_j}{r_j^5} - \frac{\mathbf{m}_j}{r_j^3} \right) \quad (14)$$

\mathbf{m}_j 、 \mathbf{r}_j は、それぞれ、 j 番目の磁性イオンの磁気モーメントと位置である。双極子磁場はその特性から異方的な磁場である。これは簡単に計算できる。金属的な系では次に述べる \mathbf{H}_{hf} より小さいのが普通である。

\mathbf{H}_{hf} は近接原子の波動関数との混成や伝導電子との相互作用に起因する磁場である。これを定量的に評価するのは難しい。もし、RKKY 的な相互作用だけを考えれば \mathbf{H}_{hf} は等方的である。しかし、 \mathbf{H}_{hf} のメカニズムとして、異方性のある波動関数との混成などが関わっている場合は、等方的であるという保証は全くない。実際に、古典的双極子磁場では説明できない大きな異方性が観測されている例は数多くある。従って、常磁性状態のナイトシフトの解析などから異方性の起源を同定しておくことは有益である。ただし、常磁性状態と磁気秩序状態とで超微細相互作用が同じであるという保証はないので注意を要する。特に、重い電子系などでは高温域と低温域とで、超微細相互作用が変化すると考える方が自然である。ここでは、簡単化のため \mathbf{H}_{hf} は等方的であるとして議論を先に進めることにする。最も簡単な仮定として、 \mathbf{H}_{hf} は近接原子が何らかのメカニズムを通してつくる磁場であると考える。すなわち、

$$\mathbf{H}_{\text{hf}} = \sum_{NN} \mathbf{H}_j(\mathbf{m}_j, r_j) \quad (15)$$

とする。ここに、 $\mathbf{H}_j(\mathbf{m}_j, r_j)$ は j 番目の磁性イオンが着目している核の位置につくる磁場であり、磁性イオンの磁気モーメント \mathbf{m}_j と着目している核と磁性イオン間の距離 r_j に依存する。いま、最近接原子だけを考えれば、 r_j はすべて等しくなるので、 \mathbf{H}_{hf} は最近接磁性イオンの磁気モーメントのベクトル和に比例する。また、 r_j が、近接する各サイトで異なる場合でも、第一近似では、 \mathbf{H}_j はおよそ $1/r_j^3$ にスケールするとみなしてよいであろう。

特 集

全ての磁性イオンサイトの磁気モーメントの大きさが等しく m_0 であれば、形式的に

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{hf} &= m_0 \alpha \sum_{NN} \frac{\mathbf{e}_j}{r_j^3} = m_0 \mathbf{A}_{iso} \\ \mathbf{H}_{dip} &= m_0 \sum_j \hat{\mathbf{A}}_j \mathbf{e}_j = m_0 \mathbf{A}_{dip} \end{aligned} \quad (16)$$

と書くことができる。ここに、 \mathbf{e}_j は j 番目の磁性イオンの磁気モーメントの向きを表す単位ベクトルである。 α は定数（スカラー）であり、ここでは未知のパラメータとして取り扱う。 $\hat{\mathbf{A}}_j$ は j 番目の磁性イオンがつくる双極子磁場の結合テンソルである。既に述べたように、和は、 \mathbf{H}_{hf} については近接磁性イオンについてのみとり、 \mathbf{H}_{dip} については原理的には全ての磁性イオンについてとる。以上のように、形式的にはベクトル \mathbf{A}_{iso} 、 \mathbf{A}_{dip} を議論すればよいことになる。異方性の起源が古典的な双極子相互作用だけであれば、ここで未知のパラメータは α だけとなる。

5. 磁気構造のモデルと磁気的サイト

普通、NMR の結果だけから磁気構造を議論するということはしない。むしろ、NMR の果たすべき役割は、中性子回折で提唱された磁気構造の検証であり、また、中性子回折で区別できない複数の候補から 1 つを選択するということである。従って、磁気構造のモデルは、その時点で得られている中性子回折の実験結果をもとに絞っておく。

モデルが決まれば、着目している核の副格子が、その構造中でどのような磁気的環境にあるかを前節の議論に基づいて調べる。普通は複数のサイトに分裂するが、磁気構造の対称性が高ければ、分裂しないこともある。異方的磁場に比べて等方的な磁場の方が充分大きければ、まず、近接原子のみの磁気的な対称性を分類してみるとわかりやすい（図 6、11 参照）。個々の磁気的サイトに対して、内部磁場の大きさおよび方向が α をパラメータとして計算されることになる。最終的に、この結果と、実験から求めた内部磁場パラメータとの整合性を調べ、磁気構造モデルの正当性を判断することになる。以下では具体例を示すことにする。

6. UCu₅ の多重 - q 構造 [4]

UCu₅ は反強磁性基底状態を持つ重い電子系の典型物質として知られている [5]。15 K で反強磁性に転移し、さらに 1 K で別の転移を示す。1 K 直上の反強磁性状態での電子比熱係数は 380 mJ/K²mol と大きく、これが重い電子系といわれる所以である。既に反強磁性に配列したスピinnが重い準粒子としてふるまうのは奇異であるが、

「若手による“核磁気共鳴で見た物性研究”」

大きな電子比熱係数は、何らかの自由度が残っていることを示している。様々な実験から、1 K でエネルギーギャップが形成されるといわれているが、そのメカニズムや起源は謎である。 UCu_5 は立方晶の C15b 型 (AuBe_5 型) の結晶構造をとり、U 副格子は fcc 型である（図 4 参照）。15 K 以下の反強磁性状態での磁気構造は、比較的早い時期から粉末中性子回折の結果をもとに提唱されていた [6, 7]。その磁気構造を図 5 (a) に示す。反強磁性の変調ベクトルは $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ であり、(111) 面内には強磁性的、面間の結合が反強磁性的である。磁気モーメントの向きは \mathbf{q} と平行、すなわち [111] 方向である。報告されている磁気モーメントの大きさは、研究グループによって値はばらついているものの、およそ、 $1 \mu_B$ のオーダーである。また、最近の中性子回折の実験によれば 1 K の上下で中性子回折パターンは変化せず、1 K で磁気構造は変化しないとされている [8]。ところが、後で詳しく述べるように、我々が 15 K から 1 K の間で行った NMR の結果は図 5 (a) の構造とは定性的にも矛盾するものであった。そこで、中性子回折と NMR の結果を同時に満たす磁気構造のモデルを探索することになる。

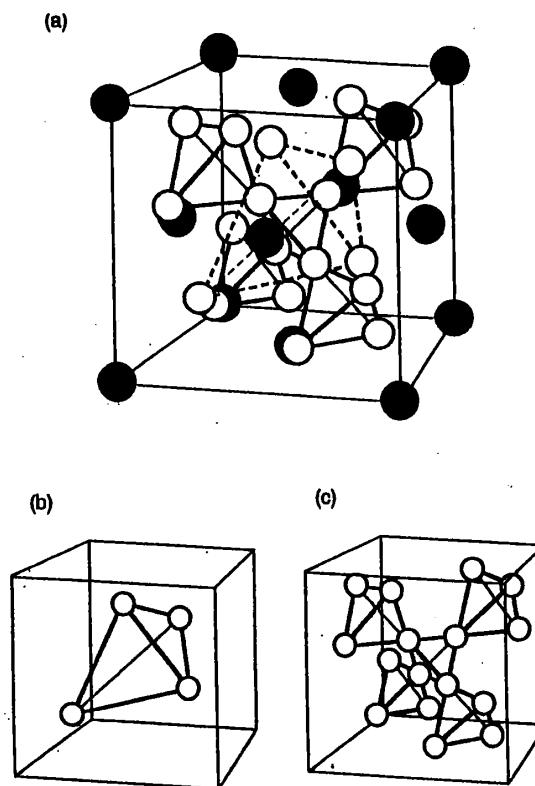


図 4 (a) UCu_5 の結晶構造 (C15b 型)。黒丸が U、白丸が Cu。(b) と (c) は Cu の結晶学的サイト。(b) は立方対称性を持つ 4c サイト、(c) は 3 回対称の 16e サイト。

特 集

結晶の磁気的な配列の周期が波数ベクトル \mathbf{q} で表現されるとき、位置 \mathbf{r} での磁気モーメントは

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = m_0 \exp\left(\frac{2\pi i}{a} \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\right) \quad (17)$$

と表すことができる。ここに、 a は格子定数、 m_0 は磁気モーメントの向きと大きさを表す。このとき、中性子回折の弹性磁気散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Cf^2 m_0^2 \sin^2 \beta \quad (18)$$

で与えられる。ここに、 C は結晶に依存する定数、 f は磁性イオンの磁気形状因子、 β は散乱ベクトルと磁気モーメントがなす角である。fcc 格子の Brillouin ゾーンは 4 つの高対称点 $\Gamma(0, 0, 0)$ 、 $X(0, 0, 1)$ 、 $L(1/2, 1/2, 1/2)$ 、 $W(1, 1/2, 0)$ を持つ。反強磁性構造の \mathbf{q} ベクトルが X と等価であれば type I、 L と等価であれば type II、 W と等価であれば type III と呼び慣らされている。中性子回折の結果は UCu_5 が type II の磁気構造を持つことを示している。中性子回折から得られているもう 1 つの重要な結果は、磁気的な (111) ピークが磁気秩序状態で観測されなかったということである。一般に、type II の反強磁性体に対して (111) 面からの反射は消失しない。従って、式 (18) からわかるように、(111) 反射が観測されないという事実は $\sin \beta = 0$ すなわち、磁気モーメントの向きが $<111>$ 軸と平行であることを示している。以上の条件を満たす最も簡単な構造として図 5 (a) の構造が提唱されていた。

さて、中性子回折と NMR の結果を同時に満たす構造を探すべく磁気構造のモデルを拡張する。対称性の高い系では、古くから多重 - \mathbf{q} 構造の存在が指摘され、多くの物質でその可能性が議論されている。そこで、 UCu_5 の磁気構造の候補も多重 - \mathbf{q} 構造を含めて考えることにする。一般に、磁気モーメントの配列は \mathbf{q} のフーリエ展開で表現される。

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_i m_i \exp\left(\frac{2\pi i}{a} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}\right) \quad (19)$$

type II の磁気構造を特徴づける $\{1/2, 1/2, 1/2\}$ は 4 つの独立なベクトルを持つ。それは

$$\mathbf{q}_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_2 &= \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ \mathbf{q}_3 &= \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ \mathbf{q}_4 &= \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (20)$$

である。このうちのいくつかの \mathbf{q}_i を用いて多重 - \mathbf{q} 構造を作ることができ、それらは一般に non-collinear な構造である。type II の構造に対しては独立な \mathbf{q}_i が 4 つあるので 4 - \mathbf{q} 構造まで考えられる。実験的に多重 - \mathbf{q} 構造と複数のドメインからなる 1 - \mathbf{q} 構造を区別するのは難しい。特に強度 v_i の 1 - \mathbf{q} 状態の線形結合として多重 - \mathbf{q} 構造が記述できるとき、その中性子回折強度は強度 v_i のドメインを持つ 1 - \mathbf{q} 構造の集合と同じになる。

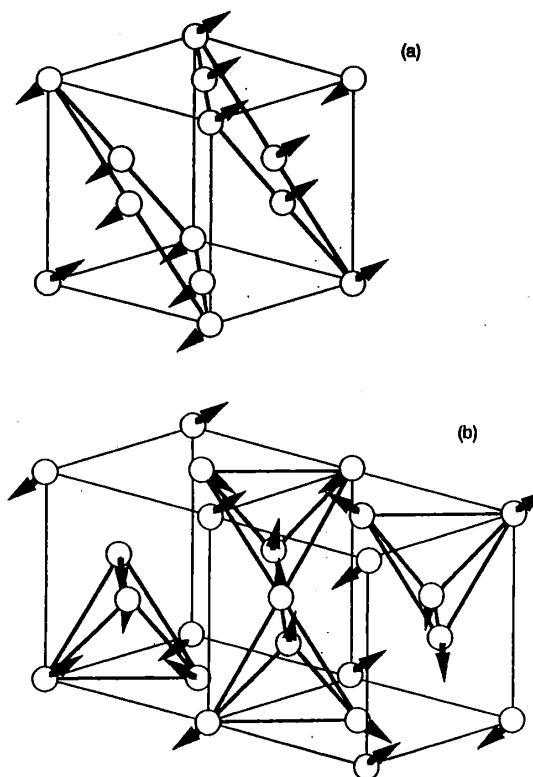


図5 UCu₅ の磁気構造の候補。(a) 1 - \mathbf{q} 構造、(b) 4 - \mathbf{q} 構造。

考えられる多重 - \mathbf{q} 構造の数は非常に多いので、UCu₅ の磁気構造を考えるにあたり、物理的背景に基づくいくつかの仮定をおいて候補を絞ることにする。前述したように、中性子回折では磁気的な (111) ピークが観測されなかった。type II の反強磁性体に対しては、この条件は各々のフーリエ成分 \mathbf{m}_i が対応する \mathbf{q}_i に平行または反平行のときだけ満たされる。従って、1 つめの条件として

特 集

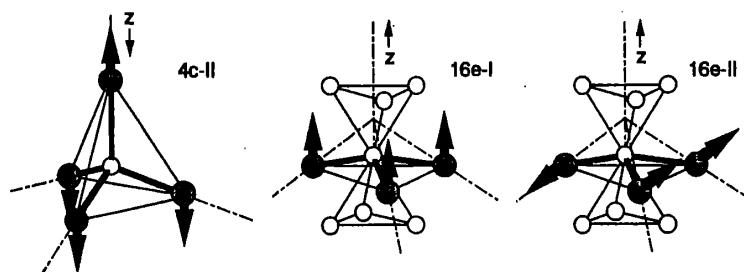
$$(i) \quad \mathbf{m}_i // \mathbf{q}_i \quad (21)$$

を仮定する。また簡単化のために、全ての磁性イオンサイトで磁気モーメントの大きさは等しいと仮定する。すなわち

$$(ii) \quad \sum_i \mathbf{m}_i^2 = \mathbf{m}_0^2 \quad (22)$$

とする。2つめの仮定は可能なモデルの数を大幅に減らす。Harrmann-Ronzaud らの議論 [9] に従えば、この2つの条件を満たす type II の構造は図 5 (a) (b) に示す2つしかない。(a) は UCu_5 の構造として古くから提唱されていた $1 - \mathbf{q}$ 構造である。(b) は $4 - \mathbf{q}$ 構造であり、四面体の中心からそれぞれの $<111>$ 軸方向にモーメントが向いている。これらの2つの構造の中性子回折パターンは、もし $1 - \mathbf{q}$ 構造中のそれぞれの $1 - \mathbf{q}$ 状態のドメインがすべて全体積の $1/4$ からなっていれば、全く同じになる。

(a) 1-q



(b) 4-q

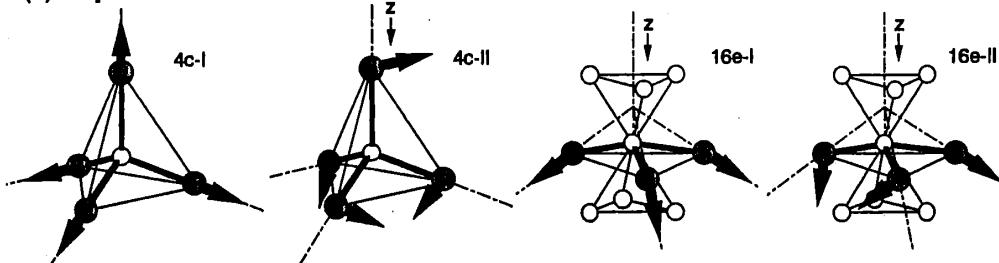


図 6 $1 - \mathbf{q}$ 構造および $4 - \mathbf{q}$ 構造を仮定したときの Cu の回りの磁気的な環境。白丸は Cu、黒丸は U。矢印はスピンの向きを表す。スピンの向きが逆でも同じサイトに分類される。

NMR の実験では Cu 核の信号を観測するので、NMR の実験結果と磁気構造のモデルとの整合性を議論するために、まず、Cu の磁気的サイトを分類する。C15b 型構造中では Cu は2つの結晶学的サイトを持つ（図 4 参照）。一方は fcc 構造と等価

「若手による“核磁気共鳴で見た物性研究”」

で局所的に立方対称性を持ち、他方は $<111>$ 軸を対称軸とした3回対称性を持つ。ここではそれらをそれぞれ4cサイト、16eサイトと呼ぶことにする。4cサイトの最近接磁性原子は4つであり、16eサイトのそれは3つである。それらが上述の1-q構造、4-q構造中で磁気的にどのように分裂するかを整理したものが図6である。ここでは近接原子のみ描いてあるが、長距離の双極子相互作用を考慮しても、この分類は変わらない。それぞれの磁気的サイトは結晶のユニットセル内で図7のように分布する。図6中の各磁気的サイトに対して、前述の内部磁場のメカニズムを仮定して、期待される内部磁場の大きさと方向が計算されることになる。なお、4-q構造では4cサイトの一部(4c-I)で内部磁場がキャンセルするのに対し、1-q構造ではそのようなサイトはないことを強調しておく。

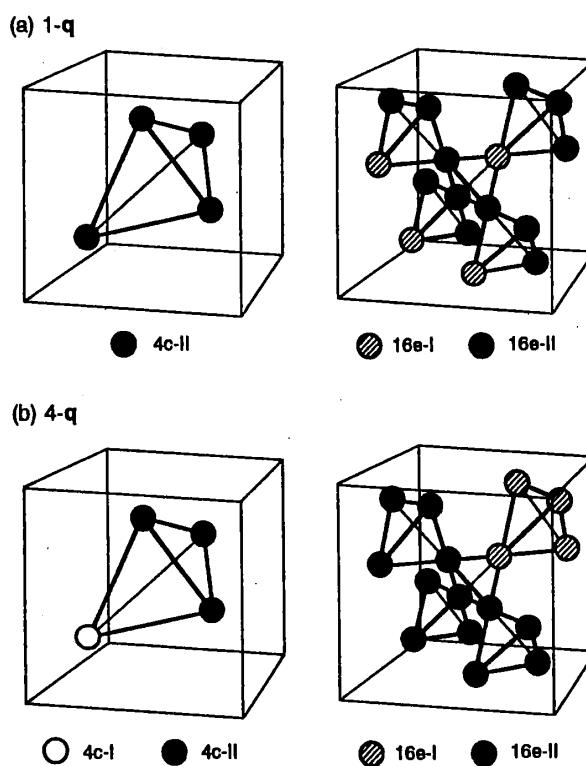


図7 1-q構造および4-q構造を仮定したときのCuの磁気的サイト。

一方、実験結果の一つを図8に示す。これは、1Kの上下でゼロ磁場で測定したスピニエコー強度の周波数依存性である。1Kでスペクトルは不連続に変化し、内部磁場パラメータが変化していることがわかる。これは中性子回折で変化が観測されなかったことと対照的である。これらのスペクトルは、上述の3つもしくは4つの磁気的サイトからの信号を含んでいることになる。これらのスペクトルを核スピンハミルトニアンを対角化することによって解析し、内部磁場パラメータを求める

特 集

ことができる。結論を急げば、1 K 以上では 4 - q 構造、1 K 以下では 1 - q 構造を仮定することによって、うまく説明することができる。一例として、実験から求めた 4c-II および 16e-II サイトの等方的磁場の相対的大きさの転移点上下での変化を表 1 に示し、予測と比較してみる。一致は非常に良いことがわかる。各サイトでの内部磁場の方向に関しても、定量的によい一致が得られた。また、磁場中の実験で、1 K 以上ではナイトシフトがゼロの付近に信号が観測されたのに対し、1 K 以下ではその信号は消失した。この結果は、1 K 以上では、内部磁場がキャンセルする Cu サイトが存在することを意味しており、上述の議論と整合する。以上のように、1 K で磁気構造が 4 - q 構造から 1 - q 構造に転移すると考えることによって、NMR の結果はすべて矛盾なく、かつ定量的に説明することができた。この磁気構造転移は NMR の研究を通して初めて提唱されたことであり、また、4 - q 構造は UCu_5 で初めてその存在が示唆された。

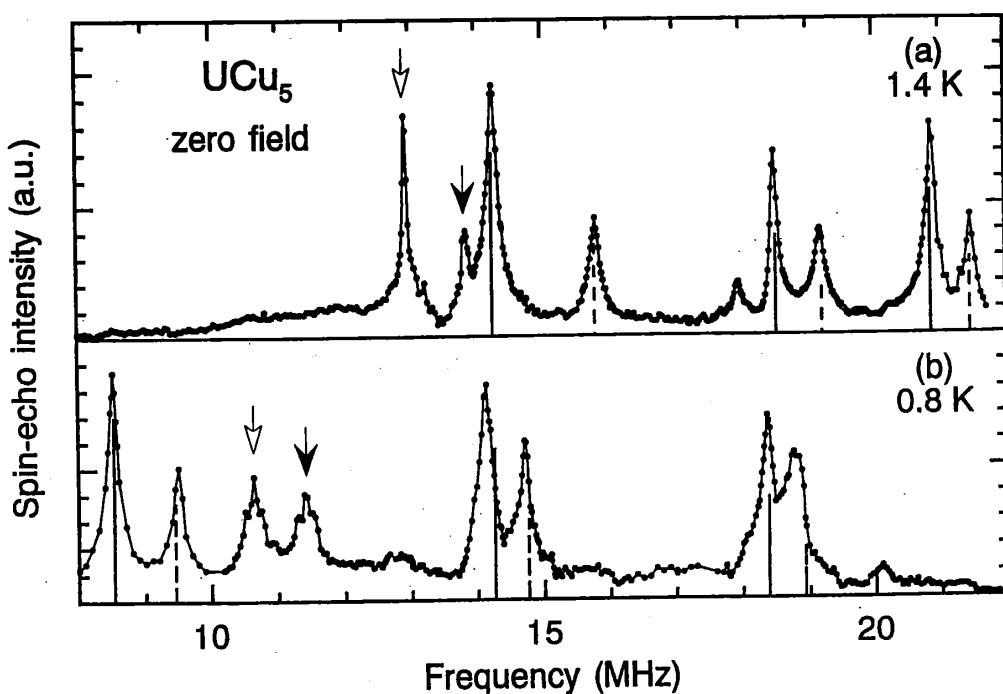


図 8 UCu_5 のゼロ磁場の NMR スペクトル。(a) 1.4 K, (b) 0.8 K。白抜き (^{63}Cu) および黒 (^{65}Cu) の矢印は 4c-II サイトからの信号、実線 (^{63}Cu) および点線 (^{65}Cu) は 16e-II サイトからの信号。線の長さは期待される強度を表す。

UCu_5 の場合、中性子回折では区別できなかった磁気構造を NMR が区別できたことになる。ここで得られた結論は、中性子回折と NMR から得られる情報を組み合わせることによって引き出すことができたものであり、NMR の特徴が生かされたケースである。

「若手による“核磁気共鳴で見た物性研究”」

表1 4c-II サイトおよび16e-II サイトの1 K以上(4-q構造)と1K以下(1-q構造)での等方的超微細結合定数の変化: 実験と計算の比較

magnetic Cu site	magnetic structure	experiment (kOe/ μ_B) ratio	calculation ratio
4c-II	4-q	-8.57	1
	1-q	-7.31	0.86
16e-II	4-q	-7.80	1
	1-q	-4.56	0.52

7. NdCu₂ の長周期構造 [2]

磁気構造が長周期変調構造であると、核位置の内部磁場の分布やサイトの分裂が起こり、NMRスペクトルの解析は困難になる。そのため、NMRでたとえ磁気構造が長周期であることがわかったとしても、具体的な磁気構造の同定は不可能であると信じられているふしがある。確かに磁気構造が長周期であるとき、スペクトルの解析は困難になるが、不可能であるわけではない。労力を惜しまなければ、かなりの情報を引き出すことができる。ここでは、中性子回折をもとに提唱された長周期磁気構造とNMRの結果との整合性について、NdCu₂を例にとり議論する。また、NMRの弱点とも言えるスペクトルの強度解析の問題点を指摘したいと思う。

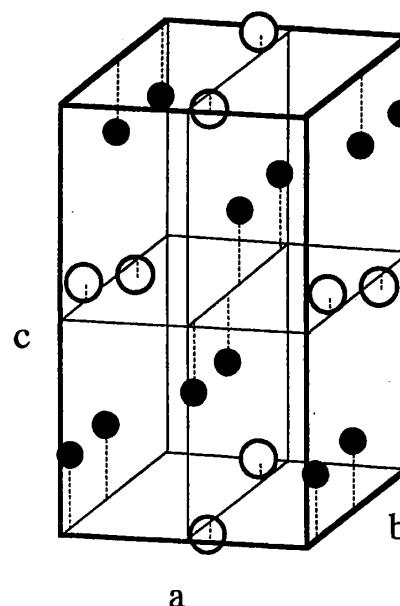


図9 NdCu₂ の結晶構造 (CeCu₂型)。白丸が Nd、黒丸が Cu。

特集

RCu_2 系は斜方晶の CeCu_2 型の結晶構造をとる（図 9 参照）。最近になって、 RCu_2 系で様々な異常なふるまいが見出され注目を集めている。 RCu_2 は対称性の低い結晶構造を反映して、一般に、その磁性は異方的である。 NdCu_2 に関しては、最近の精力的な研究により、複雑な磁気相図が明らかになった [10]。磁気構造は基本的に長周期構造である。 NdCu_2 は、ゼロ磁場では、まず、6.5 K で反強磁性的な磁気秩序が発生し、4 K 付近で 2 つの相次ぐ磁気構造転移を経て、長周期の矩形構造になる。中性子回折によれば 4 K 以上の波数ベクトルは incommensurate の $\mathbf{q} = (0.62, 0.044, 0)$ であり、4 K 以下で commensurate の $\mathbf{q} = (0.6, 0, 0)$ となる。以下では中性子回折の結果をもとに提唱された基底状態の磁気構造について、やや詳しく述べる。

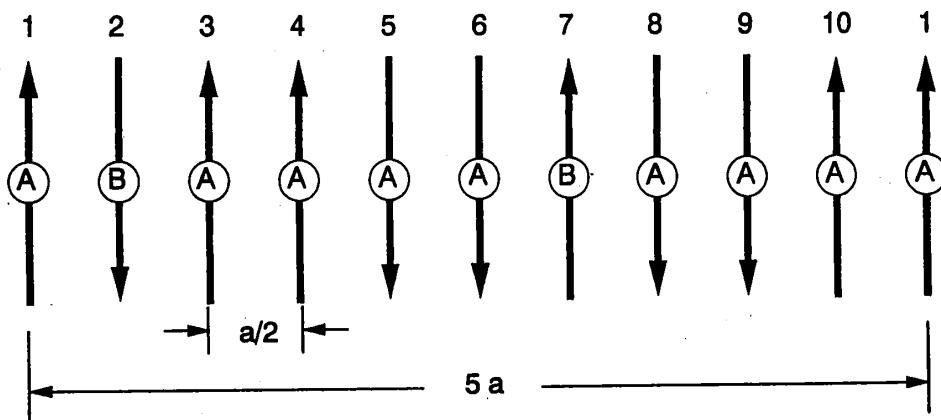


図 10 Loewenhaupt らによって提唱された NdCu_2 の基底状態の磁気構造。bc 面内のすべての Nd モーメントは b 軸方向に強磁的に配列している。矢印は強磁的 bc 面のスピン方向を示す。A, B は対応する面に属する Cu の磁気的サイトの種類を表す。

Loewenhaupt らの単結晶の中性子回折によれば、基底状態で、 $\mathbf{q} = (0.6, 0, 0)$ に加えて、高次項 $3\mathbf{q}$ 、 $5\mathbf{q}$ の散乱が観測された [11]。また、bc 面内で全ての Nd モーメントが b 軸方向を向いていることがわかった。この条件下では、磁気モーメントの配列は a 軸方向に $5a$ の周期を持つ一次元系の問題とみなすことができる。モーメントは b 軸方向にイジング的な自由度のみを持つ。このとき、bc 面を a 軸方向に数えたとき、i 番目の層内のモーメントの大きさは

$$m_i = m_q \sin\left(\frac{2\pi qr_i}{a} + \phi_1\right) + m_{3q} \sin\left(\frac{6\pi qr_i}{a} + \phi_2\right) + m_{5q} \sin\left(\frac{10\pi qr_i}{a} + \phi_3\right) \quad (23)$$

「若手による“核磁気共鳴で見た物性研究”」

と書くことができる。ここに、 r_i は強磁性的な bc 面の位置 0、 $a/2$ 、 a 、 \dots 、 $5a$ を示す。 ϕ_i は位相因子である。Loewenhaupt らは全ての磁性イオンサイトのモーメントの大きさが等しいと仮定し、 $m_q = 2.32 \mu_B$ 、 $m_{3q} = 0.90 \mu_B$ 、 $m_{5q} = 0.36 \mu_B$ と $\phi_1 = \phi_3 = \pi/2$ 、 $\phi_2 = -\pi/2$ を用いて、図 10 のような磁気構造を提唱した。このとき、各サイトの Nd モーメントの大きさは $1.78 \mu_B$ である。

$NdCu_2$ の Cu の磁気的サイトは 1 サイトであり、その局所対称性に軸性はないので η が有限の電場勾配を感じる。図 10 のような磁気構造中では、同一 bc 面内に属する Cu サイトは磁気的にもすべて等価になる。前述した超微細相互作用のメカニズムを考えると、Cu 原子の周りの磁気的環境は、結局、図 11 のような 2 種類しかないことがわかる。図中では Cu 原子の周りの 6 つの近接 Nd 原子のみ描いてある。四面体が 2 つ繋がった形をしているが、正四面体ではなく、わずかにゆがんでいる。すなわち、近接 Nd 原子と Cu 原子との距離は微妙に違う。従って、その差が、サイト A とサイト B とで内部磁場の差を生むことになる。以上の議論から磁気構造が図 10 のようであれば、磁気秩序状態での Cu の NMR スペクトルは、磁気的サイトが 2 サイトである仮定して説明されるはずである。磁気構造が長周期であっても、矩形構造の場合は磁気的サイトは大きく分布はせず、わずかなサイトに分裂するだけであることがわかる。なお、図 10 に示したように 2 つのサイトの存在比は 1:4 である。

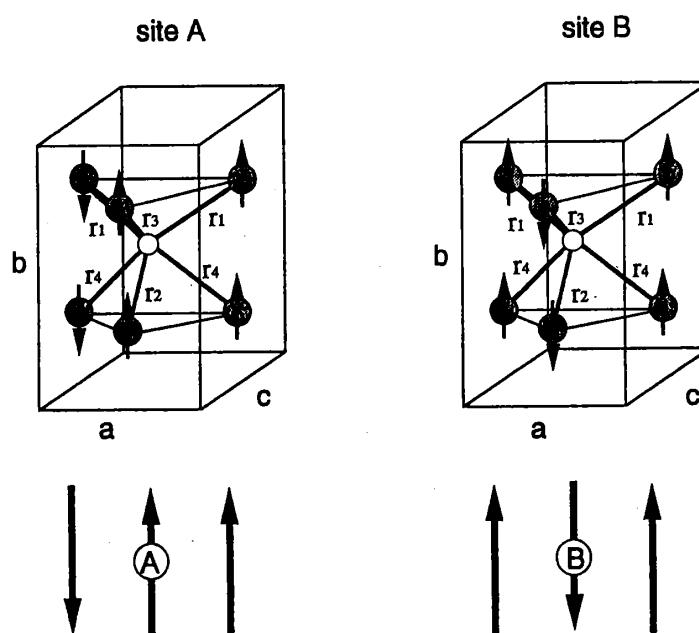


図 11 図 10 の磁気構造を仮定したときの Cu の回りの磁気的環境。Cu の周りの近接磁性原子のみを描いた。白丸が Cu、黒丸が Nd を表す。矢印は Nd モーメントの向きを表す。Nd と Cu の距離 r_j は j によりわずかに異なる。

特 集

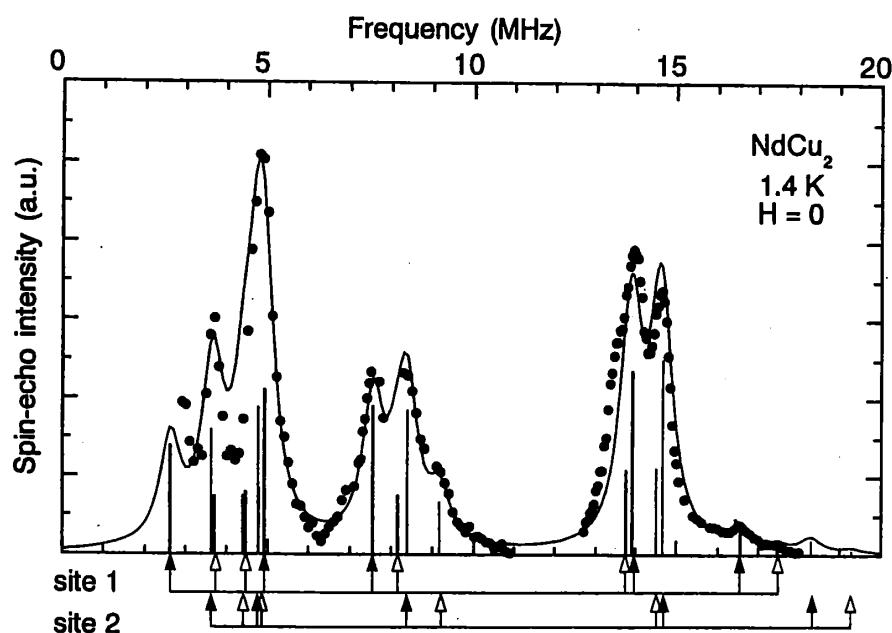


図 12 NdCu_2 の 1.4 K におけるゼロ磁場での NMR スペクトル。黒丸は $\tau = 50 \mu\text{s}$ で測定した実験値であり、周波数の 2 乗で割ってある。直線は、磁気的に 2 サイトを仮定したとき、期待される共鳴のベストフィット。直線の長さは、2 サイトの存在比 1:1 と仮定したときに期待される信号強度を表す。曲線は各共鳴にローレンツ関数を重畠したもの。

図 12 に 1.4 K (基底状態) で測定したゼロ磁場のスペクトルを示す。これは各周波数で測定した спинエコー強度をプロットしたものである。それを 2 つの磁気的サイトを仮定して、核スピンハミルトニアンを対角化し実験とフィットしたのが図中の直線および曲線である。その際、 v_0 および η の値は常磁性状態の値を用いた。直線の位置は期待される共鳴周波数、高さは強度を表し、曲線はそれぞれの共鳴にローレンツ関数を重畠したものである。一致は良い。この結果は、中性子回折から示されたように、磁気構造はモーメントが b 軸方向を向いた矩形構造であり、所々で反強磁性的配列の位相が乱れた長周期構造であることを裏付けた。実験で得られた各パラメータは定量的にも予測とほぼ一致した。

ただし、1 つ問題点が残った。実は、図 12 の信号強度のフィットは 2 つのサイトの存在比として 1:1 を仮定して計算したものであり、実験と計算は”偶然にも”よく一致している。これは、予測の 1:4 とは大きく異なる。従って、磁気構造のモデル、特に周期、が正しくないことを意味していると考えることもできる。しかしながら、ここに NMR の弱点があり、強くは主張できない。一般に、NMR 周波数スペクトルの信号強度を精度よく求めることは実験的に非常に難しい。それに加えて、信号強

「若手による“核磁気共鳴で見た物性研究”」

度を対応する核の個数に焼き直すには様々な補正が必要とされている。物理的な背景が単純である遷移確率の補正や電磁気学的な補正は別として、いわゆる T_2 補正や電子スピン系によるエンハンスメントの補正は、上述のような幅の広がったスペクトルに対しては、なかなか難しい問題点を含んでいる。たとえば、 T_2 補正に関して、いま、仮にスピン-スピン緩和時間 T_2 のメカニズムが同種核スピン間の双極子相互作用であると仮定するならば、着目している核の T_2 は、周囲に存在する同種核の個数と距離の関数である。従って、磁気的に分裂したサイトの T_2 は異なるはずであり、さらに、Cu の場合は異なるアイソトープが存在するので事情はさらに複雑である。スピンエコー減衰時間を実験的に測定して補正するのがスジであるが、実際のスペクトルは様々な成分が複雑に重なり合っているので、信頼のおける T_2 補正を行うことは事実上不可能である。 T_2 が充分長ければ、 T_2 の問題はあまり深刻ではないと考えられがちだが、この種の磁性体では T_2 はそれほど長くないのが普通である。 T_2 のメカニズムとして同種核スピン間の双極子相互作用を考えれば、周りに同種核を見出す確率が増えるほど T_2 は短くなり、有限の τ (スピンエコーの 2 パルスの間隔) で強度は押さえれることになる。従って、以上のようなケースで、スペクトルの強度解析から対応する核の個数を議論するのは非常に危険である。

以上の考察は、NMR の欠点を露呈することになってしまったが、私見として NMR の強度解析は労多く益少ないよう思う。すなわち、NMR は、回折実験が得意としている周期の決定を苦手としている。むしろ、NMR スペクトルが与える情報は、内部磁場の大きさや方向であり、特に後者にその特徴があると考えるべきである。NdCu₂ の場合、中性子回折から比較的詳細な情報が得られていたので、NMR は、結局、その検証という形に留まったが、中性子回折で磁気モーメントの方向が定まらない系に対して、同様な手法を応用することは有益であると思われる。

8. おわりに

f 電子系の磁気構造の議論に NMR が果たしうる役割について述べ、特に、四重極効果の重要性を強調した。磁気構造を議論するには、いくつかのめんどうなプロセスを必要とするが、その過程を理解することは、個々の物質の電子状態を知る手がかりとなる。ここでは、磁気秩序状態についてのみ述べたが、常磁性状態を含めて、超微細相互作用の異方性など、より細かい知識が、今後、個々の物質の理解に必要となってくるであろう。また、面倒ではあるが、様々なパラメータを NMR の様々な手法を用いて決定することが、NMR の可能性の拡張につながると思われる。

最後に NMR を研究する上での恩師および共同研究者の方々（朝山邦輔、志賀正幸、北岡良雄、M. Forsthuber、高橋晴美の各氏）、試料を提供して下さった方（大貫惇睦、E. Gratz、E. Bauer の各氏）に感謝します。また、磁気構造に関して常に有

特 集

意義な議論をして下さった河原崎修三氏、最初に NMR と接するきっかけとなり、本文を書く機会を与えて下さった吉村一良氏に感謝します。

参考文献

- [1] G. H. Stauss, J. Chem. Phys. 40 (1964) 1988.
- [2] H. Takahashi, H. Nakamura, M. Shiga and E. Gratz, J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995) in press.
- [3] M. Forsthuber, H. Nakamura, M. Shiga and E. Bauer, submitted to Z. Phys. B.
- [4] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Onuki and M. Shiga, J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 10567.
- [5] H. R. Ott, H. Rudigier, E. Felder, Z. Fisk and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1595.
- [6] A. Murasik, S. Ligenza and A. Zygmunt, Phys. Status Solidi a 23 (1974) K 163.
- [7] R. Chakravarthy, S. K. Paranjpe, M. R. L. N. Murthy, L. Madhav Rao and N. S. Satya Murthy, Phys. Status, Solidi a 88 (1985) K155.
- [8] A. Schenck, P. Birrer, F. N. Gygax, B. Hitti, E. Lippelt, M. Weber, P. Böni, P. Fischer, H. R. Ott and Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2454.
- [9] D. Harrmann-Ronzaud, P. Burlet and J. Rossat-Mignod, J. Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978) 2123.
- [10] M. Ellerby, K. A. McEwen, M. de Podesta, M. Rotter and E. Gratz, J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995) 1897, see also ref. cited therein.
- [11] M. Loewenhaupt, Th. Rief, R. R. Arons, E. Gratz, M. Rotter and B. Lebech, Z. Phys. B 96 (1995) 491.