◆ NMR と International Table：信号の本数と Hyperfine Tensor ◆

NMR 測定において、どの核種が見やすいのかという情報も大事だが、単結晶測定を行う場合は磁場方向に対する NMR スペクトルの本数を理解することも大事である。結晶構造と International Table を用いてどのようにして同一サイトの核種の信号が分裂するのかを確かめる。基本的に私が実験を行ったものを中心に具体例で考えよう。

cubic の場合

cubic の代表例として充填スクッテルダイト化合物 $LaRu_4P_{12}$ を考えよう。$LaRu_4P_{12}$ では ^{31}P-NMR を行う。充填スクッテルダイト構造は空間群 $Im\bar{3}$ に属し、La、Ru、P の Wyckoff letter は $2a$、$8c$、$24g$ である。P 核に注目すると、Site symmetry は $m..$ であるので、bc 面 mirror があることを示している。（もちろん、3 回回転軸で移り変わるところは ca 面、ab 面 mirror となる。）今、bc 面に mirror を持つサイトを考えると、4 つの P 核が当てはまる。このうちの 1 つに注目して、その P 核が感じる Hyperfine Tensor を考えると、

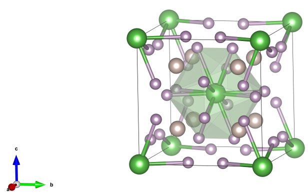

図 1　$LaRu_4P_{12}$ の結晶構造

$$A_{\rm hf} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix}$$

であり、mirror 操作のオペレーターを加えると、

$$\tilde{A}_{\rm hf} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & -A_{12} & -A_{13} \\ -A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ -A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix}$$

となる。この $\tilde{A}$ と A が同じであることから、結局非対角項は bc 成分のみが残る。つまり、

$$A^1_{\rm hf} = \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & A_{23} \\ 0 & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix}$$

が得られる。4 つのうち、2 つ同士が inversion で結ばれるので、結局 bc 面 mirror をもつ P 核で独立なもう一つは、ca 面 mirror によって移るので、

$$A^2_{\rm hf} = \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & -A_{23} \\ 0 & -A_{23} & A_{33} \end{pmatrix}$$

となる。残りの独立な 4 つは、[111] 方向の 3 回回転軸によって移り変わる。つまり、

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

によって移り変わる。

$$A^3_{\rm hf}, A^4_{\rm hf} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & \pm A_{23} \\ 0 & \pm A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{22} & \pm A_{23} & 0 \\ \pm A_{23} & A_{33} & 0 \\ 0 & 0 & A_{11} \end{pmatrix}$$

まったく同様にして、

$$A_{\rm hf}^5, A_{\rm hf}^6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & \pm A_{23} \\ 0 & \pm A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{33} & 0 & \pm A_{23} \\ 0 & A_{11} & 0 \\ \pm A_{23} & 0 & A_{22} \end{pmatrix}$$

となり、すべての Hyperfine Tensor が得られる。ある程度の磁場下では電子のモーメントは磁場方向を向いていると考えていいので、K-χ plot における超微細結合定数との関係は、

$$\frac{K}{\chi} N \mu_{\rm B} = \frac{\vec{H}_0 A_{\rm hf} \vec{H}_0}{H_0^2} \equiv a_{\rm hf}$$

であることを考えて、スペクトルの分裂数とナイトシフトと超微細結合定数の関係を考えることが出来る。

まず、$H_0 \parallel [100]$ であることを考える。$\frac{\vec{H}_0 A_{\rm hf} \vec{H}_0}{H_0^2}$ を考えると、3 種類の超微細結合定数 A_{11}、A_{22}、A_{33} が得られる。同様にして、$H_0 \parallel [110]$ の場合、4 種類の超微細結合定数が $(A_{11}+A_{22})/2$、$(A_{11}+A_{33})/2$、$(A_{22}+A_{33}+2A_{23})/2$、$(A_{22}+A_{33}-2A_{23})/2$ が得られる。最後に $H_0 \parallel [111]$ の場合、2 種類の超微細結合定数 $(A_{11}+A_{22}+A_{33}+2A_{23})/3$、$(A_{11}+A_{22}+A_{33}-2A_{23})/3$ が得られる。このようにして磁場方向によるスペクトルの分裂数を考えることが出来る。