

NMR で観測する重い電子系の電子状態

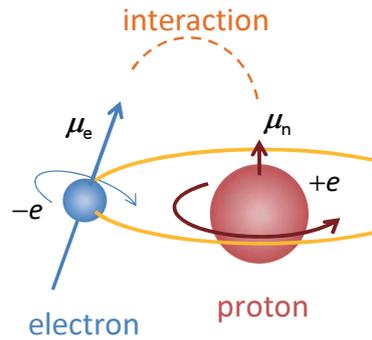
兵庫県立大学 水戸毅*¹

1 はじめに

重い電子系とは、一般には、局在性の強い f 電子が伝導電子と混成し、電子の有効質量が大きく増大した状態が観測される物質系を指す。一見、 f 電子を有するランタノイド系やアクチノイド系化合物に特化した狭い領域の物理現象のように思われるかも知れないが、この分野に多くの研究者が魅了される理由の一つは、重い電子系やその周辺領域に多様な物性が観測されるからであろう。それらの物性が現れる機構の底流にある伝導電子と f 電子の混成の度合いを、温度・圧力・磁場・元素置換などの外的要因によって比較的容易に制御することができることも、この物質系の大きな魅力である。一般に、 f 電子の局在性が強い領域では磁気秩序状態が生じるが、多くの場合は金属のままである。混成が増して局在性が弱まると有効質量が増大した非磁性のフェルミ液体状態が現れるが、この磁性-非磁性転移近傍では非フェルミ液体的な振舞いが観測され、非従来の超伝導が出現することもある。また、遍歴性が強い領域では、 f 電子の混成バンドへの出入りによってランタノイドイオン、或いはアクチノイドイオンの平均価数が整数からずれる価数揺動状態になるが、価数揺動を示す物質の中には低温で半導体的に振舞い、近藤絶縁体と呼ばれる物質群もある、その他、 f 電子特有の大きな軌道角運動量に起因する多極子秩序を示す物質も知られる。こうした多彩な物性の本質を解明するために、様々な実験研究が行われるわけであるが、その中で核磁気共鳴 (NMR) や核四重極共鳴 (NQR) 測定による研究は独自の重要な情報を与える。しかも、微視的な実験手法とみなされるものの中で、NMR や NQR はそれほど大掛かりな実験装置を要しないために手軽に研究がなされ、自ら実験を行わなくとも、それらのデータを目にすることはよくあるだろう。

本講義では、NMR や NQR の実験データそのものから、或いはそれらを他の実験データと比較しながら、重い電子系の特性を紹介していきたい。しかし、本講義を受ける方々の全てが NMR に詳しいわけではないだろうから、講義では NMR や NQR の解説も並行して行い、このテキストはむしろそのために使っていただきたい。ただし、NMR の原理と実験データから得られる静的な情報について記しているうちに既定のページ数に達してしまっただけで、動的な情報 (つまり、 T_1 などの緩和現象) については紙面を割くことができなくなってしまった。これらについては別途講義で解説する。先に記した通り、ひと口に重い電子系と言っても、その周辺の現象も含めると相当に広い領域である。そこで、特に超伝導に関してはこれまでも多く優れた解説があり、超伝導出現によって重い電子系としての性質がマスクされてしまう側面もあるので、本講義ではそれ以外の物性に重点を置こうと思う。

*¹ E-mail: mito@sci.u-hyogo.ac.jp

図1 ${}^1\text{H}$ における電子と原子核の模式図.

2 共鳴の条件

電子が持つ磁気モーメント μ_e と磁場 \mathbf{H}_0 との相互作用は

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman},e} = -\mu_e \cdot \mathbf{H}_0$$

であるが、この μ_e はスピン角運動量 $\hbar s$ (\hbar はプランク定数 h の $1/2\pi$) を用いて、

$$\begin{aligned} \mu_e &= -g\mu_B s \\ &= -\gamma_e \hbar s \end{aligned}$$

と表わされる。ここで、 g は電子の g 因子、 μ_B はボーア磁子、 γ_e は電子の磁気回転比である。同様に、原子核も角運動量 $\hbar \mathbf{I}$ を持つことから磁気モーメント μ_N を有し、 \mathbf{H}_0 との間に

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Zeeman},N} &= -\mu_N \cdot \mathbf{H}_0 \\ &= -g_N \mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \\ &= -\gamma_N \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \end{aligned} \tag{1}$$

の相互作用がはたらく。ここで、 g_N は核の g 因子、 μ_N は核磁子、 γ_N は核スピンの磁気回転比である。 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 、 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2Mc}$ で、核と電子の質量比 $\frac{M}{m} \sim 1800$ より、 $\mathcal{H}_{\text{Zeeman},N}$ は $\mathcal{H}_{\text{Zeeman},e}$ に比べて3桁ほど小さいことがわかる。

式(1)において、磁場の方向を z に選び、 $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ とすると

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman},N} = -\gamma_N \hbar H_0 I_z.$$

このエネルギー固有値 $E_{Z,m} = \langle m' | \mathcal{H}_{\text{Zeeman},n} | m \rangle$ は、 $m = I, I-1, \dots, -I$ として、 $m' = m$ のときのみ値をとり、

$$\begin{aligned} E_{Z,m} &= -\gamma_N \hbar H_0 \langle m | I_z | m \rangle \\ &= -\gamma_N \hbar H_0 m. \end{aligned} \tag{2}$$

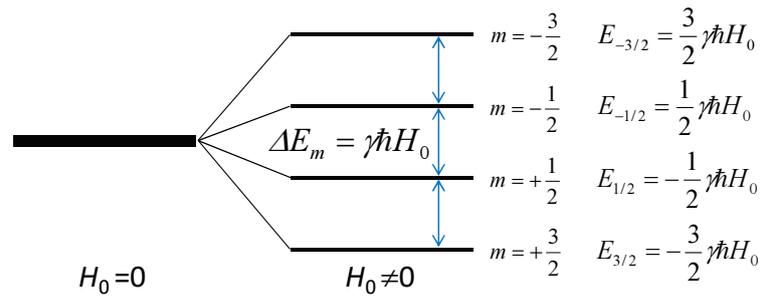


図2 ゼーマン相互作用による核スピンのエネルギー準位 ($I = 3/2$ の場合). 左: $H_0 = 0$ のとき. 右: $H_0 \neq 0$ のとき.

共鳴は準位間の遷移を観測するので、隣接するエネルギー準位間の差を求めると、

$$\begin{aligned} \Delta E_{Z,m} &= E_{Z,m} - E_{Z,m+1} \\ &= \gamma_N \hbar H_0 \\ &= \frac{\gamma_N}{2\pi} h H_0. \end{aligned}$$

図2に、 $I = 3/2$ の場合の例 (${}^7\text{Li}$, ${}^8\text{Be}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{63,65}\text{Cu}$, ${}^{75}\text{As}$, 等がこれにあたる) を示す. エネルギー準位は均等のエネルギー差で4つに分裂し、 $\Delta E_{Z,m} = h\nu_0$ を満たす周波数 ν_0 を持つ電磁波を照射することによって遷移を起こすことができる. つまり、共鳴の条件は、

$$\nu_0 = \frac{\gamma_N}{2\pi} H_0 \quad (3)$$

で与えられる. この式は、NMRにおいて磁場 \leftrightarrow 周波数の変換にも頻繁に使われる.

3 NMR/NQR スペクトル

3.1 シフト

式(3)によって得られる共鳴条件は、原子核が孤立して存在しているときに相当する. 実際の物質中では、核の周囲にある電子系が外部磁場によって分極し、余分な局所的内部磁場 ΔH_{int} を核位置につくるために、共鳴は式(3)の条件からずれて生じる. 外部磁場 H によって誘起された ΔH_{int} の割り合い $\Delta H_{\text{int}}/H$ をシフトと呼ぶ. ΔH_{int} は様々な機構によって生じ、ここではそれらについて詳しくは述べないが、一般的には、閉殻電子が外部磁場を遮蔽する効果や他の核スピンによる双極子磁場などが考えられる. 一方、ランタノイドやアクチノイド元素など磁性が強い元素を含む化合物では、上記の機構よりも、伝導電子や局在磁気モーメントが原因となるシフト (ナイトシフトと呼ばれる) が支配的になる.

図3(a)と(b)に、観測核位置に ΔH_{int} が生じる機構の模式図を示す. 重い電子系化合物の研究においては、図3(a)のように、磁性原子つまりランタノイドやアクチノイド原子を直接観測した例は、これらのサイトが非磁性状態に近い場合や磁気秩序状態にある場合などを除いて、非常に少ない. これは、 f 電子が有する大きな角運動量に由来してナイトシフトが非常に大きくなり、共鳴磁場、或いは共鳴周波数を見出しにくかったり、局在性の強い f 電子の揺らぎによって緩和が非常に短くなるためであると思われる. 従って、 f 電子系の NMR 測定は、図3(b)にあるように、磁性原子近傍の非磁性サイトを観測する方法が圧倒的に多いのが現状である. どちらの場合であっても、磁場によって分極してできた磁気モーメント $\langle M \rangle$ (ここでは $\langle \rangle$ は時間平均を表す) と、それが原因で観測核位置に生じる内部磁場 $\langle \Delta H_{\text{int}} \rangle$ との

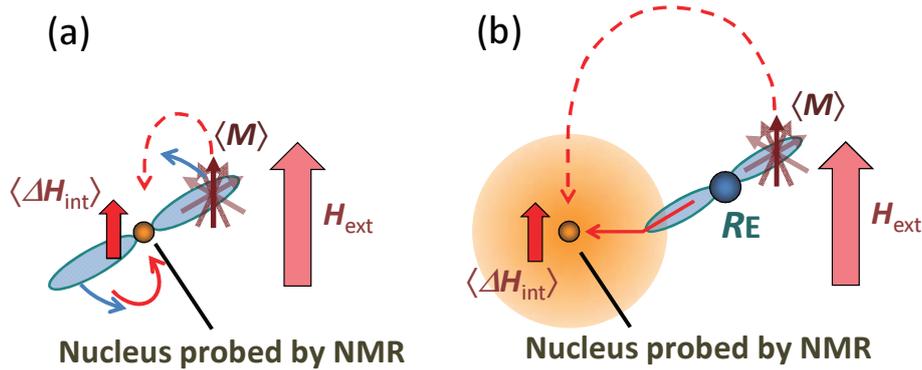


図3 磁気モーメント $\langle M \rangle$ が観測核位置に内部磁場 $\langle \Delta H_{int} \rangle$ を生じる様子を表す模式図. (a) 磁性元素を直接観測している場合. (b) 磁性元素に隣接する非磁性元素を観測している場合.

間には,

$$\langle \Delta H_{int} \rangle = A \langle M \rangle$$

の関係があることが容易に予想される. このとき, 両辺を印加している磁場 H_{ext} で割れば, χ を帯磁率として,

$$K \equiv \frac{\langle \Delta H_{int} \rangle}{H_{ext}} \quad (4)$$

$$= A \frac{\langle M \rangle}{H_{ext}}$$

$$= A \chi \quad (5)$$

となり, ナイトシフトは基本的に帯磁率に比例する量であるということが分かる. ただし, ここで χ は局所的な帯磁率に相当すること, また, 帯磁率には Curie-Weiss 項, van Vleck 項, Pauli 常磁性項などがあるように, ナイトシフトも複数の帯磁率成分を含み, それぞれの項に対応する結合定数 A を持つことに言及しておく.

以下では, 先の述べた核位置における局所内部磁場 $\langle \Delta H_{int} \rangle$ に対して, シフト (ナイトシフト) の符号について述べる. 核スピンは, 核位置での磁場の総量 $|\langle \mathbf{H}_{total} \rangle|$ に対して式 (3) に従う. つまり,

$$\begin{aligned} \nu_{res} &= \frac{\gamma_N}{2\pi} |\langle \mathbf{H}_{total} \rangle| \\ &= \frac{\gamma_N}{2\pi} |\mathbf{H}_{res} + \langle \Delta \mathbf{H}_{int} \rangle|. \end{aligned} \quad (6)$$

ν_{res} と \mathbf{H}_{res} はそれぞれ共鳴周波数と共鳴磁場である. 実際に NMR スペクトルを測定するには, 測定周波数を固定して磁場を掃引する場合と, 磁場を固定して周波数を掃引する場合がある.

まず, 磁場掃引の場合の模式図を図 4 に示す. 固定周波数は ν_0 であり, 縦軸は磁場を表す. 今, 簡単のために \mathbf{H}_{res} と $\langle \Delta \mathbf{H}_{int} \rangle$ が平行であると, \mathbf{H}_{res} の向きを正にとる. 図 4(a) はシフトがゼロ ($\langle \Delta H_{int} \rangle = 0$) のときを表し, このとき $H_{res} = H_0$ とする (式 (3) 参照). 図 4(b) の場合は, $\langle \Delta H_{int} \rangle > 0$ である. このとき, 式 (6) を満たして共鳴を起こすためには $H_{res} < H_0$ となり, 式 (4) より

$$K = \frac{H_0 - H_{res}}{H_{res}} \quad (7)$$

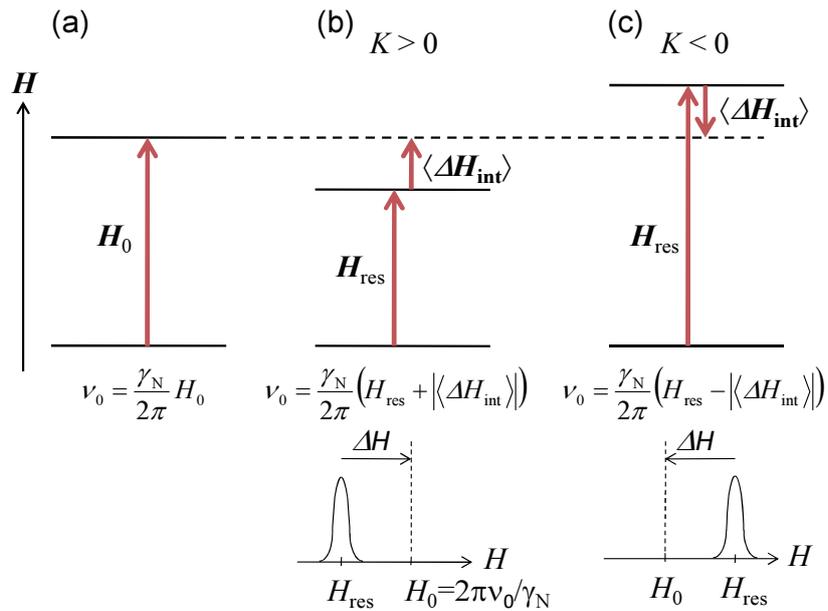


図4 磁場掃引の測定によるシフトの符号.

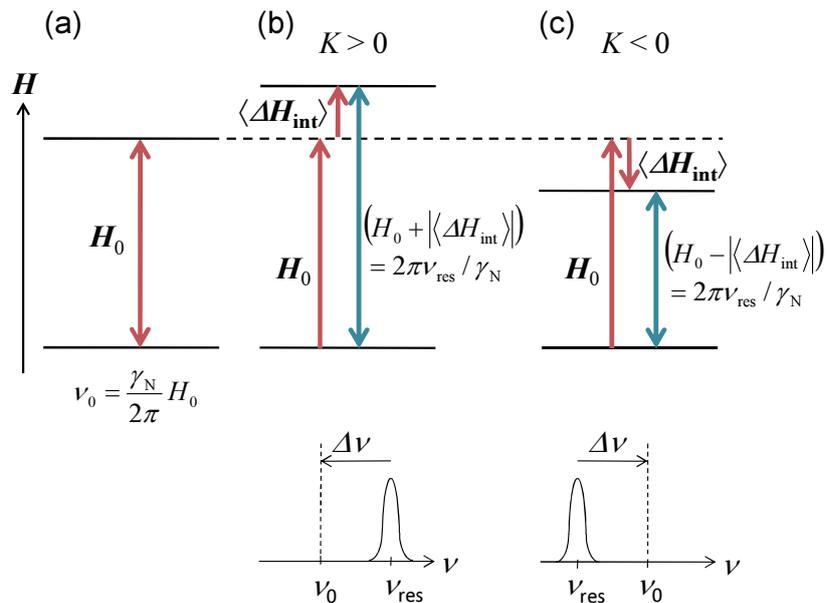


図5 周波数掃引の測定によるシフトの符号.

は正のシフトを与える. 図4(c)の場合は, H_{res} と $\langle \Delta H_{\text{int}} \rangle$ の向きが反平行であるので, 共鳴を起こすためには $H_{\text{res}} > H_0$ となり, 同様に式(7)を用いてシフトは負の値になる.

次に, 磁場を固定して周波数を掃引する場合の模式図を図5に示す. 同様に縦軸は磁場で, 固定磁場 H_0 の向きが正である. 図5(a)はシフトがゼロのときに相当しており, このときは式(3)が成り立つ. 図5(b)は, 一定磁場 H_0 の印加によって核位置に正の向きに $\langle \Delta H_{\text{int}} \rangle$ が誘起される状態で,

$$\langle H_{\text{total}} \rangle = H_0 + \langle \Delta H_{\text{int}} \rangle.$$

式(6)より

$$\nu_{\text{res}} = \frac{\gamma_N}{2\pi} |H_0 + \langle \Delta H_{\text{int}} \rangle|$$

であるから、 $\nu_{\text{res}} > \nu_0$ となる。シフトは、式(4)と(3)より

$$\begin{aligned} K &= \frac{\Delta H_{\text{int}}}{H_0} \\ &= \frac{2\pi\nu_{\text{res}}/\gamma_N - H_0}{H_0} \\ &= \frac{\nu_{\text{res}} - \nu_0}{\nu_0}. \end{aligned} \quad (8)$$

図5(c)は、核位置に負の向きに $\langle \Delta H_{\text{int}} \rangle$ が誘起された状態で、 $\nu_{\text{res}} < \nu_0$ であるから式(8)よりシフトは負になる。

以下に、ナイトシフト測定の実例を示す。多くの重い電子系化合物は、高温で f 電子が局在化し、帯磁率は Curie-Weiss 則に従う。一方、低温では近藤効果によって f 電子の局在モーメントが非磁性化され、帯磁率は温度変化を示さなくなる (Fermi 液体状態)。通常、これら二つの状態間はクロスオーバーで移り変わるが、ここで示す YbInCu₄ は、 $T_V = 42$ K での一次相転移によって、高温側の局在状態と低温側の Fermi 液体状態の間を不連続に変化するという特徴がある。 T_V は価数転移温度で、高温相での Yb 価数はほぼ +3 価、低温相では約 2.84 価と見積もられており [1]、上記の両極の f 電子状態を一度に見ることができる都合のよい物質である。

図6(a)に、この物質の温度-圧力相図を示す。価数転移は $P_c \approx 2.4$ GPa の圧力で消失し、それより高い圧力下での基底状態は強磁性秩序状態である [2,3]。図6(b)に、常圧下高温相における ¹¹⁵In-NMR スペクトルの温度依存性を示す。¹¹⁵In は核スピン $I = 9/2$ であるが、YbInCu₄ の In (4c) サイトは対称性が高いために (内挿図)、後述の核四重極相互作用によるスペクトルの分裂は生じない。この測定は磁場掃引で行っているから図4の場合に相当し、測定周波数が 65.307 MHz、¹¹⁵In の $\gamma_N/2\pi$ の値が 9.3295 MHz/T であるので、図4(a)に示すようにもし $K = 0$ であれば、共鳴磁場は $H_0 \approx 7.000$ T である。実際は、スペクトルが H_0 よりも高磁場側で観測されているから、図4(c)より $K < 0$ であり、低温になるに従ってスペクトルがより高磁場側にシフトしていることは、シフトが負の方向に増大していることを意味している。式(7)を用いて見積もったシフトの温度依存性を図4(c)に示す。高温相における Curie-Weiss 的な温度変化に対し、 T_V 以下では絶対値が急激に減少し温度依存性が殆ど無い。これは、先に記した通り、 f 電子の局在性 (高温) と遍歴性 (低温) に起因した振舞いである。高温相における局在性の程度については以下の様な考察ができる。式(5)より、 K と帯磁率 χ には線形の関係が期待されるので、図4(d)のように温度を陰関数として K 対 χ のプロットをすると、両者間の結合定数 A_{hf} (超微細結合定数) が得られる。この結合定数が圧力によって変化しないと仮定すると、高圧下における K から χ を見積もることができる。図4(e)には、そうして見積もった χ^{NMR} の逆数を温度に対してプロットしてある。この結果から見積もった、YbInCu₄ の高温相における μ_{eff} は、Yb³⁺ 状態に期待される $\mu_{\text{eff}} = 4.53\mu_B$ に近く、Yb モーメントは良く局在した状況、つまり Yb 価数は 3+ に近い値にあると結論される。つまり、YbInCu₄ では Yb³⁺ に近い状態を有する高温相が、そのまま圧力によって低温領域まで拡大し、 P_c より高圧では、高温相の局在モーメントが強磁性的に秩序する状態の方が遍歴性の強い低温相よりも安定になる描像が明らかになった。

実験技術的な観点からは、汎用の SQUID (superconducting quantum interference device) 装置では、試料スペースの制限等から 2 GPa 以上の高圧下で常磁性帯磁率を測定することは簡単ではない現状がある。一方、NMR 測定に関しては、測定核種等に制限はあるものの、最近では 2 GPa 以上の高圧下で

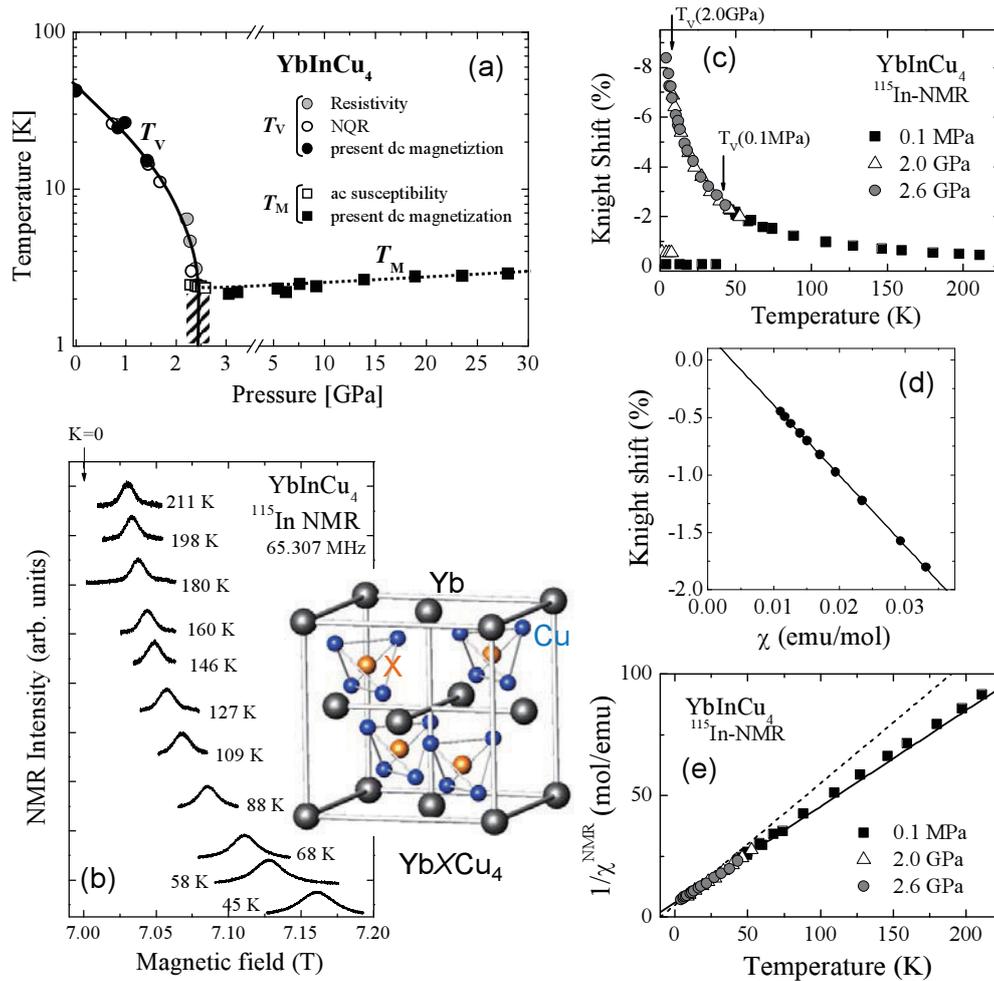


図6 YbInCu_4 における ^{115}In -NMR 測定の結果と相図 [3]. (a) 電気抵抗, NQR, 交流/直流帯磁率測定によって求められた温度 - 圧力相図. 図中の実線 (価数転移) と点線 (強磁性転移) はそれぞれ一次と二次の相転移を, 斜線の領域は二つの相が共存していることをそれぞれ意味する. (b) 常圧下における ^{115}In -NMR スペクトルの温度変化. 内挿図は YbXCu_4 の結晶構造. (c) ^{115}In -NMR スペクトルから見積もったナイトシフトの温度依存性 (常圧, 2.0 GPa, 2.6 GPa). (d) 帯磁率 vs ナイトシフトのプロット (常圧). (e) (d) から見積もられた超微細結合定数 ($-3.4 \text{ kOe}/\mu_B$) を用いて求めた帯磁率 χ^{NMR} の逆数 (常圧, 2.0 GPa, 2.6 GPa). 直線と点線は, それぞれ $\mu_{\text{eff}} = 4.5\mu_B$ と $4.0\mu_B$ を仮定した Curie-Weiss 則を表す.

あっても多くの測定がなされており, 上記の様に高圧下における帯磁率の情報を得ることができるようになってきた.

YbInCu_4 の帯磁率について説明したので, Yb 系化合物における局在 - 非局在の様子を知るために, YbXCu_4 ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$) の帯磁率との比較をすることは参考になるであろう. これらの YbXCu_4 物質は全て同じ結晶構造 (AuB_5 型 (C15b) 構造. 図 6(b) 内挿図参照) を持つが, X 元素によって遍歴性の強い物質から局在性の強いものまで幅広く変化する [5]. 先述の通り, $X = \text{In}$ の高温相は局在性の強い性質を示すが, $X = \text{Cu}$ と Ag はそれぞれ電子比熱係数が $\gamma = 550 \text{ mJ/molK}^2$ [6] と 240 mJ/molK^2 [7] の重い電子系化合物である. 図 7(a) はこれら 3 つの物質の帯磁率を比較したもので, $X = \text{In}$ と Cu の帯磁率 χ^{NMR} は, 先に記したのと同様, ナイトシフト測定から見積もったものである. $X = \text{Ag}$ の χ の温度依存性は, 重い電子系化合物, 或いは中間価数物質と呼ばれるものに良く見られる振舞いである. 温度

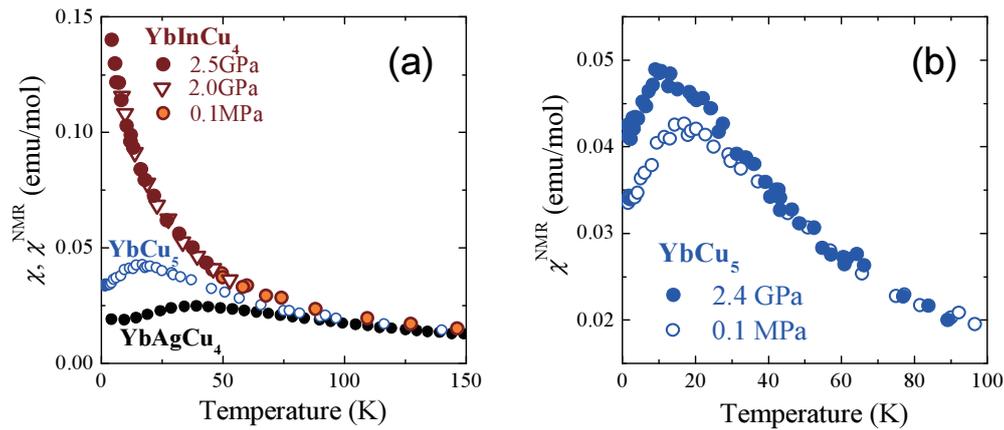


図7 (a) YbXCu_4 ($X = \text{In, Cu, Ag}$) の帯磁率の温度依存性. $X = \text{In}$ と Cu の帯磁率 χ^{NMR} はそれぞれ ^{115}In -NMR, ^{63}Cu -NMR によって測定されたナイトシフトから見積もられた. $X = \text{Ag}$ の χ は直流帯磁率測定による. (b) $X = \text{Cu}$ の χ^{NMR} における圧力依存性. 文献 [4] より引用.

減少と共に、高温の Curie-Weiss 則からずれて最大値を示すのは近藤効果の発達によるものと考えられ、低温でも大きな状態密度を反映して通常金属よりも高い値で一定値となる. $X = \text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ と変化することによって χ が極大を示す温度が低温側にシフトし、低温の χ の値が増大するのは、明らかに f 電子の局在性が強まったことを意味しており、そのさらに延長上に $X = \text{In}$ があると考えられる. また、Yb 系化合物への圧力印加が一般に f 電子を局在化する方向にはたらくことは、図 7(b) に示された $X = \text{Cu}$ における圧力依存性を見ても明らかである. 同様な圧力効果は Sm 系でも観測され、Ce 系とは逆であることは良く知られる.

3.2 シフトの異方性

式 (4) では、ナイトシフトを単なるスカラーとして表式しているが、実際の固体中ではシフトは次式のようにテンソルとして表される.

$$\begin{pmatrix} \langle \Delta H \rangle_x \\ \langle \Delta H \rangle_y \\ \langle \Delta H \rangle_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{12} & K_{22} & K_{23} \\ K_{13} & K_{23} & K_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} \quad (9)$$

ここで、シフトテンソルについて相反定理 ($K_{ij} = K_{ji}$) を用いた. シフトテンソルは、観測している核位置での点群によって多くの場合より簡単に表現される.

例えば、重い電子系化合物の中でも最も有名な結晶構造の一つである ThCr_2Si_2 型結晶構造 (No. 139, 空間群 $I4/mmm$) の場合、 $2a$ サイト (位置対称 $4/mmm$), $4d$ サイト ($\bar{4}m2$), $4e$ サイト ($4mm$) には、4 回 ($4d$ サイトは回反) 軸とその軸を含む鏡映面が存在する. 4 回軸を主軸 (z 軸) とし、対称操作 $xy \rightarrow -xy$, $yz \rightarrow -yz$, $xz \rightarrow -xz$ や $x^2 \rightarrow y^2$ の考察から、 $K_{12} = K_{23} = K_{13} = 0$ や $K_{11} = K_{22}$ が得られるので、式 (9) 中のシフトテンソル \tilde{K} は

$$\tilde{K} = \begin{pmatrix} K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & K_{11} & 0 \\ 0 & 0 & K_{33} \end{pmatrix} \quad (10)$$

と書けることがわかる. このような軸対称性がある場合、図 9 のように z 軸とのなす角が θ となる外部

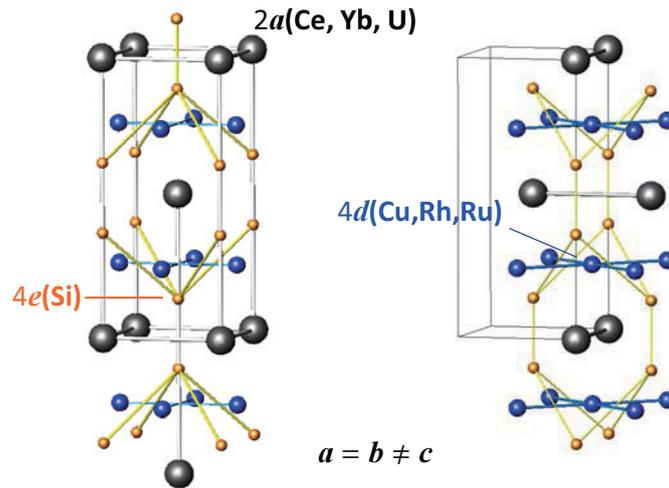


図8 ThCr_2Si_2 型結晶構造 (No. 139, 空間群 $I4/mmm$). CeCu_2Si_2 , YbRh_2Si_2 , URu_2Si_2 などがこの結晶構造を成す.

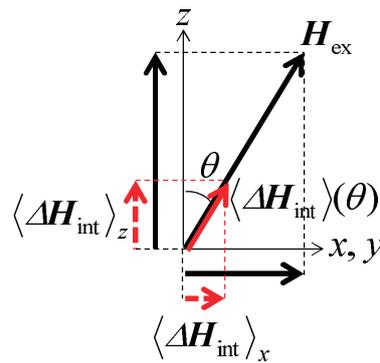


図9 4回対称性があるときの外部磁場 \mathbf{H}_{ex} 方向の内部磁場 $\langle \Delta \mathbf{H}_{\text{int}} \rangle(\theta)$ と主軸方向成分 $\langle \Delta \mathbf{H}_{\text{int}} \rangle_{x,y,z}$.

磁場 $\mathbf{H}_{\text{ex}} = (H_{\text{ex}} \sin \theta, 0, H_{\text{ex}} \cos \theta)$ を印加すると,

$$\langle \Delta H_{\text{int}} \rangle_x = K_{11} H_{\text{ex}} \sin \theta$$

$$\langle \Delta H_{\text{int}} \rangle_z = K_{33} H_{\text{ex}} \cos \theta$$

$$K(\theta) = \frac{\langle \Delta H_{\text{int}} \rangle(\theta)}{H_{\text{ex}}}$$

$$\langle \Delta H_{\text{int}} \rangle(\theta) = \langle \Delta H_{\text{int}} \rangle_z \cos \theta + \langle \Delta H_{\text{int}} \rangle_x \sin \theta$$

などを使って, 磁場の方向のナイトシフト $K(\theta)$ は,

$$K(\theta) = K_{11} \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta \quad (11)$$

となる. 従って, 単結晶試料を測定する場合は, θ を 0° から 90° まで変化させると, 式 (7) と (8) に従っ

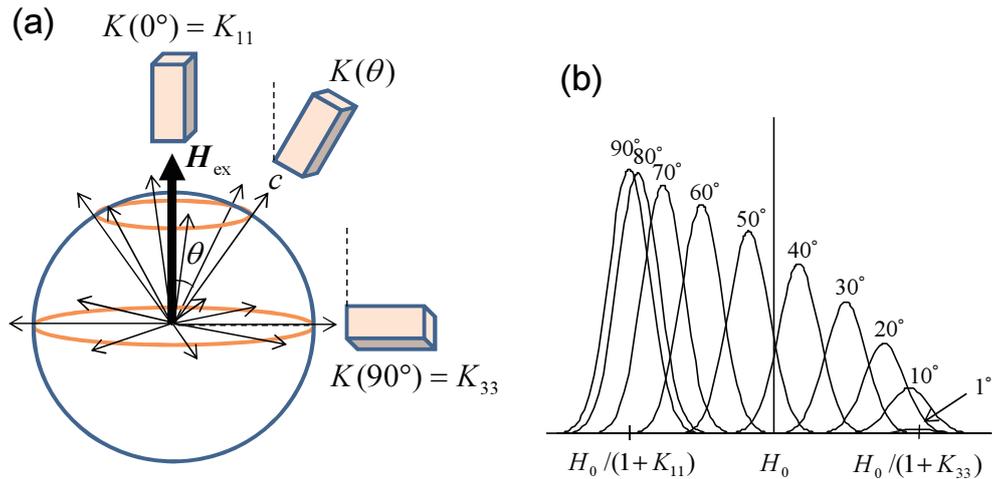


図 10 (a) 外部磁場方向に対する多結晶試料，または粉末試料中の微結晶（図中の四角柱）の向きを示す模式図．微結晶が軸対称性を有する場合は，磁場と対称軸とのなす角 θ が同一の微結晶からの NMR 信号は同じ共鳴磁場（周波数）で観測される．(b) $\theta = 0^\circ \sim 90^\circ$ で様々な値を成す微結晶群からの NMR 信号．信号強度は $\sin \theta$ に比例し， $K_{11} > 0$ と $K_{33} < 0$ と仮定．

て $K(\theta)$ は

$$\theta = 0^\circ$$

$$\omega_{\text{res}} = \omega_0(1 + K_{33})$$

$$H_{\text{res}} = H_0/(1 + K_{33})$$

から

$$\theta = 90^\circ$$

$$\omega_{\text{res}} = \omega_0(1 + K_{11})$$

$$H_{\text{res}} = H_0/(1 + K_{11})$$

まで連続的に変化する．

次に，式 (11) を多結晶試料，または粉末試料の測定に適用する．このときシフトは θ にしか依らないので，試料を形成する微結晶の中で，主軸と磁場のなす角が θ であるものは全て同じ共鳴磁場（或いは共鳴周波数）で信号が観測される．従って，微結晶が完全にランダムな方向を向いているとみなせる状況では，図 10(a) に示すような単位球を考えて， θ 方向の信号強度は相対的に $\sin \theta$ に比例することになる．図 10(b) に示すように， θ を 0 から $\pi/2$ まで変化させたときの信号を全て足し合わせると粉末パターンと呼ばれる形状を持つ信号が観測される（図 11）．このように，NMR 測定ではたとえ粉末試料であっても，その粉末パターンを解析することによって， K_{11} と K_{33} 成分を抽出することが可能である．

図 12 は，重い電子系として最初の超伝導体として有名な CeCu_2Si_2 [8] の ^{29}Si -NMR スペクトルである [9]．測定には粉末試料を用いており，それをパラフィンワックスで固めて得た図 12(a) のスペクトルは，先に図 11 で示したものと同様の粉末パターンを示している．図 12(b) にはパラフィンワックスで固めていない試料で得られたスペクトルが示されているが， c 軸に平行なシフト成分 K_{\parallel} での信号強度が増大している．これは帯磁率の c 軸に平行な成分が垂直成分よりも大きいため，印加磁場によって自然に配向した（微結晶が c 軸 \parallel 磁場となるように向きを変えた）ためである．さらに人為的に小さな機械的振動を与えると，粉末試料はほぼ完全に配向し，図 12(c) に示したほぼ K_{\parallel} 成分のみのスペクトルにな

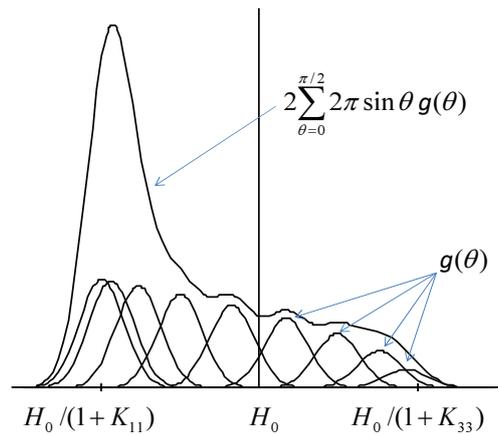


図 11 図 10(b) の各信号を足し合わせて得た、シフトの異方性によって生じる粉末パターン。

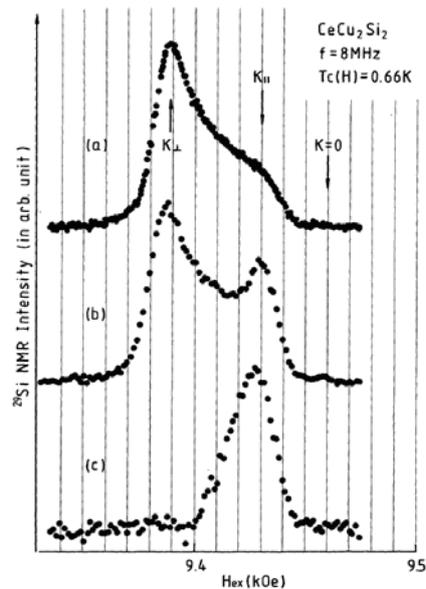


図 12 粉末 CeCu_2Si_2 試料の ^{29}Si -NMR スペクトル [9]. ^{29}Si の核スピンは $I = 1/2$. (a) 粉末試料が配向しないようにパラフィンワックスで固めて 1.3 K で測定. K_{\perp} , K_{\parallel} はそれぞれ対称軸である c 軸に垂直なナイトシフト成分 ($= K_{11}$) と平行 ($= K_{33}$) 成分. (b) と (c) はそれぞれ 1.0 K と 0.39 K で測定されたスペクトルで、共にパラフィンワックスは用いていないため、一部または全体が配向している。

る。このような磁場中配向は、粉末試料の NMR 測定ではしばしば用いられる手法で、 c 軸に垂直な成分 (今の場合は ab 成分) にランダムネスは残るが、シフトの一成分を得るには有効な手法である。配向した状態をパラフィンワックス等で固めて維持すれば、それに垂直な成分を測定することも可能である。

3.3 核四重極相互作用

3.3.1 ゼロ磁場下におけるスペクトル

ここまでは、主に核と周囲の環境との磁気的な相互作用について述べた。この節では、電気的な相互作用（核四重極相互作用）について述べるが、核四重極共鳴（NQR）の原理を理解するためだけではなく、多くの NMR スペクトルがこの相互作用の影響を受けた形状を示すことから、避けるわけにはいかない内容である。核四重極相互作用とは、一般にはあまり耳慣れない用語かも知れないが、物質中に存在する結晶電場の原理を思い浮かべると理解しやすいのではないだろうか。結晶電場が、着目している電子と周囲の電荷とのクーロン相互作用に基づいたものであると同様に、核と周囲の電荷とのクーロン相互作用を考え、それを原点（核位置）の周辺で展開（多重極展開）したときの四重極項がそれに当たる。

核外の電荷が核の電荷が分布する領域につくる静電ポテンシャルを $\phi(\mathbf{r})$ とする。核の大きさは周囲の電荷分布の広がり比べて十分小さいので $\phi(\mathbf{r})$ を展開して

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(0) + \sum_{i=1}^3 x_i \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \Big|_{r=0} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^3 x_i x_j \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{r=0} + \dots$$

ここで、 $x_1, x_2, x_3 = x, y, z$ である。従って、核内の電荷密度を $\rho(\mathbf{r})$ とすると、静電エネルギーは

$$E = \phi(0) \int \rho(\mathbf{r}) d\tau + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \Big|_{r=0} \int x_i \rho(\mathbf{r}) d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{r=0} \int x_i x_j \rho(\mathbf{r}) d\tau + \dots$$

と表わされる。この内、実質的に核のエネルギー準位に影響を与えるのは第 3 項の核四重極相互作用で、ウィグナー-エッカルトの定理を使うなどして、最終的に次式で表わされる。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ (3I_z^2 - I^2) + \eta(I_+^2 + I_-^2) \}. \quad (12)$$

ここで、 Q は核の四極子モーメント、 $eq = \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \Big|_{r=0}$ は電場勾配である。 η は電場勾配の非対称パラメタで $\eta = \frac{\phi_{xx} - \phi_{yy}}{\phi_{zz}}$ (ただし、 $\phi_{x_i x_i} \equiv \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2}$)、 z 軸は電場勾配の主値の中で最大値をとる方向である。式 (12) の導出は例えば文献 [26] 等に詳しい。

以下、簡単のために $\eta = 0$ の場合、つまり軸対称性を有している系を考える。このとき、式 (12) は

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2). \quad (13)$$

式 (13) のエネルギー固有値を求めると、

$$\begin{aligned} E_m^Q &= \langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle \\ &= A \{ 3m^2 - I(I+1) \} \quad \left(A \equiv \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

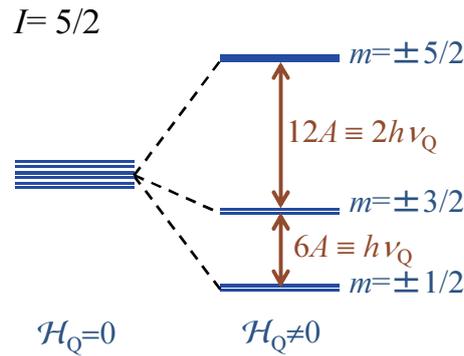


図 13 核四重極相互作用によるエネルギー準位分裂 ($I = 5/2$ の場合).

となり，エネルギー準位間の差は

$$\begin{aligned} \Delta E_{m \leftrightarrow m-1}^Q &= E_m^Q - E_{m-1}^Q \\ &= 3A(2m - 1). \end{aligned} \quad (15)$$

従って，外部磁場を印加しなくても核スピンのエネルギー状態が分裂し，そのエネルギー差に等しい電磁波を照射することによって共鳴を観測する手法が核四重極共鳴 (NQR) である．例えば $I = 5/2$ のとき，図 13 に示すように二重縮退した 3 つのエネルギー準位が生じる．式 (15) より，

$$\begin{aligned} \Delta E_{3/2 \leftrightarrow 1/2}^Q &= 6A \\ &\equiv h\nu_Q \end{aligned}$$

と ν_Q を定義すると， $\Delta E_{5/2 \leftrightarrow 3/2}^Q = 2h\nu_Q$ となる．ただし， $\eta \neq 0$ のときは， $\Delta E_{3/2 \leftrightarrow 1/2}^Q : \Delta E_{5/2 \leftrightarrow 3/2}^Q$ は整数比 1 : 2 からずれる．

ところで， A と同様 ν_Q も電場勾配に比例する量である．電磁気学の基礎で学ぶように，核位置を原点とし，点 (x, y, z) にある電荷が原点につくる静電ポテンシャルは $\phi \sim \frac{1}{r}$ (ここで， $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$) であるから，

$$\begin{aligned} \phi_{zz} &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \\ &\sim \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \\ &= \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \end{aligned} \quad (16)$$

最後の式では，座標 (x, y, z) を極座標 (r, θ, φ) を用いて表し直した．従って， ν_Q は電荷との距離 r に関して $1/r^3$ の依存性 (体積の次元に反比例) を持つ．

図 14(a) は，最近新たに報告された重い電子系化合物 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ の ^{59}Co -NQR スペクトルである．この物質は， $\gamma = 7.9 \text{ J/molK}^2$ と極めて大きな電子比熱係数を示すことで注目を集めており，磁気秩序は 20 mK までの低温で確認されていない [11]．図 14 中に結晶構造が示されているが，この物質は $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ 型の立方晶 (No. 227-2, 空間群 $Fd\bar{3}m$) 構造で，Yb (8a) サイトはダイヤモンド構造，Co (16d) サイトはパイロクロア構造を成す．Co 核には式 (12) の核四重極相互作用がはたらくが，Co サイトは 3 回反軸を有する (位置対称 $\bar{3}m$) ので， $\eta = 0$ となるはずである． ^{59}Co の核スピンは $I = 7/2$ で，式 (14) に従って 4 つのエネルギー準位に分裂し，3 つの共鳴が観測されるであろう．実験結果はま

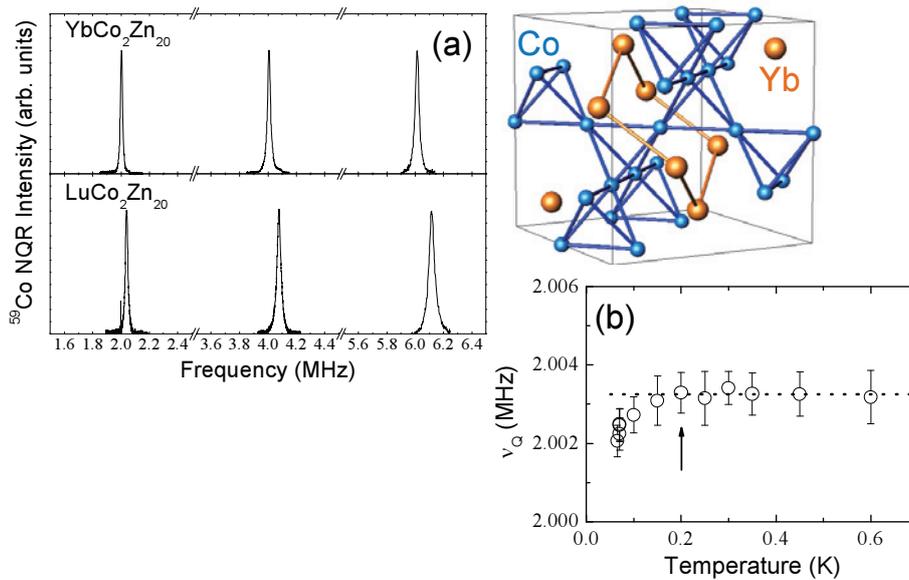


図 14 (a) $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ と非磁性参照物質 $\text{LuCo}_2\text{Zn}_{20}$ の ^{59}Co -NQR スペクトル ($T = 4.2 \text{ K}$). 右上図は $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ の結晶構造 (簡単のため, Zn 元素は省略). (b) $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ における ^{59}Co -NQR 周波数 ν_Q の温度依存性 ($T < 0.6 \text{ K}$). 文献 [10] より引用.

さにそれと合致しており, 図 14(a) の上段のスペクトルから, 共鳴周波数は $\nu_Q = 2.005 \text{ MHz}$ である. また, ν_Q の丁度 2 倍と 3 倍の周波数にも共鳴が観測されていることから, 結晶対称性から $\eta = 0$ となる先述の予想も正しかったことが分かる.

図 14(a) には, 非磁性参照物質である $\text{LuCo}_2\text{Zn}_{20}$ の測定結果も示されている (Lu^{3+} イオンは $4f^{14}$ 電子配置で $S = L = 0$). $\text{LuCo}_2\text{Zn}_{20}$ の ν_Q が 2.039 MHz と $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ に比べて僅かに大きいのは, 式 (16) で示した通り, ν_Q がおよそ $1/r^3$ (r は電荷までの距離) の依存性を示す量であることに関係する. つまり, ランタノイド収縮のために $\text{LuCo}_2\text{Zn}_{20}$ の単位胞体積が $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ に比べて小さくなり, それによって電場勾配が増大したためだと考えられる. このように, 体積変化が主因となって ν_Q が変化する例として, 図 6 で示した YbInCu_4 の価数転移が挙げられる [12]. Yb 系化合物は, Yb^{2+} 成分が増大すると単位胞体積が大きくなる傾向がある. YbInCu_4 の低温相もそれに違わず, T_V 以下で体積が増大し, 同時に ν_Q が減少する. 図 15(a) に, ^{63}Cu -NQR スペクトルの温度依存性が示されているが, 相転移温度をまたぐと, 離れた周波数に別の相からの信号が不連続に出現し, ある温度幅で片方から他方に信号強度が移り変わっていく様子は, 一次相転移の典型である [13]. この ν_Q 変化の不連続性が $P_c \approx 2.4 \text{ GPa}$ まで残るので (図 15(b)), 相図 6(a) における価数転移の境界線は常圧から P_c まで全て一次相転移であることがわかる.

$\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ に戻ると, 図 14(b) に示すように, 約 200 mK 以下で ν_Q が減少する振舞いが観測されている [10]. この物質では, 電気抵抗や比熱の測定からほぼ同じ温度以下で Fermi 液体状態に典型的な振舞いが報告されている [11, 14, 15]. f 電子の遍歴性が増して Yb^{2+} 成分が増えると, 先述の様に格子の膨張が期待されるので, これが ν_Q 減少を引き起こすと考えられる. 或いは, f が伝導バンドに寄与することによって系の電荷分布が変わり, このために電場勾配が変化することも考えられるが, どちらにしてもこの ν_Q の減少が重い電子状態の発達に深く関係していることに変わりはない. このような極低温下で重い電子状態の発達が観測される例は他に殆ど無く, $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ の近藤温度が非常に低いこと, またフェルミ準位における状態密度が非常に大きいというこの物質の特徴を裏付ける結果である.

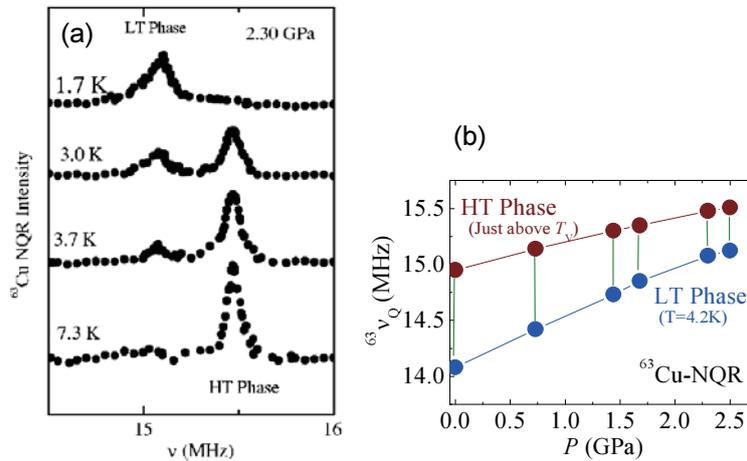


図 15 (a) YbInCu₄ の 2.3 GPa で測定された ⁶³Cu-NQR スペクトルの温度依存性. 高周波数側が高温相 ($T > T_V$), 低周波数側が低温相 ($T < T_V$) からの信号. 文献 [13] より引用. (b) 高温相 (T_V 直上) と低温相 (4.2 K) で測定された ⁶³Cu-NQR の ν_Q の圧力依存性. 磁気秩序が現れる臨界圧力近傍 (~ 2.5 GPa) においても両相の ν_Q が不連続に変化している.

3.3.2 磁場中におけるスペクトル

核四重極相互作用がはたらく状況に磁場を印加した場合は, 核四重極相互作用とゼーマン相互作用の両方を考えることになる. そのときのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{hf}} + \mathcal{H}_Q \quad (17)$$

となるであろう. 第一項は外部磁場によるゼーマン項で, 式 (1) に等しい. 第二項は節 3.1 で出た磁気的な超微細相互作用で, 第三項は節 3.3 で出た式 (12) である. このような状況下で NMR のスペクトルがどのような形状になるかを以下に記す. 簡単のために, 式 (17) の第二項 \mathcal{H}_{hf} が小さいとして無視する. このとき, 式 (1) と (12) より,

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{ex}} + \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_z^2 - I^2 + \eta(I_+^2 + I_-^2)\} \quad (18)$$

であるが, \mathcal{H}_Z 項と \mathcal{H}_Q 項はそれぞれの主軸に基づいた表式となっているので, 同一の座標軸上での表現に変換する必要がある.

今, \mathcal{H}_Q 項が \mathcal{H}_Z 項に比べて十分に小さい場合を考える. また, 結晶に軸対称性があるとする (つまり $\eta = 0$ で, \mathcal{H}_Q 項として式 (13) を採用). このとき, \mathcal{H}_Z 項を無摂動系として磁場の方向を z 軸にとり ($(0, 0, H_{\text{ex}}) \parallel z$), これと \mathcal{H}_Q の主軸 z' とのなす角を θ として, 二つの項は以下ようになる (図 16 参照).

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Z,0} &= -\gamma_n \hbar I_z H_{\text{ex}} \\ \mathcal{H}_Q &= \frac{h\nu_Q}{6} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

\mathcal{H}_Q を摂動として一次の近似でエネルギー固有値を求めると, 式 (2) で与えられる無摂動系のエネルギー

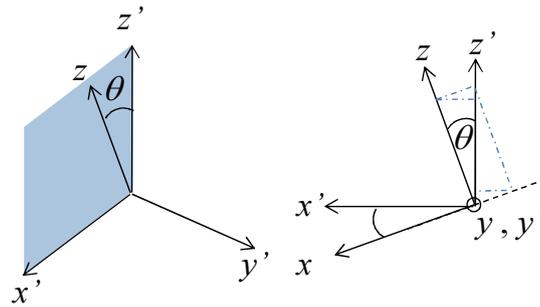


図 16 \mathcal{H}_Z の主軸を x, y, z , \mathcal{H}_Q の主軸を x', y', z' とするとき, \mathcal{H}_Q 系に軸対称性があれば, z 軸が $x' - z'$ 面内にあるように x' 軸を決めても一般性は失われない. このとき, $I_{z'} = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta$ の関係を式 (13) に代入することにより, 式 (19) が得られる.

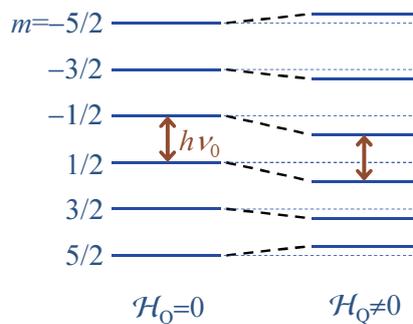


図 17 核四重極相互作用を摂動として一次の近似まで求めたエネルギー準位の模式図 ($I = 5/2$ の場合).

固有値 $E_{Z,m}$ に対して,

$$E_{Z,m}^{(1)} = \langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle = \frac{h\nu_Q}{6} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \{3m^2 - I(I+1)\} \quad (20)$$

だけシフトを引き起こす. その様子を図 17 に示す. $m = \pm 1/2$ の準位は同じだけシフトするためにエネルギー差は変わらないが, それ以外の準位間はこのエネルギーシフトのために元の無摂動系とは異なるエネルギー差になり, 図 18 に示すように $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ の遷移とはずれて共鳴線が観測される. $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ の共鳴信号を一般にセンターラインと呼ぶのに対し, それ以外はサテライトラインと呼ばれる. 式 (20) から分かるように, サテライトラインの共鳴位置は θ に依存し, 1st サテライト間の分裂幅は $\theta = 0$ のときは $2\nu_Q$ に, $\theta = 90^\circ$ のときは ν_Q に相当する (図 18(a)). 式 (20) において, $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$ になる角度 ($\theta \approx 54.7^\circ$) では, サテライトラインが全てセンターラインの位置に集まり, この角度はマジックアングルと呼ばれる. ここまでの話は, 単結晶試料 (或いは配向した粉末試料) を, 磁場の方向に対して θ を制御して測定した場合に相当する.

次に, 上述の内容を多結晶試料, または粉末試料に適用する. これまでと同様に, 核四重極相互作用を摂動項として取り扱い, 一次までの近似で, ナイトシフトの影響は無視する. 節 3.2 でシフトの異方性に

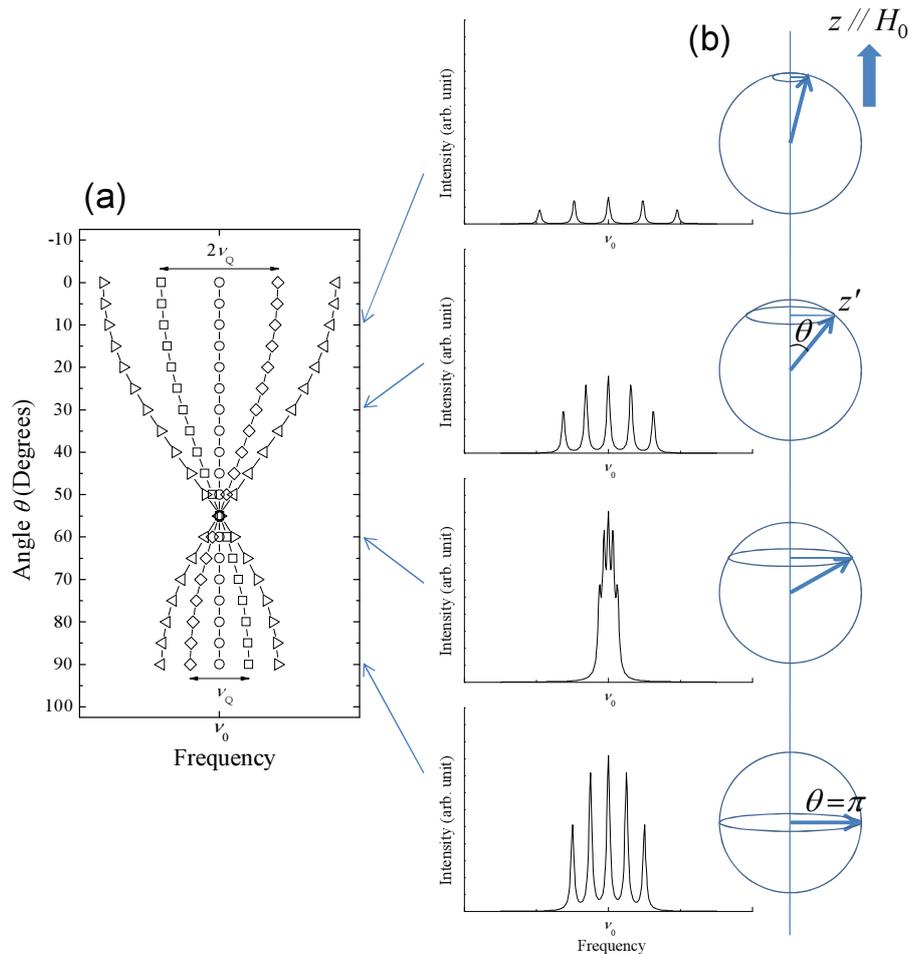


図 18 (a) 共鳴周波数の角度 θ 依存性 ($I = 5/2$ の場合、一次摂動で計算). $\theta = 0^\circ$ のときと $\theta = 90^\circ$ のときの 1st サテライトの分裂幅がそれぞれ $2\nu_Q$ と ν_Q に相当する. 本文参照. (b) θ を変化させたときのスペクトルの形状と信号強度 ($I = 5/2$ の場合、一次摂動で計算). 右の単位円は、磁場の方向 (z 軸) と四重極相互作用の主軸 (z' 軸) とのなす角 θ を示す.

依る粉末パターンを考えたのと同様に、今の場試料粉末中の微結晶が等しい θ を成していれば、同一の周波数 (或いは磁場) にて信号が観測されるはずである. 図 18(b) に示すように単位円を考えると、同一の θ を成す微結晶を見出す確率は $\sin \theta$ に比例する. 求める粉末パターンは全ての角度のスペクトルを足し合わせたものであり、図 19(a) におけるライン A (理想的にはライン B) のようになる. 図 19(a) を見てもわかるように、粉末パターンの 1st サテライトは $\theta = 90^\circ$ に一致するところでピークを持つので (図中縦の点線), 1st サテライト間の分裂は ν_Q に相当する. ゼロ磁場にて NQR 測定を行う際に共鳴周波数が未知の場合には、まず NMR スペクトルを測定して、このように ν_Q の値を見積もる場合が多い.

粉末パターンにおけるセンターラインは、二次の摂動まで考慮に入れると図 19(b) に示すように二つの山を持つような形状になることが分かる. このような形状は、 ν_Q が $\nu_0 (= \gamma_N H_{ex}/2\pi)$ に対して比較的大きな場合や、スペクトル幅が狭い場合などに観測される. サテライトラインが現れる周波数 (磁場) も一次の近似に対してシフトするが、近似が用いられる範囲内では、1st サテライト間の分裂幅が ν_Q に相当するということに変わりはない.

図 20 に、図 14 で既出の $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ について得られた ^{59}Co -NMR の粉末パターンを示す. 上述の様に、センターラインは二つの山を持つ形状を成しているが、図 19(b) とは、横軸が磁場 \Leftrightarrow 周波数の違い

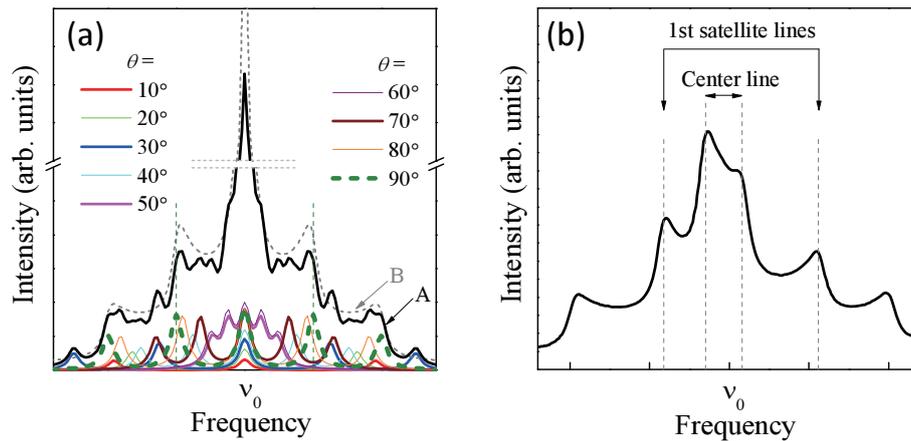


図 19 (a) 一次摂動で計算した $\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ のスペクトルとそれらの和を取ったものがライン A. ライン B は理想的なスペクトル. (b) 二次摂動で計算した粉末パターン. (a) と (b) 共に横軸は周波数で, シフトはゼロとしている.

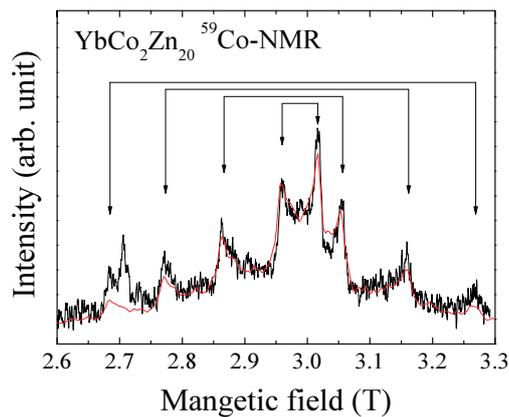


図 20 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ の $^{59}\text{Co-NMR}$ 測定と計算による粉末パターンとスペクトル. 計算では, $\nu_Q = 2.004$ MHz, $K_{11} = 1.1\%$, $K_{33} = -0.4\%$ を用いた. 横軸は磁場で, 図 19 とは異なることに注意. 測定周波数は $\nu_0 = 30.09$ MHz. 約 2.71 T に見られる信号は, NMR 用コイルに用いた銅線 (^{63}Cu) の信号.

があるために, 山の高さが左右反対になっている. 1st サテライト間の分裂幅が約 0.2 T であり, ^{59}Co は $\gamma_N/2\pi = 10.03$ MHz/T であるから, $\nu_Q \sim 10.03 \times 0.2 \sim 2$ MHz となって, 図 14 の $^{59}\text{Co-NQR}$ 測定で得られた値によく一致していることが分かるであろう. 図 20 には, 計算によって求めたスペクトルも示してあるが, 近年はパソコンの発達のおかげで, 式 (18) を摂動や対角化によって解くことは難しくないので, NMR スペクトルも比較的良く再現することができる.

3.4 磁気秩序状態

最後に, 磁気秩序状態における NMR スペクトルについて紹介する. 重い電子系化合物は局在性の強い f 電子の磁気モーメントを持ち, 重い電子状態は磁気秩序相の近傍に出現する現象であるから, 磁気秩序

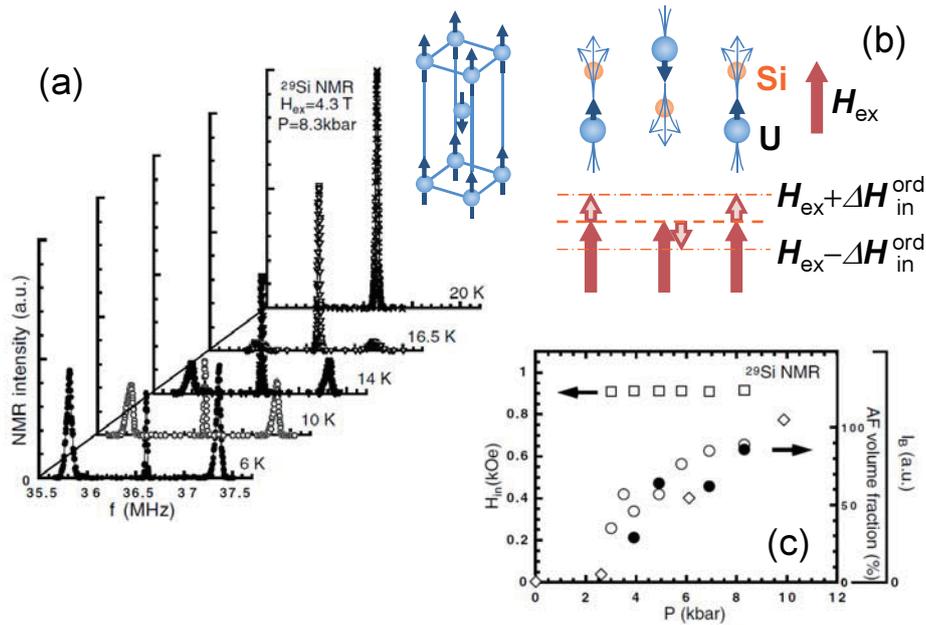


図 21 URu₂Si₂ について、8.3 kbar の圧力下で測定された ²⁹Si-NMR スペクトルの温度変化. 測定に用いた試料は、粉末試料を大きな磁気異方性 ($\chi_c > \chi_{ab}$) を利用して磁場中で配向させ、スタイキャストで固めたもの. 測定磁場は $H_{ex} (= 4.3 \text{ T}) \parallel c$. 内挿図は中性子回折実験によって決められた反強磁性磁気秩序構造 [16, 17]. (b) U の磁気モーメントが Si サイトに生じる内部磁場の模式図. (c) 内部磁場 H_{in}^{ord} (図中では H_{in} と示されている) と反強磁性体積分率の温度依存性. 文献 [19] より引用.

状態における NMR スペクトルから得られる情報について知っておくことは役に立つであろう. 良く知られるように、NMR や NQR 測定は磁気秩序に敏感な実験手段である. 以下に、URu₂Si₂ の ²⁹Si-NMR 測定について述べる.

URu₂Si₂ (結晶構造は図 8) は、 $T_c = 1.4 \text{ K}$ の重い電子系超伝導体として良く知られる. 加えて、 $T_0 = 17.5 \text{ K}$ にて秩序機構の明らかになっていない、いわゆる Hidden Order (隠れた秩序) と呼ばれる相転移 (以降、HO と記す) を示すことでも有名である [18]. その研究の歴史をみると、HO 相内では $0.03 \mu_B$ 程度の非常に微小な反強磁性秩序モーメントが観測されていたが、この微小モーメントの秩序が HO の機構であるとする、 T_0 での比熱の大きな飛びが説明できない. 従って、この物質の発見からほぼ 15 年間、その微小モーメントの起源について議論されてきたのであるが、以下に記すように NMR 測定から重要な知見が得られた.

図 21(a) は、8.3 kbar の圧力下における ²⁹Si-NMR スペクトルの温度依存性である [19]. T_0 以上の常磁性状態では 1 本の信号が観測されているのに対して、 T_0 以下では常磁性状態の信号が最低温度まで残存し、加えてその両脇に異なる信号が現れている. 両脇に 2 本の信号が現れる機構は、次の様に解釈される. 今、磁気モーメントが内挿図に示された type-I と呼ばれる反強磁性構造 (図 21(a) 内挿図) で秩序しているところに、外部磁場 H_{ex} が c 軸に平行に印加されると、図 21(b) に示したように、Si サイトには H_{ex} と U の磁気秩序モーメントが物質内につくる磁場 ΔH_{in}^{ord} が共に c 軸に平行にかかることになる. 従って、type-I の秩序構造に従って、 $H_{ex} + \Delta H_{in}^{ord}$ と $H_{ex} - \Delta H_{in}^{ord}$ の磁場を受ける Si サイトが交互に並ぶので、反強磁性領域からの信号は 2 等分に分裂することになる. 図 21(a) で両脇の反強磁性信号間の分裂幅は約 1.6 MHz で、²⁹Si は $\gamma_N/2\pi = 8.45577 \text{ MHz/T}$ であるから、 $\Delta H_{in}^{ord} \sim 1.6/(\gamma_N/2\pi) \sim 0.09 \text{ T}$ である. 一方、内部磁場を受けていない信号も中心に残っているので、これが HO 相からの信号に対応

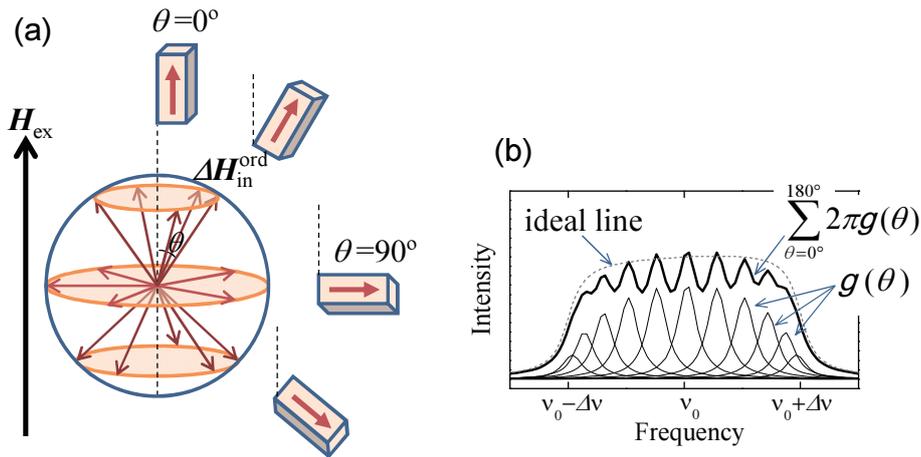


図 22 多結晶試料，或いは粉末試料が磁気秩序状態にあるときのスペクトル形状. (a) 多結晶試料，或いは粉末試料中の微結晶が磁場に対してランダムな方向を向いている様子. θ は外部磁場 H_{ex} と磁気秩序による $\Delta H_{\text{in}}^{\text{ord}}$ の成す角度. (b) 各微結晶からの信号の共鳴周波数が θ だけに依るものとし， $\theta = 0^\circ$ から 180° までを 15° 間隔で加え合わせて得られたスペクトルと理想的な粉末パターン (破線). $\Delta\nu = (\gamma_N/2\pi) \Delta H_{\text{in}}^{\text{ord}}$.

する. ここで，HO 相の高圧側には type-I 構造の反強磁性相が存在することは分かっているので，得られた結果は，8.3 kbar の圧力下で既に試料の一部が反強磁性秩序を起こしていることを意味する. NMR の信号強度は原理的に観測している原子数に比例するので，図 21(a) の常磁性相と反強磁性相の信号強度比を取れば，両者の体積分率が見積られる. その結果は図 21(c) に示されており，2 kbar から 10 kbar に圧力を増加させていくにつれて，反強磁性相の領域が徐々に増えていくことが分かる. ここで重要なのは，この圧力領域で $\Delta H_{\text{in}}^{\text{ord}}$ の値が殆ど変わらないことである. こうして，先述の微小磁気モーメントの根拠となった中性子回折の非常に弱いブラッグピークの原因は，磁気モーメントの小ささにあるのではなく，反強磁性領域が常圧下では僅かしかないと起因していたことが明らかになったのである.

上述のように，磁気秩序状態では物質内部に自発的な内部磁場が生じ，NMR の共鳴は外部磁場とこの内部磁場の和 $H_{\text{ex}} + \Delta H_{\text{in}}^{\text{ord}}$ に対して起こる. 測定している試料が多結晶試料や粉末試料の場合，これまでと同様に試料は微結晶の集まったものであると考えれば，図 22(a) に示すように，微結晶は磁場中でランダムな方向を向き，それぞれに固定された磁気秩序モーメントによる内部磁場が生じている. 従って，核位置における磁場の和の大きさは $H_{\text{ex}} - \Delta H_{\text{in}}^{\text{ord}}$ から $H_{\text{ex}} + \Delta H_{\text{in}}^{\text{ord}}$ まで分布するであろう. 各々の微結晶に対する共鳴周波数 (或いは共鳴磁場) が H_{ex} と $\Delta H_{\text{in}}^{\text{ord}}$ の成す角 θ だけに依るとみなすことができるときは，スペクトルの形状を計算するのは簡単で，シフトの異方性に起因する粉末パターンを考えた時と同様，各 θ に対応するスペクトル $g(\theta)$ を $\theta = 0^\circ$ から 180° まで加え合わせる. もし， $H_{\text{ex}} \gg \Delta H_{\text{in}}^{\text{ord}}$ の場合は，図 22(b) に示すように，台形型の粉末パターンが得られる. ただし，このスペクトルの形状のみからは強磁性秩序と反強磁性秩序の区別はつかない.

図 23 は， CePd_2Si_2 粉末試料を 4.2 K で測定して得た ^{29}Si -NMR スペクトルである [20]. CePd_2Si_2 の結晶構造も図 8 で示した ThCr_2Si_2 型である. この物質は $T_N \sim 10$ K の反強磁性体 [21] であり，約 27 kbar の圧力を印加すると，反強磁性相が消失して超伝導相 ($T_c \sim 0.4$ K) が出現することが知られている [22]. 常圧下で測定された図 23 のスペクトルは，上で説明した典型的な磁気秩序状態における粉末パターンである. ところで， CePd_2Si_2 における磁気構造は，次の ^{105}Pd -NQR 測定によって，ある程度推測することができる. ^{105}Pd の核スピンは $I = 5/2$ であるので，常磁性状態では図 13 のエネルギー準位分裂に従って，2 本の ^{105}Pd -NQR 信号が観測される. これに相当するのが，図 24 の上段のスペクトル

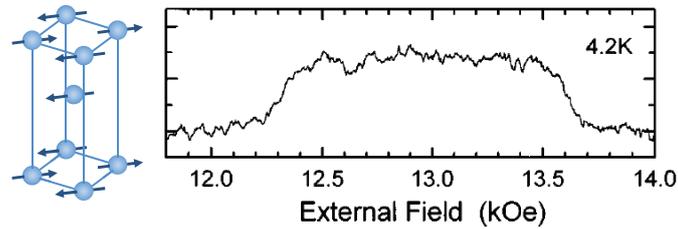


図 23 CePd_2Si_2 の反強磁性秩序相における ^{29}Si -NMR 粉末パターン. 測定周波数は $\nu_0 = 11.1$ MHz. 文献 [20] より引用. 左図は, 中性子回折実験によって決められた反強磁性磁気秩序構造 [21].

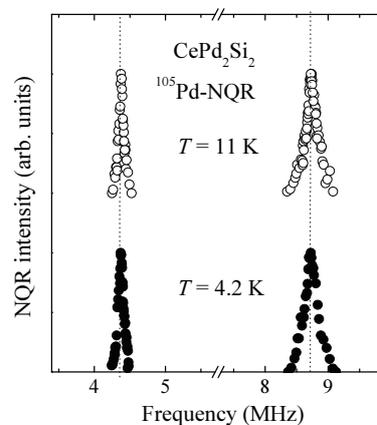


図 24 CePd_2Si_2 の常磁性状態 ($T = 11 \text{ K} > T_N$) と反強磁性状態 ($T = 4.2 \text{ K} < T_N$) における ^{105}Pd -NQR スペクトル [23].

ルである. 一方, 磁気秩序状態では自発的な内部磁場が生じるために NQR スペクトルが変化すると予想されるが, 図 24 の上段と下段のスペクトルを比較する限り変化は生じていない. このことは, 周囲の磁気モーメントが生じる内部磁場が, 対称性の良い Pd ($4d$) サイトでは (つまり形状因子によって) 丁度相殺していることを示唆している. このことから, 磁気秩序構造が反強磁性的であるということがわかる.

これまで述べてきた NMR や NQR 測定の例は, 全て磁性元素そのものではなく, 磁性サイトの周囲を占める非磁性原子を観測したものであった (図 3(b) に示す状況に相当). 以下では, 磁性原子を直接観測した例について述べる. 節 3.1 で記した通り, 磁性を示すランタノイドやアクチノイド元素の直接観測は容易ではないが, ある幾つかの条件下ではそれが可能になる. その一つが, 磁気秩序状態での NMR 測定である. これは, 磁気モーメントが秩序するために磁気的な揺らぎ (核スピンの緩和に大きく寄与する) が常磁性状態に比べて大幅に抑えられるため, 緩和時間が比較的長くなって信号が観測しやすくなるためである. ただし, オンサイトの磁気モーメントが秩序することによって核位置には大きな内部磁場が生じるので, 信号検出を成功させるためにはその内部磁場の大きさを探し当てなくてはならない.

図 25 に, Eu 化合物である EuGa_4 について Eu-NMR 測定に成功した例を示す [24]. Eu イオンは, +3 価のときは $S = L = 3$ で $J = 0$ となり非磁性であるが, +2 価の状態では $J = 7/2$ ($S = 7/2$, $L = 0$) で $g_J J \mu_B = 7 \mu_B$ の比較的大きな磁気モーメントを有する. この物質は, 図 25(a) に示す通り, 図 8 と同じ空間群 $I4/mmm$ の正方晶系の構造を持ち, $T_N = 16 \text{ K}$ の反強磁性体である. 図 25(b) には,

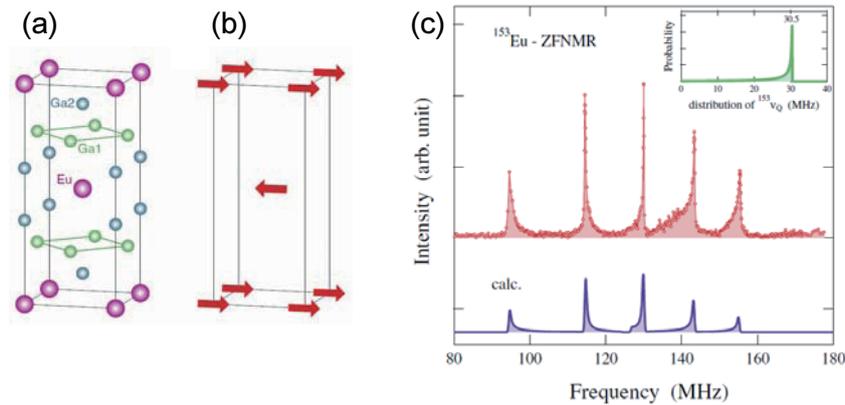


図 25 EuGa_4 の (a) 結晶構造 (BaAl_4 型正方晶構造), (b) 中性子回折実験で決められた反強磁性磁気構造 (c) ^{153}Eu のゼロ磁場 NMR スペクトル (上段). 下段は Eu 核位置での内部磁場が核四重極相互作用の主軸 (z 軸 \parallel 結晶 c 軸) に垂直で, 内挿図に示した ν_Q の分布を仮定して求めた計算結果. 文献 [24] より引用.

中性子回折実験によって決められた磁気構造を示す [25]. この反強磁性状態では, Eu 核位置に大きな内部磁場 (後に記すように約 27 T) が生じるため, 核スピンとの間にゼーマン相互作用が生じる. 加えて, ^{153}Eu の核スピンは $I = 5/2$ で, 核四重極相互作用もはたらくため, 状況としては式 (18) において, H_{ex} を内部磁場 $H_{\text{in}}^{\text{ord}}$ に置き換えたものに等しい. 実際に観測された ^{153}Eu -NMR スペクトルが図 25(c) の上段に示されている. 先にも記した通り, この NMR 信号観測には外部磁場を用いず, 物質内の自発的な内部磁場を利用したものであるから, このような共鳴はゼロ磁場 NMR と呼ばれる. 図 25(c) の下段には, 実験結果を再現するシミュレーションが示されているが, ここでは結晶には c 軸方向に 4 回対称性があることから, \mathcal{H}_Q 項に $\eta = 0$ の式 (13) を用い, $\nu_Q = 30.5$ MHz, Eu 核位置で $H_{\text{int}}^{\text{ord}} = 27.08$ T, $H_{\text{in}}^{\text{ord}} \perp c$ としている. この結果は, 図 25(b) で示した磁気構造に合致するものであるが, このように磁気秩序状態でのゼロ磁場 NMR 測定, 特に四重極相互作用も共存する状況下では, 磁気構造に関する情報が得られる場合が多い.

4 終わりに

NMR や NQR 測定から得られる静的な情報を中心に, f 電子系で報告された例を紹介しながら解説を行った. 講義の前にこれだけ読めば NMR については大体分かる, というものになりたいと思い執筆したが, NMR スペクトルの形状やそこから得られる情報については大方お分かりいただけるものと思う. 一方, 動的な情報について記すスペースが無かったために片手落ちになってしまったのが残念である. NMR 測定から得られる情報量の多さや, 様々な分野への適応能力の高さには, 学生時代からこの測定を行っている身にとっても, いつも新鮮で驚きさえ感じるときもある. 本稿が NMR や重い電子系の理解の一助となれば幸いである.

5 謝辞

世話人の高野俊氏, 推敲を手伝っていただいた小山岳秀氏に感謝致します. 本テキスト執筆に当たって, [26–28] の書を参考にしました.

参考文献

- [1] S. Suga *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 074704 (2009).
- [2] T. Mito *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 224409 (2003).
- [3] T. Mito *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 134401 (2007).
- [4] T. Mito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 033706 (2012).
- [5] J. L. Sarrao *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 6855 (1999).
- [6] N. Tsujii *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 8103 (1997).
- [7] C. Rossel *et al.*, Phys. Rev. B **35**, 1914 (1987).
- [8] F. Steglich, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, (1979) 1892.
- [9] K. Ueda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 867 (1987).
- [10] T. Mito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 103704 (2013).
- [11] M. S. Torikachvili *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **104**, 9960 (2007).
- [12] H. Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 28 (1990).
- [13] T. Koyama *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 184437 (2005).
- [14] Y. Saiga: Dr. Thesis, Saitama University, (2008).
- [15] M. Ohya *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 083601 (2010).
- [16] C. Broholm *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1467 (1987).
- [17] C. Broholm *et al.*, Phys. Rev. B **43**, 12809 (1991).
- [18] レビューとして, J. A. Maydosh *et al.*, Rev. Mod. Phys. **83**, 1301 (2011).
H. Amitsuka *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 214 (2007).
- [19] K. Matsuda, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 087203 (2001).
- [20] Y. Kawasaki *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 8634 (1998).
- [21] B. H. Grier *et al.*, Phys. Rev. B **29**, 2664 (1984).
- [22] F. M. Grosche *et al.*, Physica B **237-238**, 197 (1997).
- [23] S. Kawasaki, unpublished.
- [24] M. Yogi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 103701 (2013).
- [25] T. Kawasaki *et al.*, JPS Conf. Proc. **1**, 014009 (2014).
- [26] A. Abragam 著, 富田和久・田中基之 共訳, 「核の磁性」, (吉岡書店, 1964) .
- [27] 朝山邦輔 著, 「遍歴電子系の核磁気共鳴」, (裳華房, 2001) .
- [28] C. P. Slichter 著, 益田義賀・雑賀亜幌 共訳, 「磁気共鳴の原理」, (岩波書店, 1966) .