

NMR でみる f 電子化合物の多極子秩序¹

— 何を、どのように見ているのか? —

明治大学 理工学部 菊地 淳²

1 はじめに

本稿ではスクッテルダイト化合物における核磁気共鳴 (NMR) 実験, 特に, 多極子秩序に関する実験とデータの理解のために知っておくべき事柄について, PrFe₄P₁₂ における NMR の事例に即して解説する。NMR の原理・測定法については優れた教科書が多数出版されているので [1] 各自参照されたい。極々簡単に説明するならば, NMR は原子核をプローブとした分光法の一つであり, 静磁場中に置かれた物質に数~数百 MHz の電磁波を照射した際に吸収される電磁波の周波数・強度等から, 電子系・格子系の状態を知る実験手段である。以下では感じをつかむために式の厳密性のある程度犠牲にしている部分もあるので, 解析等に利用される際には論文・教科書等で確認願いたい。

2 NMR は何を見ているのか?

2.1 超微細相互作用と超微細磁場

NMR によって電子の微視的状态に関する知見が得られるのは, 原子核のスピン角運動量 (核スピン) \mathbf{I} に付随した核磁気モーメント $\mu_N = \gamma\hbar\mathbf{I}$ と電子の磁気モーメントの間に, 超微細相互作用 (hyperfine interaction) と呼ばれる相互作用が働くためである。ここで γ は核磁気回転比と呼ばれる原子核固有の定数である。超微細相互作用のハミルトニアンは次式のように 3 つの項からなる。

$$\mathcal{H}_{hf} = 2\mu_B\gamma\hbar \left[\frac{8\pi}{3}\delta(\mathbf{r})\mathbf{I}\cdot\mathbf{s} - \left\{ \frac{\mathbf{I}\cdot\mathbf{s}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})}{r^5} \right\} + \frac{\mathbf{I}\cdot\mathbf{l}}{r^3} \right] \quad (1)$$

デルタ関数 $\delta(\mathbf{r})$ を含む第 1 項は Fermi 接触相互作用と呼ばれ, 原子核位置 ($\mathbf{r} = 0$) で有限の振幅を持つ s 電子に対してのみ存在する。第 2 項は電子のスピン磁気モーメント $-2\mu_B\mathbf{s}$ と核磁気モーメントの磁気双極子相互作用, 第 3 項は電子の軌道運動 (角運動量 \mathbf{l}) との核磁気モーメントの相互作用である。 s 電子は球対称の電荷分布を持ち, 角運動量を持たないので, 第 2, 第 3 項の寄与は s 電子以外に対して存在する。

¹Skutterudite 若手夏の学校テキスト

²E-mail: jkiku@isc.meiji.ac.jp

f 電子化合物ではスピン・軌道相互作用が強く全角運動量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ がよい量子数となるので、 \mathbf{J} あるいは磁気モーメント $-g_J\mu_B\mathbf{J}$ と核磁気モーメントの間に働く相互作用の形で考えればよい。注目する原子サイト (NMR を測定するサイト, 適当に番号付けして j 番目とする) における超微細相互作用は

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_k \mathbf{I}^j \cdot \tilde{A}^{jk} \cdot \mathbf{J}^k \quad (2)$$

$$= \sum_k \sum_{\mu, \nu=x, y, z} I_\mu^j A_{\mu\nu}^{jk} J_\nu^k \quad (3)$$

のように表される。ここで $\mathbf{I}^j = (I_x^j, I_y^j, I_z^j)$ は注目する原子サイトの核スピン, $\mathbf{J}^k = (J_x^k, J_y^k, J_z^k)$ は k 番目の希土類サイトの全角運動量, \tilde{A}^{jk} (成分 $A_{\mu\nu}^{jk}; \mu, \nu = x, y, z$) はサイト jk 間の超微細相互作用テンソルと呼ばれる。ややこしくなってきたが細かいことは気にせず, 式 (2) を次のように書き直してみよう。

$$\mathcal{H}_{hf} = -\gamma\hbar\mathbf{I}^j \cdot \left(-\frac{1}{\gamma\hbar} \sum_k \tilde{A}^{jk} \cdot \mathbf{J}^k \right) \quad (4)$$

$$= -\gamma\hbar\mathbf{I}^j \cdot \mathbf{H}_{hf} \quad (5)$$

ここで

$$\mathbf{H}_{hf} = -\frac{1}{\gamma\hbar} \sum_k \tilde{A}^{jk} \cdot \mathbf{J}^k \quad (6)$$

である。このようにすると, 超微細相互作用とは f 電子の角運動量 \mathbf{J} (あるいは磁気モーメント $-g_J\mu_B\mathbf{J}$) が原子核位置に作る磁場 \mathbf{H}_{hf} と核スピンの間の Zeeman 相互作用であることが分かる。この \mathbf{H}_{hf} が局所磁場 (local field) あるいは超微細磁場 (hyperfine field) と呼ばれるものである³。テンソルが出てきて何だか難しそうに見えるが, 要は f 電子の磁気モーメントの向きと, それが原子核位置に作る磁場 \mathbf{H}_{hf} の向きが一般に平行ではない, ということを表しているに過ぎない。これは例えば古典的雙極子磁場を考えると分かりやすい。

相互作用テンソルは原理的には式 (1) により定まる。概念的に書けば

$$\mathbf{I} \cdot \tilde{A} \cdot \mathbf{J} = \left\langle \Phi_{\mathbf{J}} \left| 2\mu_B\gamma\hbar \sum_j \left[\frac{8\pi}{3}\delta(\mathbf{r})\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_j - \left\{ \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_j}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\} + \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{l}_j}{r^3} \right] \right| \Phi_{\mathbf{J}} \right\rangle \quad (7)$$

のように, 式 (2), (3) は式 (1) を全角運動量が \mathbf{J} の部分空間に投影したものである。式 (7) から \tilde{A} を計算で求めるのは甚だ困難であり⁴, 通常は \tilde{A} を実験的パラメータとして決定する。 \tilde{A} は式 (7) を通して電子状態を如実に反映しており, その対称性や大きさから電子軌道の対称性や混成の強さについての情報が得られる。

³ 「局所磁場」の方がより広い意味に用いられる。局所磁場というときにはその成因は超微細相互作用でなくてもよく, 例えば周囲の核スピンの作る雙極子磁場でもよい。

⁴ 古典的雙極子磁場のように, 計算によって比較的簡単に求められるものもある。

2.2 多極子モーメントと核スピンの結合

NMRによって多極子秩序を論ずる場合、核スピンと相互作用を持つ多極子モーメントはどのようなものかが問題となる。核スピン演算子は時間反転に対して符号を変えるので、同じ時間反転対称性を持つ磁気多極子モーメントとの積の形の相互作用が(大小は別にして)一般に存在する。逆に言えば核スピンは時間反転に対して不変な電気多極子モーメントとは直接の結合を持たない。したがって、NMRで電気多極子秩序をみる場合には primary な秩序変数を直接観測しているのではなく、磁場下で二次的に誘起される磁気多極子を通して間接的にみることになる⁵。だからといってNMRが電気多極子秩序に対して相対的に「感度の低い」プローブであるという訳ではない。後述のように、磁場下で誘起される磁気多極子は秩序変数の対称性を強く反映しており、四極子秩序を示す典型物質である CeB₆ (椎名氏の稿を参照) や本稿で紹介する PrFe₄P₁₂ のように、NMRの定性的な結果だけを用いて primary な秩序変数を特定することも時に可能になる。

さて、磁氣的な高次多極子である磁気八極子には $T_{xyz}; T_x^\alpha, T_y^\alpha, T_z^\alpha; T_x^\beta, T_y^\beta, T_z^\beta$ の七自由度があり、式(3)と類似の

$$\mathcal{H}_{hf}^{\text{oct}} = \sum_{\mu=x,y,z} I_\mu b_\mu T_{xyz} + \sum_{\mu,\nu=x,y,z} I_\mu B_{\mu\nu}^\alpha T_\nu^\alpha + \sum_{\mu,\nu=x,y,z} I_\mu B_{\mu\nu}^\beta T_\nu^\beta \quad (8)$$

の形の超微細相互作用を持つ[2, 3, 4]。したがって磁気八極子モーメントは原子核位置に超微細磁場 $\mathbf{H}_{hf}^{\text{oct}} = (H_{hf,x}^{\text{oct}}, H_{hf,y}^{\text{oct}}, H_{hf,z}^{\text{oct}})$;

$$H_{hf,\mu}^{\text{oct}} = -\frac{1}{\gamma\hbar} \left\{ b_\mu T_{xyz} + \sum_{\nu=x,y,z} B_{\mu\nu}^\alpha T_\nu^\alpha + \sum_{\nu=x,y,z} B_{\mu\nu}^\beta T_\nu^\beta \right\} \quad (\mu = x, y, z) \quad (9)$$

を生じる。磁気双極子モーメントの場合とは異なり、結合定数 $b_\mu, B_{\mu\nu}^\alpha, B_{\mu\nu}^\beta$ を与えるミクロな理論は現時点では存在しない。その意味で式(8),(9)は「こうなるはずである」という現象論的なものである。以下では核磁気モーメントと f 電子の磁気八極子モーメントの間に相互作用が存在するという前提で議論を進めていく⁶。

2.3 NMR シフトと核スピン緩和時間 T_1, T_2

NMRで観測しているのは超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} の静的・動的振舞いである。 \mathbf{H}_{hf} を作るのは f 電子のスピンの磁気モーメント、軌道磁気モーメントであるから⁷、NMRというのは結局、 \mathbf{H}_{hf} を通じて電子の静的・動的振舞いを見ている、ということになる。 \mathbf{H}_{hf} を

$$\mathbf{H}_{hf} = \langle \mathbf{H}_{hf} \rangle + \delta \mathbf{H}_{hf} \quad (10)$$

⁵磁気モーメントをプローブとする中性子散乱やミュオンスピン回転実験でもこの事情は変わらない。

⁶CeB₆の四極子秩序相におけるNMRのように、磁気双極子モーメントのみでは説明がつかない実験事実が存在するという事は、核磁気モーメントと磁気八極子との相互作用が何らかの形で存在するという事の証左である。

⁷金属的伝導を示す物質では伝導電子の寄与も加わる。

のように熱平均値 $\langle \mathbf{H}_{hf} \rangle$ と揺らぎ $\delta \mathbf{H}_{hf}$ に分けると、前者が共鳴 (吸収) 線の周波数シフト、いわゆる NMR シフトを与える。系が無秩序状態にあれば $\langle \mathbf{H}_{hf} \rangle$ は外部磁場 \mathbf{H}_0 に比べ一般にはるかに小さく、外部磁場に平行な成分だけが NMR シフト K に寄与する。すなわち

$$K = \frac{\langle \mathbf{H}_{hf} \rangle \cdot \mathbf{H}_0}{H_0^2} \quad (11)$$

である。 $\langle \mathbf{H}_{hf} \rangle$ の方向・大きさは原子が結晶中で占める位置 (サイト) ごとに異なっており、非等価なサイトに対応する共鳴線は異なる NMR シフトを持つ。この結果、共鳴線は分裂する。

一方、揺らぎ $\delta \mathbf{H}_{hf}$ は核磁気緩和現象に関係している。一般に、磁場中に置かれた核スピンの集団の運動は2つの緩和時間 T_1, T_2 によって特徴づけられる。 T_1 は縦緩和時間または核スピン-格子緩和時間と呼ばれ、「格子」と総称される外界とのエネルギーの授受により巨視的な核磁化 (核磁気モーメントの総和) の縦成分 (外部磁場に平行な成分) が熱平衡値に達するまでの特性時間を表す⁸。電子系との結合による縦緩和時間は次式で与えられる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H_{hf}^+(t) \delta H_{hf}^-(0) \} \rangle e^{i\omega_0 t} dt \quad (12)$$

ここで $\delta H_{hf}^{\pm} = \delta H_{hf}^x \pm i\delta H_{hf}^y$ は揺らぎ $\delta \mathbf{H}_{hf}$ の横成分 (外部磁場に垂直な成分)、 ω_0 は NMR 周波数である⁹。 ω_0 は $10^7 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ の程度、温度に換算して数~数百 μK であり電子系の特徴的溫度スケール (通常数十~数百 mK 以上) に比べて圧倒的に小さく、 T_1 は電子系の低エネルギー励起の性質を強く反映する。

これに対し T_2 は、個々の核スピンの運動の乱れによって巨視的核磁化の横成分が消失するまでの特性時間であり、横緩和時間または核スピン-スピン緩和時間と呼ばれる¹⁰。横緩和は核スピン系内で閉じた、外界とのエネルギー授受を必要としない緩和過程であり¹¹、外部磁場に平行な局所磁場の分布により生じる。実際の横緩和には T_1 過程と呼ばれる縦緩和に伴う横成分の減少過程が加わり、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H_{hf}^z(t) \delta H_{hf}^z(0) \} \rangle dt \quad (13)$$

のように与えられる。

3 多極子秩序をどうやって見るのか? —PrFe₄P₁₂ を題材として—

ここからが本題である。NMR の結果を利用した f 電子化合物の多極子秩序の解析の方法論は、CeB₆ を対象とする椎名らの研究によって確立された [5, 6]。多極子の理論的側面とその対称性に基づく CeB₆ の四極子秩序の解析については原論文および椎名氏の稿に詳しい解説があるのでそ

⁸ 「格子」には文字通りの意味の格子 (フォノン系) だけではなく、超微細相互作用により結合している電子系も含まれる。両方の寄与が存在する場合には、通常電子系の寄与が支配的である。

⁹ 外界とのエネルギー授受は核スピンの反転を伴う量子過程なので、核スピン演算子 I^{\pm} と結合する揺らぎ磁場成分 $\delta H_{hf}^{\pm} = \delta H_{hf}^x \pm i\delta H_{hf}^y$ が出てくる。また、NMR 周波数 ω_0 が現れるのは、核スピン系と電子系を合わせた全系のエネルギー保存の要請から、一回の量子過程により電子系が授受できるエネルギーが $\hbar\omega_0$ だからである。

¹⁰ Larmor 歳差運動の位相のコヒーレンスが失われるまでの時間という意味から位相記憶時間とも呼ばれる。

¹¹ 中間状態として外界へ (から) エネルギーを与えた (受け取った) 状態を含んでもよい。

ちらを参照されたい。ここでは主として実験的側面から、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ 中の ^{31}P 核サイトの NMR の結果からどのようにして多極子秩序についての情報が得られるかを、順を追ってみていくことにしよう。

3.1 何を観察 (測定・解析) するのか？

NMR の結果を利用して多極子秩序を論ずるには、おおよそ次のような手順を経る。

1. 無秩序状態と秩序状態とで、共鳴線数・共鳴線形が、外部磁場の方向・大きさによってどのように変わるかを明らかにする。
2. 1. の変化が、どのような多極子により生じているのかを検討する。
3. 2. を矛盾なく説明する秩序パターンを対称性に基き吟味する。

要は単結晶を使って NMR スペクトルの角度変化 (磁場方位依存性) を詳しく測定し、秩序状態で生じる共鳴線の分裂等の原因を明らかにして、多極子の対称性を基に秩序変数を絞り込んでいく、ということである。NMR を専門としない研究者にとっての大きな障壁は、恐らく上記 1,2 の手続きが NMR 独特のもので、(慣れないと) あまりに複雑であるからであろう。ここからは NMR のデータの見方・考え方を事例に即して見ていくが、理由は二の次で $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の多極子秩序に関して NMR で何が言えるかを手っ取り早く知りたい方は、4.2 節以降を読んで頂ければ十分である。

3.2 単結晶の NMR と超微細相互作用テンソル

専門外の研究者がしばしば混乱するのは、例えばスクッテルダイト化合物の pnictogen サイト (RT_4X_{12} の X サイト) のように、単位胞中の同種原子は結晶学的に全て等価であるのに、なぜ単結晶の NMR では (核四重極相互作用による分裂は別として) 多数の共鳴線が観測されるのか、つまり、なぜ非等価になってしまうのかという事柄であろう。この理由を一言で言えば、(一樣) 磁場の存在により全体の点群対称性が低下するためである。言い換えれば、磁場の方向が変わってしまうような対称操作によって結びついているサイト同志は、磁場中ではもはや等価ではない、ということである。

このことを簡単な例で考察してみよう。図 1(a) は銅酸化物高温超伝導体の共通構造である CuO_2 面 (Cu 原子の二次元正方格子¹²) の単位胞を抜き出して描いたものである。単位胞に存在する 2 個の O 原子 ($\text{O1}, \text{O2}$) は、Cu 原子を通り紙面に垂直な軸 ($[001]$ 軸) に関する 90° 回転、正方格子の対角線を通る面 (図 1(a) 破線) に対する鏡映等によって結びつけられており、結晶学的に等価である。しかしながら、それぞれの局所対称軸 (2 回対称軸である Cu-O-Cu 軸、超微細相互作用テンソルの主軸の一つに一致) は互いに直交している。このような系の面内任意の方向に外部磁場を印加すると (図 1(b)), 局所対称軸と外部磁場のなす角がそれぞれのサイトで異なるため、O1 と O2

¹²厳密には長方格子であるが簡単のため正方格子と考える。

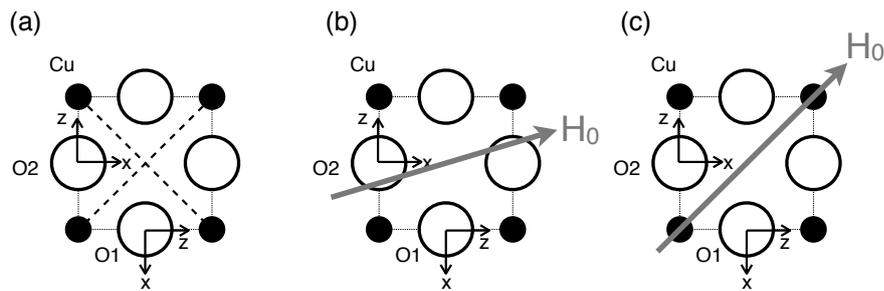


図 1: (a) CuO_2 面の二次元単位胞。破線は紙面に垂直な鏡映対称面を示す。(b) 面内の任意の方向に外部磁場 \mathbf{H}_0 を印加した場合、O1 と O2 は非等価になる。(c) $[110]$ 方向に外部磁場を印加した場合には、鏡映対称性 (または $[110]$ 軸回りの 2 回対称性) により O1 と O2 は等価になる。

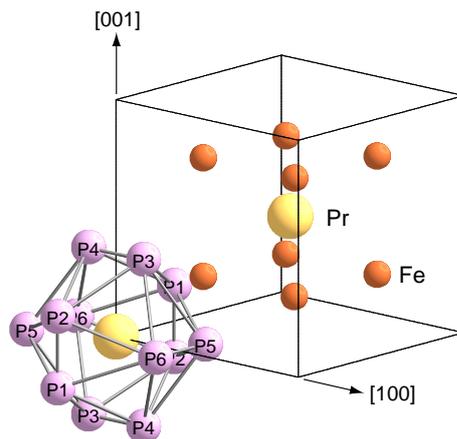


図 2: $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の結晶構造。独立な共鳴線を与える 6 組の P 原子サイトに P1~P6 のように番号付けしてある。

は非等価になる。すなわち、O 核の NMR 測定¹³を行えば O1 サイト、O2 サイトそれぞれ別の共鳴線を与える (分裂する)。別の言い方をすると、O1,O2 サイトを結びつけていた 4 回対称性と鏡映対称性が磁場下では消失するということである¹⁴。これが結晶学的に等価なサイトが磁場下では非等価になり、共鳴線が分裂する理由である。ところが磁場下ではいつでも非等価になるという訳ではなく、図 1(c) のように外部磁場を対称性の高い方向、例えば $[110]$ 軸方向へ印加した場合には、O1 を O2 に移す対称操作 ($(1\bar{1}0)$ 面に関する鏡映操作) によって磁場の向きが変わらないので、O1,O2 は等価であり分裂は生じない。 $[001]$ 軸方向に磁場をかけた場合も同様である。このように、結晶構造 (空間群) が決まれば対称性の考察から何本の NMR 共鳴線が観測されるべきかが予め分かるので、NMR を結晶構造解析の検証に利用することも可能である。

¹³実際の測定には核スピンを持つ ^{17}O 核に置換する (enrich する) が必要である。

¹⁴磁場の存在まで考慮に入れると対称操作による不変性を保てなくなるということ。

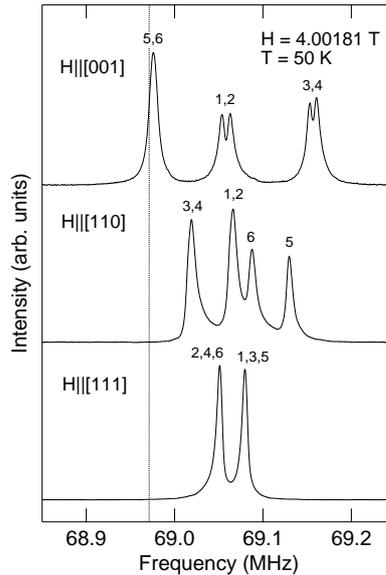


図 3: $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ 無秩序相における ^{31}P 核 NMR スペクトル。図中の番号は図 2 の P 原子の番号に対応する。

3.3 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ における ^{31}P 核 NMR スペクトル

3.3.1 空間群と観測されるべき共鳴線数

それではスクッテルダイトについて考えてみよう。図 2 に $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の結晶構造を示す。P 原子は空間群 $Im\bar{3}$ の単位胞中の $24g$ 位置を占め結晶学的に全て等価である。また、 ^{31}P 核は核磁気モーメントのみを持つ (核スピン $I = 1/2$) ので、等価なサイト一つ当たり 1 本の共鳴線が観測される。一般の磁場方向で等価になるのは、Pr 原子位置 $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ に関する反転 (inversion) 操作と、ベクトル $\mathbf{t}_b = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ で表される体心位置への並進 (translation) 操作であり、 $24 \div 2 \div 2 = 6$ 本の共鳴線が観測される。磁場が高対称軸あるいは高対称性面内にある場合には等価になるサイトが増える。等価であることを等号で示すと、

- 外部磁場が $[001]$ 軸 (2 回対称軸) に平行な場合
 $\text{P1}=\text{P2}$, $\text{P3}=\text{P4}$, $\text{P5}=\text{P6}$. 共鳴線は 3 本
- 外部磁場が (001) 面内 (鏡映面) にある場合
 $\text{P1}=\text{P2}$, $\text{P3}=\text{P4}$. 共鳴線は 4 本
- 外部磁場が $[111]$ 軸 (3 回対称軸) に平行な場合
 $\text{P1}=\text{P3}=\text{P5}$, $\text{P2}=\text{P4}=\text{P6}$. 共鳴線は 2 本

となる。例えば $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ のときを考えてみると、P3 を P4 に移すには $[001]$ 軸回りに 180° 回転すればよいが、この対称操作によって \mathbf{H}_0 の向きは変わらないので、P3 と P4 は等価となる。その他のサイトや磁場方向については練習問題として各自確認されたい¹⁵。図 3 に磁場を (a)[001],

¹⁵ 結晶構造から直感的に分かる部分もあるが、系統的な理解のためには空間群の知識がある程度必要である。

(b) [110], (c) [111] 軸方向へかけたときの NMR スペクトルを示す。何れの方向に対しても空間群から導かれたものと同数の共鳴線が観測されており¹⁶, 無秩序相の構造 $Im\bar{3}$ が正しいことが確認できる。もちろんこの時点で構造から導かれる共鳴線数と実際に観測された共鳴線数が異なっていれば, 構造 (空間群) が間違っているという結論になる。

3.3.2 磁場方位依存性の測定によるサイトの同定

さて, 図 3 には対応する P 原子の番号が付けてあるが, 図 3 のような特定の磁場方向に対する NMR スペクトルの測定だけでは, どの共鳴線が結晶中のどの座標の原子に対応するかは不明である。この対応付けを行うことを NMR の用語で「サイトの同定 (site assignment)」と呼ぶ。サイトの同定を行って初めて, 結晶中の特定の原子に「ラベル」を付け, その原子近傍の状態のみを選択的に追跡することが可能になる¹⁷。このように, 実空間で原子・電子の状態を「局所的・選択的に」追跡できるというのが, 他の実験手段にはない NMR の際立った特徴である¹⁸。多極子秩序に関して言えば, 秩序出現に伴い多くの場合共鳴線が分裂するが, 秩序変数の種類や対称性によっては, ある原子サイト起源の共鳴線は分裂するが別のサイトの共鳴線は分裂しないということがあり¹⁹, サイトの同定は多極子の対称性を特定する場合にも不可欠な作業である。

サイトの同定を行うには, NMR スペクトルの磁場方位依存性, つまり外部磁場の方向を結晶軸に対して回転したときの共鳴周波数の角度依存性を測定すればよい。ある原子サイトにおける超微細相互作用テンソル \tilde{A} の対称性はサイトの点群対称性により制限されており, また, 結晶学的に等価な他サイトの相互作用テンソルは, サイト同志を結び付ける対称操作によって変換されたものである。したがって, 各々の原子サイトの共鳴周波数シフト (NMR シフト) はサイト毎に決まった角度依存性を持っており, これを詳細に解析することでサイトの同定を行うことができる。

例えば鏡映面 (100) 上にある P1 サイト (座標 $(0, u, v)$) の相互作用テンソル \tilde{A}_1 は, テンソル主軸は鏡映面に垂直でなければならないという点群対称性による要請から

$$\tilde{A}_1 = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & A_{yz} \\ 0 & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (14)$$

と書ける。残りの 5 サイトの相互作用テンソルは式 (14) を対称操作により変換したものである。例えば P3 サイト (座標 $(v, 0, u)$) の相互作用テンソル \tilde{A}_3 は, \tilde{A}_1 を [111] 軸回りの 120° 回転により変換し

$$\tilde{A}_3 = \begin{pmatrix} A_{zz} & 0 & A_{yz} \\ 0 & A_{xx} & 0 \\ A_{yz} & 0 & A_{yy} \end{pmatrix} \quad (15)$$

¹⁶[001] 磁場下の高周波側の 2 本の共鳴線にみられる小さな分裂は, サイトの差異によるものではなく核スピン間相互作用によると思われる。

¹⁷対応する共鳴線の NMR シフト, T_1, T_2 を追跡すればよい。

¹⁸この意味で NMR は, 波数選択的, つまり物質の周期構造を基にしている中性子散乱とは対極にあるプローブであると言える。中性子散乱では波数の選択が可能であり, NMR では不可である, という理解は誤りで, 実験手段としての性質が本質的に異なる。両者が相補的と言われる所以である。

¹⁹実際に CeB_6 でそのような現象が観測されている。文献 [7] を参照。

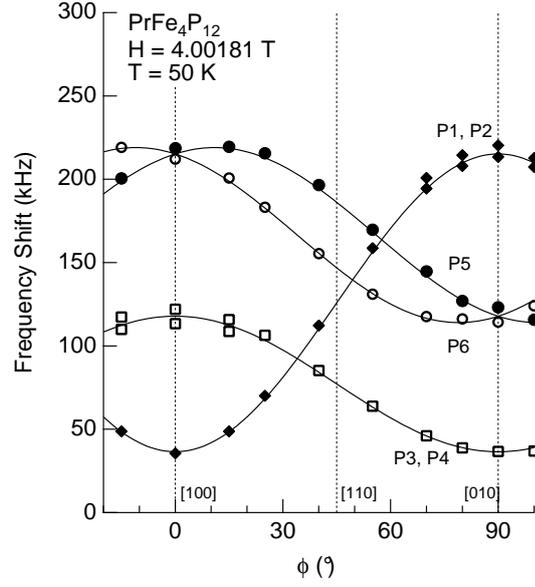


図 4: 無秩序相において外部磁場を (001) 面内で回転したときの共鳴周波数シフトの角度変化。実線は式 (16)~(20) に基づく解析結果。

のように書ける。次に、外部磁場 \mathbf{H}_0 を (001) 面内で回転することを考えると、[100] 軸と \mathbf{H}_0 のなす角を ϕ として $\mathbf{H}_0 = H_0(\cos \phi, \sin \phi, 0)$ であり、P1 サイトの超微細磁場の \mathbf{H}_0 方向成分は磁化 $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}_0$ を用いて、

$$\begin{aligned} H_{hf}^{P1}(\phi) &= (\tilde{A}_1 \cdot \mathbf{M}) \cdot \frac{\mathbf{H}_0}{H_0} \\ &= \chi H_0 (A_{xx} \cos^2 \phi + A_{yy} \sin^2 \phi) \end{aligned} \quad (16)$$

となる。他のサイトも同様にして求めると

$$H_{hf}^{P2}(\phi) = H_{hf}^{P1}(\phi) \quad (17)$$

$$H_{hf}^{P3}(\phi) = H_{hf}^{P4}(\phi) = \chi H_0 (A_{zz} \cos^2 \phi + A_{xx} \sin^2 \phi) \quad (18)$$

$$H_{hf}^{P5}(\phi) = \chi H_0 (A_{yy} \cos^2 \phi + 2A_{yz} \sin \phi \cos \phi + A_{zz} \sin^2 \phi) \quad (19)$$

$$H_{hf}^{P6}(\phi) = \chi H_0 (A_{yy} \cos^2 \phi - 2A_{yz} \sin \phi \cos \phi + A_{zz} \sin^2 \phi) \quad (20)$$

となる。図 4 に外部磁場を (001) 面内で回転したときの共鳴周波数シフト $\gamma H_{hf}(\phi)$ の角度依存性の測定例を示す。実線は式 (16)~(20) に基づく解析結果であり、サイト同定は図中に示す通りである。この解析を様々な温度で行うことにより、超微細相互作用テンソルが決定される。

3.3.3 転移による NMR スペクトルの変化

無秩序相におけるサイト同定が成ったならば、転移による NMR スペクトルの変化を観察する²⁰。秩序化により反強磁気双極子等が出現すれば対称性がさらに低下し、共鳴線がさらに分裂するこ

²⁰ もちろん実験の順序はこの通りではない。

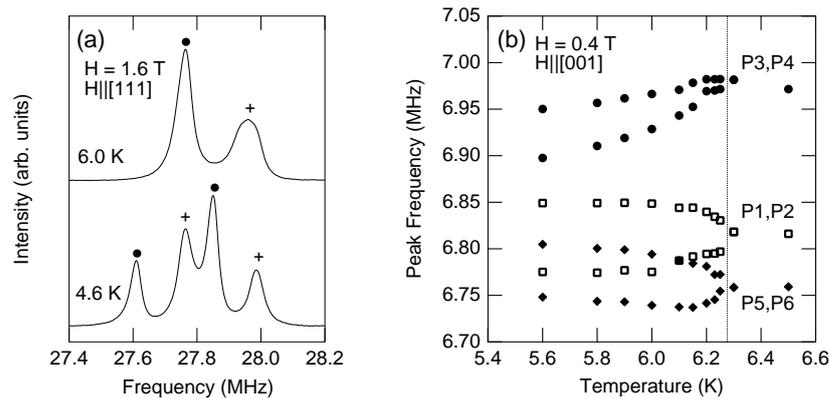


図 5: (a) $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ のときの転移点上下での ^{31}P 核 NMR スペクトルの変化。(b) $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ のときの転移点近傍における共鳴周波数の温度依存性。点線は転移温度。何れの場合にも秩序相の共鳴線数が無秩序相の 2 倍になっている。

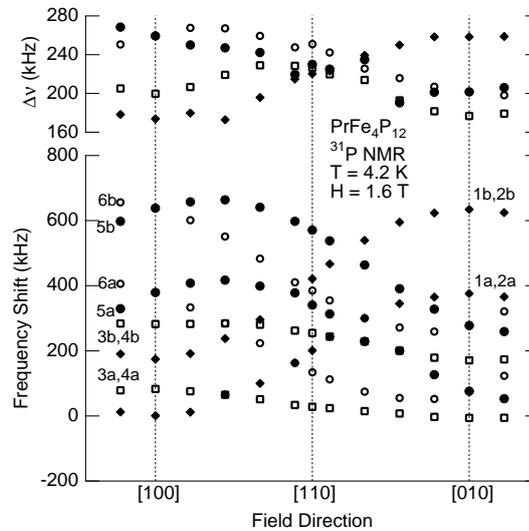


図 6: 秩序相において外部磁場を (001) 面内で回転したときの共鳴周波数シフトと分裂幅 $\Delta\nu$ の角度変化

とが期待できる。図 5(a) は $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ のときの NMR スペクトルの転移点上下での変化であり、転移点以下で共鳴線が無秩序相の 2 倍の 4 本になっていることが分かる。図 5(b) は同様の実験を $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ に対して行ったもので、共鳴周波数の温度依存性の形で示してある。転移点以下で共鳴線数が倍増するのは $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ の場合と同様である。図 6 は転移点以下の 4.2 K において (001) 面内で磁場を回転したときの共鳴周波数シフトの角度依存性である。磁場をどの方向に掛けても共鳴線数が倍になっており、分裂が消えることはない。磁場を [001] 軸から [111] 軸を通り [110] 軸へ向けて回転した場合も同様である。PrFe₄P₁₂ の秩序相では ^{31}P 核の共鳴線数が磁場方位によらず無秩序相の 2 倍になる、つまり、無秩序相の共鳴線がそれぞれ 2 本の共鳴線に分裂する。

図 7 は磁場を高対称軸方向に印加したときの共鳴線の分裂幅の磁場依存性である。分裂幅は何れの磁場方向に対してもゼロ磁場でゼロに外挿する。反強磁気多極子秩序であればゼロ磁場下で自発磁気多極子が存在し共鳴線の分裂を生じるはずであるので、磁気多極子の反強磁気多極子秩序は

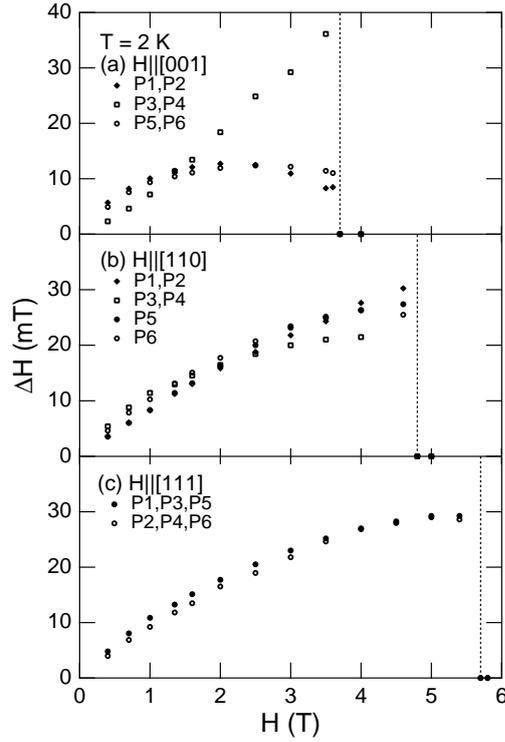


図 7: 外部磁場を高対称軸方向に印加したときの共鳴線の分裂幅 $\Delta H = \Delta\nu/\gamma$ の磁場依存性。点線は転移磁場を表す。

ゼロ磁場下では存在しないことがこの結果から分かる。また、分裂幅はサイトに依存し単調ではない磁場依存性を示しており、特に $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ の場合には P3,P4 サイト、P5,P6 サイトに対応する分裂幅は 2 ~ 3 T で極大をとるといふ、単純な構造相転移では説明できない奇妙な振舞いを示す²¹。これは秩序相において共鳴線の分裂に寄与する自由度が複数存在することを示唆している。

4 多極子秩序変数の決定—点群対称性に基づく考察—

4.1 転移に伴う対称性変化

いよいよ核心に近づいてきた。はじめに実験結果を整理しておこう。ポイントとなる実験事実は、

- A. 磁場方向によらず転移点以下で共鳴線数が倍増する (2 倍になる)
- B. 共鳴線の分裂は磁場によって誘起される (ゼロ磁場で消失する)

の 2 点である。A は当然のことながら、秩序相の対称性が無秩序相よりも低いことを示している。ただし、「磁場方向によらず」という点と「倍増する」という点が秩序相の対称性を特徴づけてい

²¹分裂が単純な構造相転移によるのであれば、各サイトにおける超微細磁場は $H_{hf}^{Pj} = a_j f(H)$ のように係数のみの違いであり磁場依存性は一つの関数 $f(H)$ (例えば磁化 $M(H)$) でスケールされる。原子変位が磁場変化する場合でも、変形モードが一つであればこの事情は変わらない (逆に言うとも複数の変形モードがそれぞれ独立の磁場依存性を持てば、図 7 のような複雑な磁場依存性を説明できる可能性はある)。

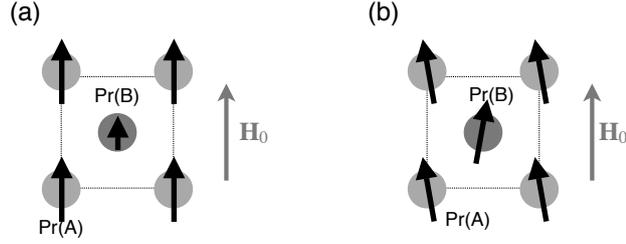


図 8: 誘起磁気双極子が (a) 外部磁場に平行な場合, (b) 外部磁場に垂直な成分を持つ場合

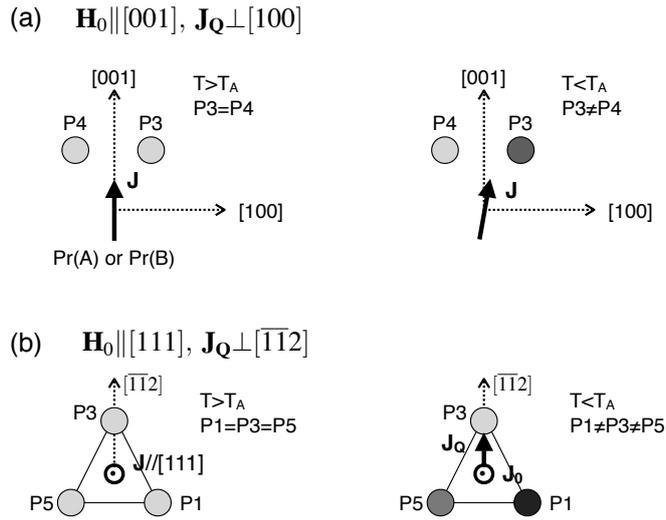


図 9: 外部磁場 \mathbf{H}_0 に垂直な磁気双極子成分 \mathbf{J}_Q が存在する場合に、共鳴線に余分の分裂が生じることの説明。(a) $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$, $\mathbf{J}_Q \parallel [100]$ の場合, (b) $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$, $\mathbf{J}_Q \parallel [\bar{1}\bar{1}2]$ の場合²³。

る。B は非常に重要な実験結果で、この事実のみから、秩序相における (磁気双極子を含む) 磁気多極子の存在は二次的なものである、つまり、ゼロ磁場下における秩序は磁気多極子秩序ではないと結論できる。したがって、多極子秩序と考える限りにおいては、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の秩序相は電気多極子秩序相であると言ってよい。

共鳴線が増加する原因として最も単純なものは、並進対称性 $\mathbf{t}_b = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ の消失を伴う (磁気的ではない) 反強秩序の結果、反強的な超微細磁場が磁場下で誘起されたというものである。反強秩序の電気多極子秩序であればそれに付随して磁場下で反強的な磁気多極子が誘起されるので、反強的な超微細磁場が発生し共鳴線を分裂させるはずである。ただし、ゼロ磁場で生じる電気多極子秩序の対称性に依存して誘起磁気多極子の方向が変わり、共鳴線の分裂のパターンが異なってくる可能性がある。したがって、秩序変数の対称性の議論に入る前に、磁気多極子が磁場に対してどの方向に誘起されているかを詳しくみておく必要がある。

²³—見 P1 と P5 は等価であるようにみえるが、結晶全体で考えれば P1 を P5 に移す対称操作は $[111]$ 軸回りの 120° 回転だけなので等価にはならない。

外部磁場	無秩序相の共鳴線数	磁気多極子の方位	共鳴線数	副格子内で等価なサイト
[001]	3	[001]	3×2	P1=P2, P3=P4, P5=P6
		[100]	4×2	P1=P2, P5=P6
		[010]	4×2	P3=P4, P5=P6
[110]	4	[110]	4×2	P1=P2, P3=P4
		[001]	6×2	—
		[$\bar{1}\bar{1}0$]	4×2	P1=P2, P3=P4
[111]	2	[111]	2×2	P1=P3=P5, P2=P4=P6
		[$\bar{1}\bar{1}2$]	6×2	—
		[$\bar{1}\bar{1}0$]	6×2	—

表 1: 外部磁場に平行または垂直な磁気多極子が存在するときの共鳴線数。共鳴線数欄の $n \times 2$ は副格子あたり n 本, 二つの副格子合わせて $2n$ 本の共鳴線が観測されることを示す。

まずは磁気多極子が磁場に平行に誘起される場合を考えよう (図 8(a))。この場合は体心位置への並進対称操作が消失し体心立方格子から単純立方格子へと対称性が低下するが, 3 回対称性等その他の対称操作は保持されるので (空間群の変化で書けば $Im\bar{3} \rightarrow Pm\bar{3}$), 共鳴線の倍増は自然に理解できる。ところが磁気多極子が磁場に垂直に誘起される場合 (図 8(b)) には更なる対称性低下が起こり, 結果として共鳴線数の増加は倍増どころではなくなる。

例として図 9(a) に磁場を [001] 方向に印加したとき, それと垂直な [100] 方向にも磁気多極子 (双極子でも八極子でもよい) が誘起される場合を示す。このときには磁場が [001] 方向から垂直成分の分だけずれてしまっているのと同じになり, 無秩序相では等価であった P3 サイトと P4 サイトとが非等価になってしまう。対称性を強調して言えば, P3 と P4 とを結んでいた [001] 軸回りの 2 回対称性 (180° 回転対称性) が垂直成分の存在のため失われた, ということである。磁場を [111] 方向に印加した場合 (図 9(b)) も同様に, 垂直成分 (ここでは [$\bar{1}\bar{1}2$] 成分) が存在すると P1=P3=P5 としていた [111] 軸回りの 3 回対称性 (120° 回転対称性) が失われてしまう。この場合, 保持される対称操作は Pr 原子サイトに関する反転のみとなり, 副格子あたり 6 本, 両方の副格子を合わせて 12 本の共鳴線が観測されることとなる。これは実験結果と明らかに矛盾する。表 1 に誘起磁気多極子の方位と共鳴線の分裂パターンをまとめた。この表を基に考察すると, 実験事実 A の意味するところは, 誘起されているのは外部磁場に平行な磁気多極子であり, 秩序相で失われた対称性は高々体心位置への並進対称操作 t_b のみであるということである^{24,25}。

4.2 PrFe₄P₁₂ における多極子秩序—十六極子秩序の可能性—

PrFe₄P₁₂ の低磁場秩序相は様々な傍証から Γ_{23} 型の反強四極子秩序であるとの見方が強く, 多くの実験がこのシナリオに基づいて解釈されていた²⁶。しかしながら NMR の結果を注意深く眺め

²⁴表 1 から明らかなように, [110] 磁場に垂直な [$\bar{1}\bar{1}0$] 成分が存在する可能性は否定しない。

²⁵この結論は結晶及び磁気多極子の対称性, NMR の一般的議論のみから導かれ, 秩序変数等に関する仮定を一切含んでいないことに注意。

²⁶筆者も例外ではない。

磁場方向	対称性	磁気多極子	電気多極子
zero field	$T_h(\Gamma_1^+)$	—	H^0
	$T_h(\Gamma_{23}^+)$	—	O_2^0, O_2^2, H_u, H_v
	$T_h(\Gamma_4^+)$	—	$O_{xy}, O_{yz}, O_{zx}, H_x, H_y, H_z$
	$T_h(\Gamma_1^-)$	T_{xyz}	—
	$T_h(\Gamma_4^-)$	$J_x, J_y, J_z, T_x, T_y, T_z$	—
[001]	$C_{2v}(\Gamma_1)$	J_z, T_z	$O_2^0, O_2^2, H^0, H_u, H_v$
	$C_{2v}(\Gamma_2)$	—	O_{xy}, H_z
	$C_{2v}(\Gamma_3)$	J_x, T_x	O_{zx}, H_y
	$C_{2v}(\Gamma_4)$	J_y, T_y	O_{yz}, H_x
[111]	$C_3(\Gamma_1)$	J_c, T_c, T_{xyz}	O_c, H^0, H_c
	$C_3(\Gamma_{23})$	$(J_a, J_b), (T_a, T_b)$	$(O_2^0, O_2^2), (O_a, O_b), (H_u, H_v), (H_a, H_b)$
[110]	$C_{1h}(\Gamma_1)$	$J_x, J_y, T_{xyz}, T_x, T_y$	$O_2^0, O_2^2, O_{xy}, H^0, H_u, H_v, H_z$
	$C_{1h}(\Gamma_2)$	J_z, T_z	O_{yz}, O_{zx}, H_x, H_y

表 2: T_h 結晶場中における多極子の対称性の分類。ゼロ磁場における対称性の添字 $+, -$ は時間反転に対する偶奇を表す。記号の定義は文献 [8] 等を参照。

てみると、この解釈が正しくないということがはっきりしてきた。以下その理由を述べよう。

表 2 に T_h 結晶場中の多極子の対称性の分類を示す。これも何だか難しそうな表だが、使うだけならそれほど難しくはない。要は対称性の異なる多極子同志は共存が許されないということなので、例えばゼロ磁場では磁気多極子秩序と電気多極子秩序の共存状態は時間反転対称性が異なるために起こり得ない。また、 Γ_{23} 型の四極子秩序 (秩序変数は O_2^0, O_2^2) がゼロ磁場下で起きているのであれば、 $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ のときに誘起される磁気双極子は (磁場中で対称性変化を伴う相転移がない限り) \mathbf{H}_0 に平行な J_z であり、垂直成分 J_x, J_y は誘起されない。また、同じ対称性を持つ磁気八極子 T_z や電気十六極子 H^0 が誘起される可能性がある。

まずは Γ_{23} 型の反強四極子秩序の可能性について検討してみよう。実験ではっきりしているのは、

- $\mathbf{H}_0 \parallel [001], [110]$ のとき、磁場に平行な反強磁気双極子が誘起される (中性子回折実験 [9, 10, 11])
- NMR スペクトルの分裂パターンは、磁場に平行な誘起反強磁気多極子を支持する

の 2 点である。これらの点が Γ_{23} 型反強四極子秩序で矛盾なく説明できるかを表 2 に基づいて考えればよい。ゼロ磁場下の秩序変数が (O_2^0, O_2^2) であるならば、 $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ のときに誘起される磁気多極子は磁場に平行な J_z, T_z であり、これは実験結果と矛盾しない。 $\mathbf{H}_0 \parallel [110]$ のときには J_x, J_y, T_x, T_y が誘起され垂直成分 $J_x - J_y$ ($[1\bar{1}0]$ 成分) を持つ可能性があるが、この場合には NMR には余分の分裂は生じない (表 1 を参照)、中性子回折実験で観測されている反強磁気双極子 $J_x + J_y$ ($[110]$ 成分) の存在とも矛盾しない。ところが $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ のときには垂直成分 $(J_a, J_b), (T_a, T_b)$ ($[\bar{1}\bar{1}2], [1\bar{1}0]$ 成分) が誘起され、表 1 から NMR スペクトルは 12 本の共鳴線に分裂するはずであるが、実際には 4 本しか観測されていない。したがって Γ_{23} 型四極子秩序では実験結果を矛盾なく説明するこ

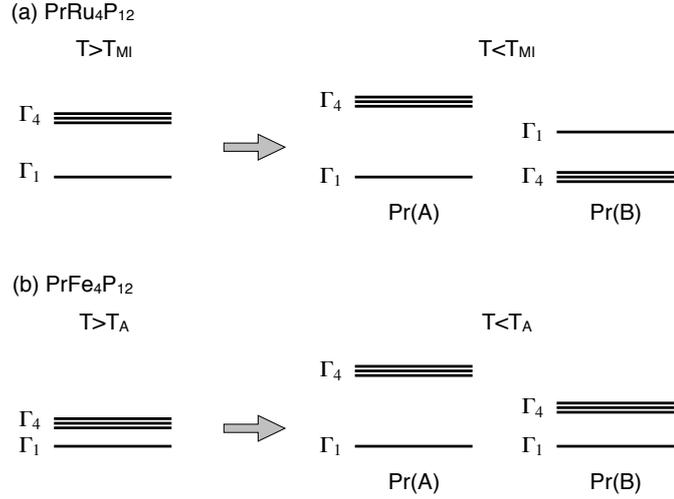


図 10: 相転移による Pr 原子の結晶場準位の変化の模式図。(a) $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の金属絶縁体転移, (b) $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の非磁性秩序転移。

とができず, ゼロ磁場下の秩序変数は (O_2^0, O_2^2) ではないと結論できる。また, (O_{xy}, O_{yz}, O_{zx}) を秩序変数とする Γ_4 型四極子秩序はもともと $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ のときに観測されている平行成分 J_z の存在を説明できないので, $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の低磁場秩序相は反強四極子秩序相ではないと結論できる。

低磁場秩序相が非磁性であることは中性子回折や NMR, 比熱 [12] 等の実験ではっきりしている。多極子秩序であるならば次に次数の低い候補は電気十六極子秩序である。では, 上記の実験事実を矛盾なく説明できる十六極子秩序変数は果たして存在するのだろうか? 磁場に平行な磁気多極子を誘起するような電気十六極子を表 2 から探すと, Γ_1 対称性を持つ H^0 だけがこの要請を満たすことが分かる。したがって低磁場秩序相が多極子秩序相であるとするならば, 最低次の候補は電気十六極子 H^0 を秩序変数とする Γ_1 型の反強十六極子秩序である。

十六極子 H^0 は実は

$$H^0 \sim O_4^0 + 5O_4^4 \sim J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 \quad (21)$$

のように立方対称の結晶場演算子の 4 次項と同じ形を持っているので, その反強的秩序によって結晶場準位の変調を生じる。 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ では金属絶縁体転移温度 $T_{\text{MI}} = 62 \text{ K}$ 以下で図 10(a) のように結晶場準位の反転が二つの副格子間で起こっており [13], 反強十六極子秩序であるとの提案がある [14]。 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の基底状態は非磁性であるので, 結晶場基底状態が $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ と同様に Γ_1 - Γ_4 擬四重項であるならば, 図 10(b) のように第一励起状態である Γ_4 とのエネルギーギャップが二つの副格子間で異なるという程度の変調であろう。ただし現状では $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の結晶場状態は明らかになっておらず, 図 10(b) は一つの可能性に過ぎない。確実に言えることは, $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の低磁場秩序相は二副格子を持つ反強的非磁性秩序相であるが, 3 回対称性は保持されている, という事である。図 7 に示した共鳴線の分裂幅の特異な磁場依存性からみても単純な構造相転移とは考え

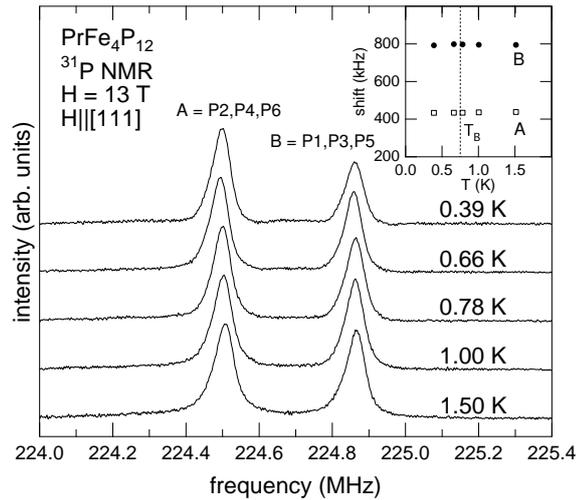


図 11: $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の高磁場秩序転移点 T_B 近傍における ^{31}P 核 NMR スペクトルの温度変化。内挿図は共鳴周波数の温度依存性。

にくく、秩序変数が単調ではない磁場依存性を持つなど、多極子が重要な役割を果たしていることも確実であろう。NMR も含めて実験としてはかなりデータが出揃った段階に来ているので、今後の理論的発展に期待したい。

5 その他の話題 — [111] 磁場下における高磁場秩序相 —

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ についての悩ましい問題の一つは、[111] 磁場下でのみ観測される高磁場秩序相の存在であろう [15]。比熱に異常を伴うことから何らかの秩序転移であることは間違いないのだが、秩序相の素性がほとんど分かっていない。本節では、NMR でみた高磁場秩序相の性質について簡単に紹介する。

最初に断っておくと、高磁場秩序相が $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ 近傍のみにしか存在しないため、低磁場秩序相で行ったような、磁場の方向・強さを様々に変えて NMR スペクトルの変化・分裂の様子を詳細に測定し、対称性を基に秩序変数を絞り込んでいくという手法が残念ながら使えない。様々な実験の結果を積み重ねていって、合わせ技で解決するしかないであろう²⁷。

兎も角実験結果を眺めてみよう。図 11 は 13 T の磁場を [111] 軸に平行にかけたときの ^{31}P 核 NMR スペクトルの温度変化である。この磁場での転移温度 T_B は約 0.7 K であるが、P1,P3,P5 サイトに対応する高周波側の共鳴線の強度が若干減少するものの、共鳴線形の大きな変化はなく、内挿図に示すように共鳴周波数にも何ら変化が見られない²⁸。共鳴線の分裂や線幅の顕著な増大がないということは、静的な反強磁気多極子はないか非常に小さいことを意味している。

²⁷ f 電子軌道の電荷分布を見ることのできる共鳴 X 線散乱ならしや、と思わないでもないが、秩序変数を unique に決定するのは難しいように思える。

²⁸ 13 T における磁化の温度依存性 [15] には転移温度に異常が確認できるが、変化率は 1% 以下である。この異常による共鳴周波数の変化はおおよそ 3 kHz と見積もられるが、これは線幅 (~ 50 kHz) の 10 分の 1 以下であり検出は難しい。

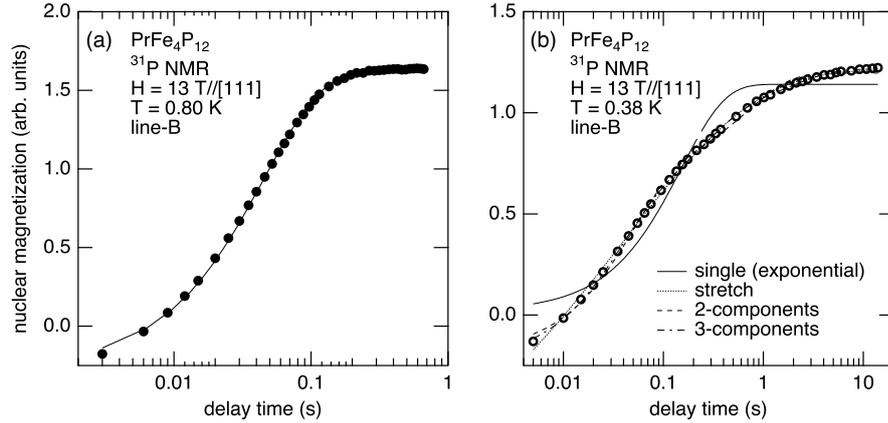


図 12: [111] 磁場下における ^{31}P 核の核磁化回復曲線。(a) 無秩序相, (b) 高磁場秩序相。実線は式 (22) に基づく解析結果。(b) の点線は式 (23), 破線・一点鎖線はそれぞれ式 (24) で 2 成分, 3 成分を仮定した解析結果。

反強的でなければ強制的秩序かというところ、どうもそうでもないらしい。図 12 は ^{31}P 核の核磁化の熱平衡値への回復曲線 (recovery curve) であり、これを解析することで核スピン格子緩和時間 T_1 が求められる。核スピン I が $1/2$ のときには磁場下で二準位系になるので、熱平衡状態への回復過程は通常単一の時定数 T_1 を持つ指数関数的変化となる。つまり、時刻 t における核磁化を $M(t)$ 、熱平衡時の核磁化を $M(\infty)$ として、

$$M(t) = M(\infty) [1 - p \exp(-t/T_1)] \quad (22)$$

のような時間依存性を持つ。ここで p は時刻 0 のときの核磁化 $M(0)$ を表すパラメータである。図 13(a) は無秩序相の回復曲線であり、実線で示したように、式 (22) でよく再現できる。ところが秩序相では図 13(b) のように熱平衡への回復は単一の時定数では記述できなくなる (実線)。このことは秩序相における核磁気緩和過程が複数存在する、あるいは緩和過程が空間的に不均一である (T_1 が場所によって異なる) ことを示している。強制的秩序は空間的に一様な秩序状態であり、この事実を説明できない。

こうなってくると T_1 を式 (22) にしたがって精度よく求めることは困難になり、現象論的な解析で大まかな傾向を追跡するという次善の策をとらざるを得ない²⁹。しばしば行われる解析は、1) T_1 の不均一性を現象論的なパラメータで採り入れる、2) 時定数の異なる複数の緩和過程を導入する、等である。1) では次のような時間依存性を仮定する。

$$M(t) = M(\infty) [1 - p \exp\{-(t/T_1)^\lambda\}] \quad (23)$$

式 (23) は“引き伸ばされた”指数関数 (stretched exponential function) と呼ばれ、パラメータ λ

²⁹NMR の論文を読んでいてこのような解析に遭遇したら、その後の絶対値の議論は怪しいと考えた方がよい。増えるとか減るとか、極大・極小を作るなどの定性的な振舞いに関しては、大間違いすることはないようではあるが。(良心的な著者ならその後の議論や結論は留保付きになっているはずである。そうでないこともよくあるので気を付けた方がよい。)

が T_1 の不均一性を表す。2) では

$$M(t) = M(\infty) \sum_j [1 - p_j \exp(-t/T_{1j})] \quad (24)$$

のように、時定数 T_{1j} を持つ複数の指数関数の和で回復曲線を記述する。図 13(b) には式 (23),(24) による解析結果も示してあり、パラメータが多い分、式 (22) よりもよく回復曲線を再現する。複数成分を仮定した解析では 2 成分 (破線) よりも 3 成分 (一点鎖線) の方がよりよく、また、3 成分解析は不均一性を仮定した解析 (点線) とほぼ同等である。この結果から式 (23),(24) の何れに基づく解析が適切であるかを判断するのは難しい。

複数成分解析の結果を信じ 3 成分 (3 種類の T_1) が生じる原因を考えてみると、最も単純には、[111] 磁場下では等価であるはずの P1,P3,P5 (あるいは P2,P4,P6) サイトが厳密には非等価になっている、つまり 3 回対称性が消失しており、 T_1 がそれぞれのサイトで異なっているということである。これは何となく有望であるように聞こえるが、静的な超微細磁場の差が NMR スペクトルに現れないほど小さいにも関わらず、 T_1 が桁違い ($T_{1a} : T_{1b} : T_{1c} \sim 1 : 10 : 100$) に異なっており、両立するのは容易ではないように思える。

一方、秩序相で T_1 に不均一性が生じるというシナリオに対しては、秩序変数が長距離で変調するような非整合秩序構造であれば説明は可能であるかもしれない。ただしこの場合にも NMR スペクトルに変化が表れるか否かを、何らかの秩序構造を仮定して検証する必要がある。

どうも歯切れが悪いが、本節の結論として言えることは、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の高磁場秩序相では、秩序化に伴う異常はダイナミクスに明瞭に現れるものの、静的な反強磁気多極子は一次的であるにせよ二次的に誘起されるにせよ非常に小さいということくらいである。本質を捉えた現象である (またはそう期待したい) とは思われるが、秩序変数や秩序構造について議論するには NMR だけでは情報不足であることは確かである。

6 おわりに

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ における ^{31}P 核の NMR を例に、多極子秩序の研究に NMR をどう利用するのかに重点を置いて説明した。段々と細かい話になってしまったが、どんな多極子が誘起されているか実験で確かめて、その対称性を基に秩序変数を絞っていく、というのが話の骨子である。後は物質が変われば見え方が変わる、というだけのことである。最後に初学者向きに、NMR では何を見ていて、どんなこと分かるかを簡単にまとめておこう。

- NMR では、電子が原子サイトに作る局所的な磁場 (**超微細磁場**) を通じて、電子の状態を見ている。
- 超微細磁場の熱平均値は NMR 共鳴線の**シフト**を与え、揺らぎは**核磁気緩和現象**を引き起こす。

- 超微細磁場の起源は電子の持つ**磁気多極子**であり，その種類・大きさ・方向に関する情報は，共鳴線のシフトや分裂の様子を詳細に観察することによって得られる。
- 核磁気緩和の測定により，電子系の低エネルギー励起に関する情報が得られる。

これまでNMRを何となく敬遠していた人は，少なくとも以上の点を覚えておいて欲しい。今後論文を読んだり話を聞いたりするときの助けに(少しくらいは)なるかと思う。本稿を機にNMRの特色や「旨味」を理解して頂ければ幸いである。

参考文献

- [1] C. P. Slichter, “Principles of Magnetic Resonance” (Springer-Verlag 1990); A. Abragam, “Principles of Nuclear Magnetism” (Oxford Univ. Press 1961) . 和書にも入門書・解説書が多数あるが，電子系への利用に詳しいのは，益田義賀「核磁気共鳴の基礎」(丸善)，朝山邦輔「遍歴電子系における核磁気共鳴」(裳華房)等。「重い電子系の物理」(上田和夫，大貫惇睦著，裳華房)にも簡単な説明がある。
- [2] O. Sakai, R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 3005.
- [3] O. Sakai, R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1364.
- [4] O. Sakai, R. Shiina and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1534.
- [5] R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1741.
- [6] R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba and P. Thalmeier, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 941.
- [7] M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 728.
- [8] R. Shiina, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2257.
- [9] L. Hao, K. Iwasa, N. Nakajima, D. Kawana, K. Kuwahara, M. Kohgi, H. Sugawara, T. D. Matsuda, Y. Aoki and H. Sato, Acta Phys. Polonica B **34** (2003) 1113.
- [10] L. Hao, K. Iwasa, K. Kuwahara, M. Kohgi, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, T. D. Matsuda, J.-M. Mignot, A. Gukasov and M. Nishi, Physica B **359-361** (2005) 871.
- [11] K. Iwasa, 私信.
- [12] Y. Aoki, T. Namiki, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara and H. Sato, Phys. Rev. B **65** (2002) 064446.
- [13] K. Iwasa, L Hao, K. Kuwahara, M. Kohgi, S. R. Saha, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, T. Tayama and T. Sakakibara, Phys. Rev. B **72** (2005) 024414.

- [14] T. Takimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 034714.
- [15] T. Tayama, J. Custers, H. Sato, T. Sakakibara, H. Sugawara and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3258.