

Title	ウランブニクタイトのNMR(III. U化合物系, 価数揺動状態の総合的研究, 科研費研究会報告)
Author(s)	新妻, 規夫; 高木, 滋; 鈴木, 孝; 糟谷, 忠雄
Citation	物性研究 (1984), 42(6): 27-29
Issue Date	1984-09-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/91433">http://hdl.handle.net/2433/91433</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## ウランプニクタイトのNMR

東北大理, 新妻規夫, 高木 滋, 鈴木 孝, 糟谷忠雄

局在電子的性質を示す4f電子系と, 過渡電子的性質を示す3d電子系とを interpolate するものとして, アクチナイド化合物 (特にU化合物及びNp化合物) の磁性研究が, 近年急速に盛んになりつつある。我々はU化合物のうち, まずウランプニクタイトを取りあげ, 特に常磁性状態での動的磁性を明らかにすることによりこれらの物質の磁性を解明すべく, 現在NMRによる研究を行なっている。今回は, ①局在モデルからのアプローチが妥当と考えられる non-collinear な強磁性体  $U_3P_4$  の秩序状態での  $^{31}P$  核のNMRスペクトル及び常磁性状態での  $^{31}P$  核の  $T_1$  の温度変化, 並びに②反強磁性体  $UP_2$  の常磁性状態での  $^{31}P$  核の  $T_1$  の温度変化について報告する。

$U_3P_4$  及びこれと類似した性質を示す  $U_3As_4$  については既に竹ヶ原らによる優れた解説<sup>1)</sup>があるので, ここでは結晶構造及び磁気的性質の特徴を簡単に紹介する。

結晶構造は極めて複雑な  $Th_3P_4$  型 (cubic) で, Uの site はすべて同一の local symmetry ( $S_4$  対称性) をもつものの, その主軸は3つある [100] のいずれかと site によって相異なる。この複雑な結晶構造を反映して磁気構造も複雑であり, 結晶全体としては [111] 方向を容易軸とする極めて大きな磁気異方性を示すにもかかわらず, 中性子回折等の結果によれば, 各U site のモーメントは [111] 方向から各々の局所対称軸方向に cant した non-collinear 構造となっている。更に注目すべきは [111] 方向の高磁場帯磁率が極めて小さいことであり, これは前述した [111] 方向の大きな磁気異方性と相まって, 上記の cant 構造が極めて安定な configuration になっていることを示唆している。

実際竹ヶ原らは, CeSb, CeBi で成功を治めた p-f 混成モデルに基づき, 適当な大きさの d-f exchange を導入すれば, 上記諸性質 並びに  $U_3As_4$  で [100] 方向に磁場を加えたときに観測される spin orientational transition を説明できることを示している。<sup>2)</sup> しかし計算より予想されるスピン構造は, 中性子回折の結果と傾向は一致しているもののより複雑なものとなっている。

そこで, 秩序状態でのスピン構造について新たな知見を得る目的で,  $^{31}P$  核のNMRスペクトルの測定を行なった。Pの site はすべて同一の local symmetry をもつものの, その対称軸は3回軸であり, しかも4つある [111] のいずれかと site によって相異なる。こうした条件のもとでは, 従来提唱されていたスピン構造は, 一般的に強度比 1:3 の非対称な  $^{31}P$  核NMRスペクトルを与えるものと期待されるが, 観測されたスペクトルは

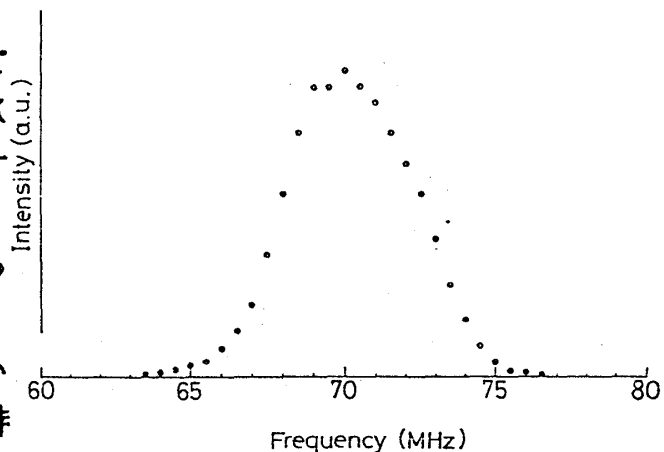
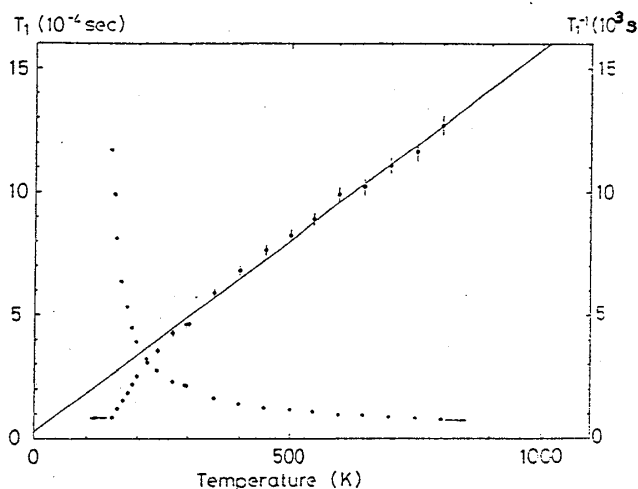


図1 4.2 K, 零磁場における  $U_3P_4$  中の  $^{31}P$  核 NMR スペクトル。

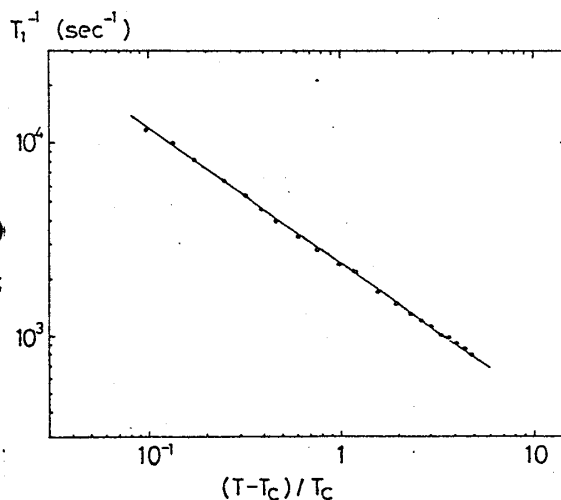
1図に示すように対称的なものである。(偶々、 $^{31}\text{P}$ 核の hyperfine interaction に異方性がなかったとすれば、対称的なスペクトルは得られようが、観測された線幅は説明することができない。) 残念ながらオ1図のスペクトルよりスピン構造を deduce することはできないが、観測されたスペクトルが従来提唱されていたスピン構造と相容れないものであることは、まず間違いないと考えられる。

次に、常磁性状態での動的磁性を明らかにする目的で行なった  $^{31}\text{P}$ 核の核スピン・格子緩和時間  $T_1$  の温度変化の実験結果について紹介する。オ2図は  $T_1$  及び  $T_1^{-1}$  の温度変化を示したものである。 $T_1$  は transferred hyperfine interaction により U の 5f スピンのゆらぎによって決まっているものと考えられ、 $T_1^{-1} = (2/3) \times \gamma_N^2 A_{hf}^2 J(J+1) \tau_f^{-1}$  により、U の 5f スピンの fluctuation frequency  $\tau_f^{-1}$  と関係づけられる。いま、 $\tau_f^{-1}$  が伝導電子による散乱によるものとする、ごく単純なモデルでは、 $\tau_f^{-1} = (4\pi/\hbar) [g^p(E_F)]^2 k_B T$  と評価される。以上2式より  $T_1 \propto T^{-1}$  となることが期待されるが、これは実際に観測された室温以上での  $T_1$  の温度依存性とよく一致しており、オ2図より  $|g^p(E_F)| = 0.34$  と求まる。



オ2図  $\text{U}_3\text{P}_4$  中の  $^{31}\text{P}$ 核の  $T_1^{-1}$  及び  $T_1$  の温度変化。

一方、室温以下では温度の低下と共に  $T_1^{-1}$  が著しく増加し  $T_C$  に向かって発散するかのような振舞を示している。実際オ3図に示す plot より、この発散は  $T_C$  以上かなりの高温迄、 $T_1^{-1} \propto (T - T_C)^{-0.68}$  (但し、 $T_C = 138\text{ K}$ ) という単一の exponent により記述できることがわかる。このような  $T_1$  の温度変化は極めて特異なものであり、先にも述べたように cant 構造が非常に安定な configuration であることを考えれば、定性的には short range の cant 構造が  $T_C$  以上かなりの高温から発達してくることを示唆しているものとも考えられる。中性子散乱により  $T_C$  以上での spin dynamics を調べることは、今後の大きな実験的課題の1つであろう。



オ3図  $\text{U}_3\text{P}_4$  中の  $^{31}\text{P}$ 核の  $T_1^{-1}$  の温度変化。(但し、 $T_C = 138\text{ K}$ )

なお、このような short range order の発達に対応すると見られる振舞は、 $T_C$  近傍における電気抵抗、並びに最近の  $T_C$  近傍迄の初期帯磁率の測定にも、また我々の  $^{31}\text{P}$ 核の Knight shift の測定にも見られることを付言しておく。

最後に, preliminaryな結果ではあるが,  $T_N = 202$  Kの反強磁性体 $UP_2$  (結晶構造はtetragonalのanti- $Cu_2Sb$ 型, スピン構造は面内ferroで+-+というsequenceをとる) 中の $^{31}P$ 核の常磁性状態における $T_1$ の温度変化をFig. 4に示す.  $T_1^{-1}$ は $U_3P_4$ 同様の顕著な臨界発散様の温度変化を示している.

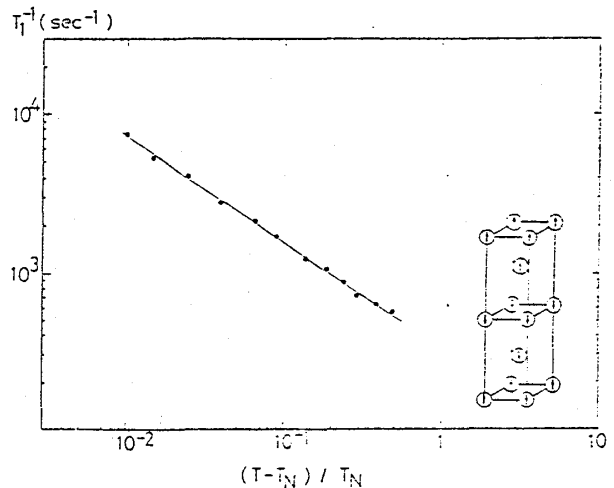


Fig. 4  $UP_2$ 中の $^{31}P$ 核の $T_1^{-1}$ の温度変化. (但し,  $T_N = 202$  K)

既に, W.J.L. Buyersらによる, UN ( $T_N = 55$  Kの反強磁性体) では $T_N$ 以上かなりの高温からスピンの空間相関が発達しているという中性子散乱による実験があるが,  $U_3P_4$ ,  $UP_2$ , 更に結晶構造がNaCl型と最もsimpleなUX系 ( $X = N, P, As, Sb$ ) を中心として, 常磁性状態での動的磁性を明らかにすることによりこれらの物質の磁性を解明し, アクチナイド化合物の磁性に対する理解を深めていきたい.

#### 文献

- 1) 竹ヶ原, 柳瀬, 稲谷; 56年度研究会報告書 page 150
- 2) T. Suzuki, S. Takagi, N. Niitsuma, K. Takegahara, T. Kasuya, A. Yanase, T. Sakakibara, M. Date, P.J. Markowski and Z. Henkie; in "High Field Magnetism" (North-Holland) page 183.