

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 30 年度

修士論文

$^{51}\text{V}$  – NMRで探るスカルミオン物質 $\text{GaV}_4\text{Se}_8$   
の局所磁性

2019年1月22日提出  
指導教員 瀧川 仁 教授

石川 美咲



## 目次

第1章	序論	2
1.1	研究背景	2
1.2	磁気スキルミオン	4
1.3	欠損スピネル系GaV <sub>4</sub> X <sub>8</sub>	5
1.3.1.	GaV <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	6
1.3.2.	GaV <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	10
1.4	本研究の目的	17
第2章	実験方法	18
第3章	核磁気共鳴	20
3.1	核磁気共鳴の原理	20
3.2	超微細相互作用と電気四重極相互作用	22
3.2.1	超微細相互作用	22
3.2.2	電気四重極相互作用	23
3.3	NMR スペクトルとシフト	26
3.4	測定手法	27
3.4.1	スピン・エコー法	27
3.4.2	スピン-格子緩和率 $1/T_1$	29
3.4.3	スピンエコー減衰率 $1/T_2$	31
3.4.4	増強因子 $\eta_1$ 、 $\eta_2$	31
3.4.5	実験装置	33
第4章	実験結果と考察	34
4-1	磁化の磁場依存性	34
4-2	磁化の温度依存性	38
4-3	51V-NMR スペクトルの角度依存性	39
4-4	シフト $K_z$ 、 $K_x$ の温度依存性と結合定数	44
4-5	NMR スペクトルの形状予想	47
4-6	NMR スペクトルの磁場依存性	51
第5章	まとめ	63
参考文献		
謝辞		

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

高度に情報化された現代社会において、コンピュータやスマートフォンなどの情報処理デバイスは、我々の生活において必要不可欠なものとなりつつある。また近年、インターネットを通じて、産業機械から家電製品まで含めた身の回りの全ての物を操作する Internet of Things の登場により、その需要はさらなる増大が見込まれる。こうした社会変動やそれに伴う技術革新を支えるために、情報の安定性・高い情報密度・より低い消費電力を併せ持つ高性能な磁気メモリの開発が求められている[1]。

高性能磁気デバイスの実現に向けて、近年盛んに研究が行われている素材の一つにマルチフェロイック物質が挙げられる。従来、電場によって電気分極が、磁場によって磁化がそれぞれ制御できるとされていた。しかし、マルチフェロイック物質では、図 1-1 に示すように電場によって磁化を、磁場によって分極の制御が可能である（電気磁気効果）。このような交差相関性は、電気磁気特性の制御に力を発揮する。中でも、最近、高密度・省電力という点で優れているとして注目を集めているのが、渦状磁気構造体“スキルミオン”である。スキルミオンの交差物性を利用した磁気デバイスの開拓は、“スキルミオニクス”と呼ばれる次世代の情報処理技術に新たな潮流を生み出す可能性を秘めており、精力的に研究が進められている。スキルミオニクス実現のためには、こうした応用を見据えたスキルミオンに関する工学的な研究だけでなく、その安定性や電気磁気特性といった基礎物性に着目した理学的な視点からの研究が求められている。

我々は、スキルミオンを理学的な視点から詳細を明らかにすることを目的として研究を行った。磁気スキルミオンはこれまでに  $\text{MnSi}$  や  $\text{FeGe}$ 、 $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  といった空間群  $P2_13$  の化合物で報告されてきた。ところが、これらの物質群では、スキルミオン格子相が磁気転移温度直下の狭い温度磁場領域に限られ、その特性を実験的に探ることが難しい状況にあった。最近、Fujima らにより  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  という物質において、磁気転移温度 17 K から 2 K まで、スキルミオン相が安定して存在することが報告された。その後、中性子回折実験や  $\mu\text{SR}$  実験から、これまで報告されてきた Bloch 型スキルミオンとは異なる Neel 型スキルミオンを形成することが明らかになり、注目を集めている。本研究では、報告された  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  を用いて NMR による初めての磁気構造に関する調査を行った。MPMS 測定と組み合わせることで明らかとなった、磁気スキルミオンの微視的性質を報告したい。



図 1-1 マルチフェロイック物質における電気磁気効果の概念図

## 1.2 磁気スキルミオン

磁気スキルミオン（以下、スキルミオン）は、s 電子スピンの構成された渦状ナノ構造体である。スキルミオンの電子スピンを矢印で表した模式図を図 1-2 (a), (b)に示す。スキルミオンを形成するスピンは、印加磁場に対して、外側では平行、内側では反平行であり、その中間のスピンは $360^\circ$ 連続的に回転する。スキルミオンの発現起源は、Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用[6][7]によるものが広く知られている。以下では、DM 相互作用によるスキルミオンの形成について簡単に説明する。

DM 相互作用は、空間反転対象性の破れた系において存在する、式(1-1)に示すような反対称な交換相互作用である。

$$\mathcal{H} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{s}_i \times \vec{s}_j) \quad (1-1)$$

$\vec{D}_{ij}$ は結晶の対称性によってその方向に制約が課されるベクトル量であり、 $\vec{s}_i$ はサイト*i*におけるスピンモーメントである。DM 相互作用はスピンモーメントの外積で表されることから、隣り合うスピンを互いに直行させる相互作用であることがわかる。DM 相互作用が存在する系に、隣接するスピンを平行な状態にさせる強磁性的な相互作用が存在する場合、隣接スピンは互いにある角度を成した状態が最安定となることがある。特に、 $\vec{D}_{ij}$ がサイトによらず一様な大きさを持っていれば、らせん磁性秩序が形成される。この状態に外部磁場を印加したとき、ゼーマンエネルギーの利得を稼ぐ磁気構造の一つとして、スキルミオンが周期的に配列したスキルミオン格子が形成される場合がある。スキルミオンは、互いに $120^\circ$ を成すような3つの磁気伝搬ベクトル $\vec{q}$ の足し合わせにより記述される（後述）。スピンのボンド方向に対して $\vec{D}$ が垂直方向を向く場合には、零磁場状態で、ベクトル $q$ に対してらせん面が平行な Cycloidal 型らせん磁気構造が形成される。その状態に磁場を印加すると Neel 型（図 1-2 (a)）スキルミオン格子が現れる。一方、 $\vec{D}$ が平行にある場合には、零磁場下で、ベクトル $\vec{q}$ に対してらせん面が垂直な Proper 型らせん磁性が許容される。その状態に磁場を印加すると Bloch 型（図 1-2 (b)）スキルミオン格子が形成される。これまで、 $F\bar{4}3m$ の空間群において、極性を持たない物質は Bloch 型スキルミオン格子、極性を持つ物質は Neel 型スキルミオン格子の生成が実験的に観測されている。

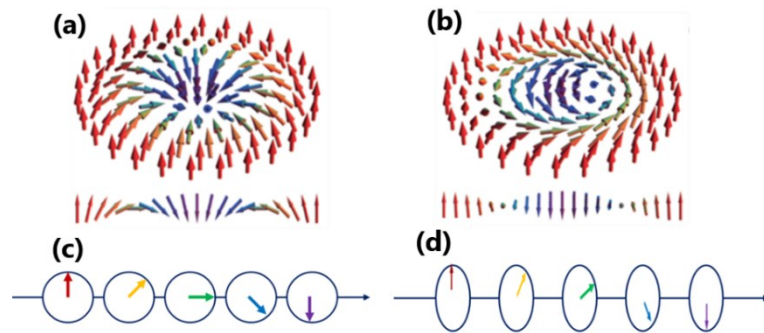


図 1-2 (a)Neel 型スキルミオン[5]、(b)Bloch 型スキルミオンの模式図[5]、(c)Cycloid 型らせん磁気構造ならびに、(d)Proper 型らせん磁気構造の模式図。

### 1.3 欠損スピネル系GaV<sub>4</sub>X<sub>8</sub>

本研究の対象物質であるGaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>は、欠損スピネル系GaV<sub>4</sub>X<sub>8</sub> ( $X = \text{S, Se}$ ) に属する (図 1-3(b)) [8][9][12]。この系では、通常のスピネル構造 (図 1-3(a)) におけるAサイトにA原子と空孔が1:1の比で存在する。その結果、全て等しい距離にあったB原子が、空孔サイトに近づき、ブリージングパイロクロア格子が形成される。また、この構造はクバン型の $(M_4X_4)^{n+}$ と正四面体型の $(AX_4)^{n-}$ によるNaCl型構造として取り扱うことができる。

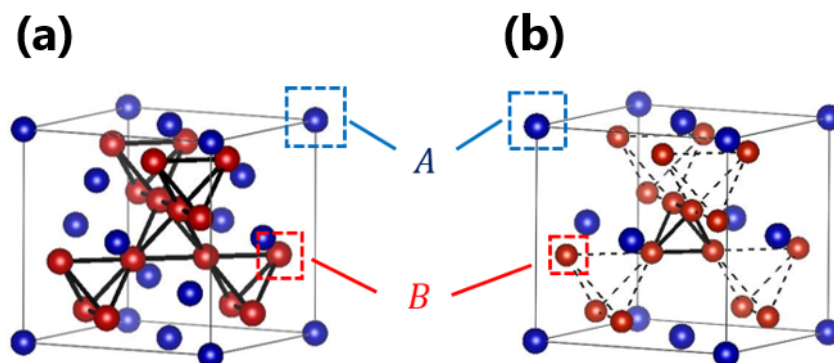


図 1-3 (a) スピネル系 $AM_2X_4$ と(b) 欠損スピネル系 $AM_4X_8$ 。

GaV<sub>4</sub>X<sub>8</sub>は対称性の低下のために、低温では[111]方向に歪み、空間群 $F\bar{4}3m$ から $R\bar{3}m$ へと構造転移する。各構造におけるGaV<sub>4</sub>X<sub>8</sub>の各イオンが占めるサイト位置と対称性について、表 1-1 にまとめた。

表 1-1  $AM_2X_4$ の各イオンが占めるサイト位置と対称性。  
上)  $F\bar{4}3m$ 相[10]、下)  $R\bar{3}m$ 相[11]

元素	多重度	Wyckoff 記号	サイト対称性	位置 $(x, y, z)$
A	4	a	$\bar{4}3m$	(0,0,0)
M	16	e	.3m	(x, x, x)
X	16	e	.3m	(x, x, x)

元素	多重度	Wyckoff 記号	サイト対称性	位置 $(x, y, z)$
A	1	a	3m	(x, x, x)
M1	1	a	3m	(x, x, x)
M2	3	b	.m	(x, y, x)
X11, X12	1	a	3m	(x, x, x)
Se21, Se22	3	b	.m	(x, y, x)

$R3m$ への構造転移に伴って、Vサイトはクラスタ内で1:3の割合で非等価な2種類のサイトに分かれる。

磁性はVイオンが担っており、 $(V_4X_4)^{n+}$ クラスタあたり、スピンモーメント $S = 1/2$ とされる。これは $V^{3.25+}$ 価の電子1.75個がクラスタあたり7個集まり、うち6個が対を作り、1個が不対電子として存在するためである。 $R3m$ 相では、隣接する $(V_4X_4)^{n+}$ クラスタ間に強磁性的な交換相互作用が働き、極性結晶構造に由来する一様なDM相互作用と競合することで、非共線的な磁気構造の発現が期待される。

以下では、まずGaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>単結晶における先行研究について紹介した後に、本研究の対象物質であるGaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>の先行研究についてまとめる。

### 1.3.1. GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>は $T_S = 44$  K 以下の温度で空間群 $R3m$ に属する絶縁体である。図 1-4 に、GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>におけるV<sub>4</sub>クラスタが形成する分子軌道内の電子状態の模式図を示す[13]。高温では立方晶であるために3重縮退した $t_2$ 軌道を占有していた電子は、構造転移に伴って $a_1$ 軌道に収まる。この電子は1クラスタあたり、 $S = 1/2$ のスピンを担う。

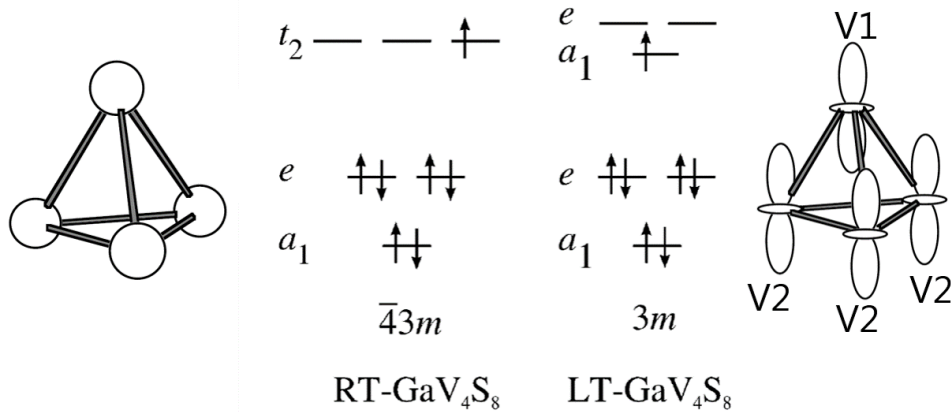


図 1-4 GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>の各構造における電子状態の模式図[13][14]。RT は Room Temperature、LT は Low Temperature を指す。

Nakamura らは $T_S = 44$  K の構造転移に伴う電子状態の変化を調べるために、GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>多結晶を用いた核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance 以下、NMR) 測定を行った。図 1-5 に、<sup>51</sup>Vの磁場掃引スペクトルを示す[14]。 $T_S$ 以上の温度領域 (60 K) において、シャープな1本の<sup>51</sup>Vスペクトルが観測された。本来観測されるべきであった四重極相互作用によるスペクトルの分裂は小さく、不均一幅に隠れてしまったものと考えられる。また、超微細結合定数が等方的であるため、粉末パターンは形成されず、単一ピークを有するシンプルな形状のスペクトルが得られた。一方、17 Kでは、<sup>51</sup>V – NMR スペクトル



は  $H \cong 5.5 \sim 7.5$  T と連続的に広がって観測された。これは、ステップとエッジを持つ典型的な粉末パターンであり、結合定数の異方性が示唆される。また、この温度領域では、V サイトは2つの非等価なサイトに分かれるため、2種類のスペクトルが観測されるはずであるが、実際に観測されたのは1種類の粉末パターン NMR スペクトルのみであった。これは、2種類のスペクトルは重なり、両 V サイトは同じ局所環境にあることを示唆している。このことは、 $a_1$  対称性を持つ分子軌道が図 1-4 に示すように、4つのV核 (V1 が1つ、V2 が3つ) 由来の  $z^2 - r^2$  軌道の線形結合として書き表されることと整合している。

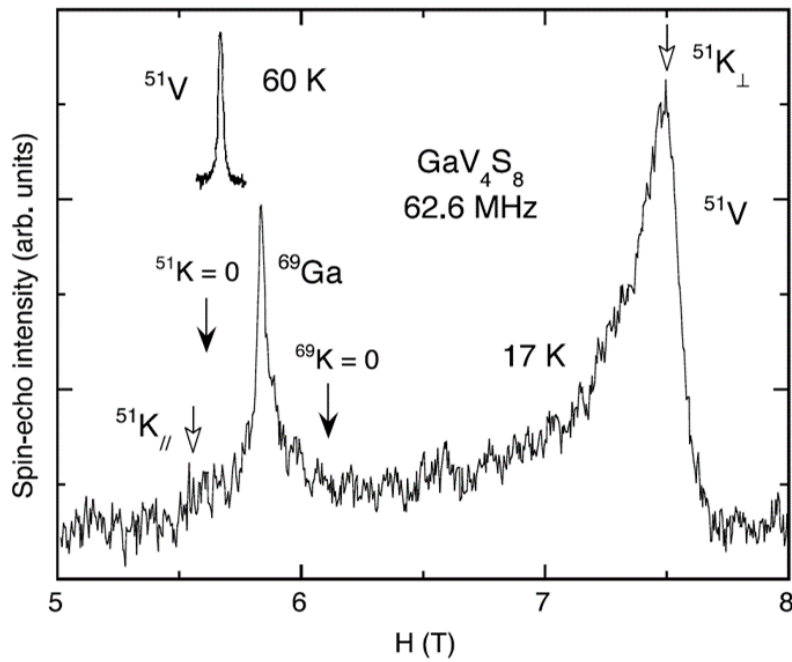


図 1-5 GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>の多結晶における60 K と17 K での磁場掃引スペクトル[14]。固定周波数は  $f = 62.6$  MHz である。 $^{51}K_{\perp}$ 、 $^{51}K_{\parallel}$ はそれぞれ磁場に対して垂直な V サイトと磁場に対して平行な V サイトを表す。

$T > T_S$ 、 $T < T_S$ における  $K - \chi$  プロットを図 1-6 に示す[14]。両温度領域で、シフト  $K$  は負であった。 $T > T_S$ において、超微細定数の等方成分  $A_{\text{iso}}$  は  $-11.4$  T/ $\mu_B$  であった。一方で、 $T < T_S$ では  $A_{\text{iso}} = -4.2$  T/ $\mu_B$  かつ異方成分  $A_{\text{aniso}} = 5.7$  T となり、等方成分がかなり小さくなる代わりに、大きな異方成分が現れた。ここで、 $A_{\text{iso}}$ 、 $A_{\text{aniso}}$  は  $K_{\perp}$ 、 $K_{\parallel}$  を用いて、

$$A_{\text{iso}} = \frac{(2K_{\parallel} - K_{\perp})}{3\chi} \quad (1-2)$$

$$A_{\text{iso}} = \frac{2(K_{\parallel} - K_{\perp})}{3\chi} \quad (1-3)$$

により評価される。これらの結果は、 $T_S$ でクラスタ内の電子状態が、図 1-4 に示したように大きく変化したことに起因する。

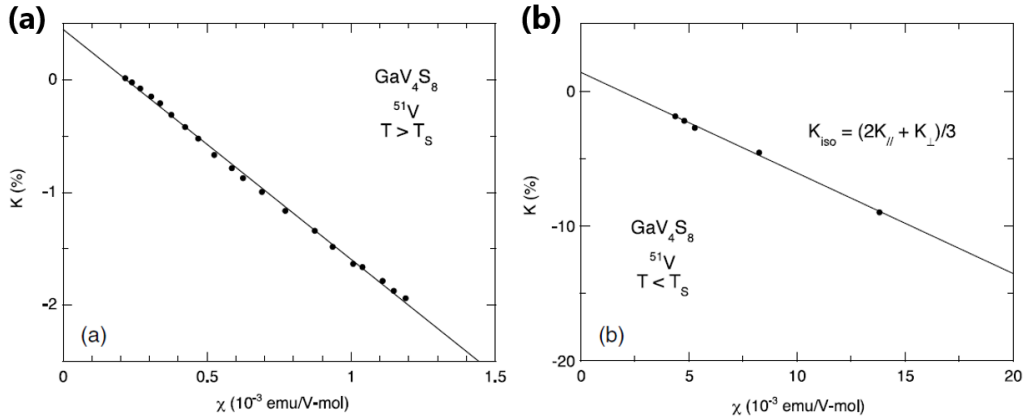


図 1-6 GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>の (a)  $T > T_S$  (b)  $T < T_S$ の温度領域における $K - \chi$ プロット[14]。

GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>は零磁場において、 $T_C = 12.7$  K で Cycloidal 型らせん秩序 (Cycloidal structure 以下、Cyc.) を形成し、さらに5 Kで強磁性 (Ferro Magnetic structure 以下、FM) へ転移する。磁気転移温度直下で磁場を印加すると、Neel 型スキルミオン格子構造 (Neel-type Skyrmion Lattice structure 以下、SkL.) 相を通り、FM 相へと磁気相転移することが報告されている[5]。図 1-7 に、 $T = 12$  K における磁化 $M$ 、比熱 $C$ の磁場依存性を示した[15]。GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>は0.023 T ほどでメタ磁性転移を示す。これは Cyc.から SkL.へと転移である。また、0.07 T ほどで磁化は再度折れ曲がり、FM 相へと移ったものと考えられる。ここで、磁化が0.07 T 以上でも伸び続けるように見えるのは、GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>がマルチドメインを形成し、1つのドメインではFM 相に達する一方で、残る3つのドメインではFM 相に至っていないためである。

図 1-8 に[111]、[110]、[100]の各方向に磁場を印加したときの磁場 $H$ -温度 $T$ 相図を示す[2]。[111]の磁気相図が複雑化するの、構造転移により形成された4つのドメインが原因である。すなわち、[111]の磁場印加では $R3m$ の三回軸に平行に磁場のかかる Domain①と、109°傾いて磁場が印加される Domain②～④が共存するため、前者と後者と異なる相境界が存在し、見かけ上複雑な相図を形成する。[110]の磁場印加も同様に、2種類のドメインが形成されるはずだが、一方のドメインはSkL.相を通らずにCyc.相から直接FM 相に到達するため、シンプルな相図を描くことができる。

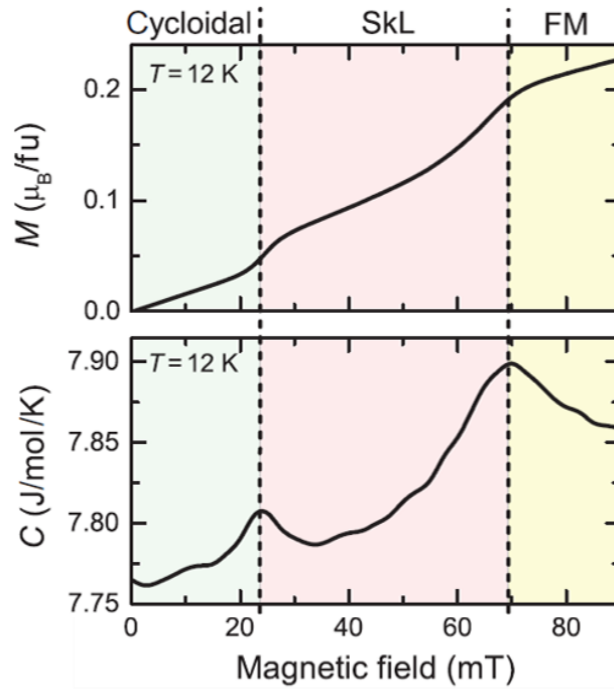


図 1-7  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  の  $T = 12 \text{ K}$  における、磁化  $M$ 、比熱  $C$  の磁場依存性[15]。磁場印加方向は  $[111]$  方向である。 $M$  がアノマリーを示す磁場値で比熱も同様にアノマリーを示す。

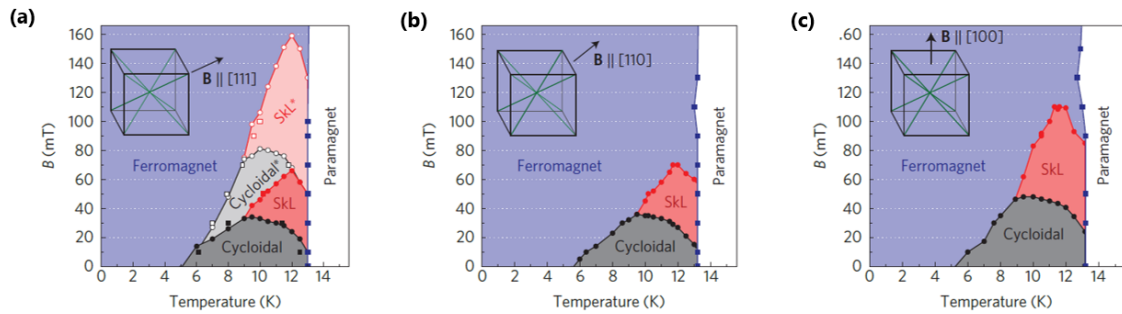


図 1-8  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  の各磁場印加方向における温度磁場相図[5]。縦軸に磁場、横軸に温度を表している。(a)は  $H \parallel [111]$  のときである。磁場が容易軸に平行にかからない他3ドメインが影響し、相図が複雑化している。(b)  $H \parallel [110]$  のとき。(c)  $H \parallel [100]$  のとき。

スキルミオン格子の形成を確かめるために観測された、小角中性子散乱 (Small Angle Neutron Scattering 以下、SANS) 像を図 1-9 に示す。 $H \parallel [111]$  の状況では、低磁場においてリングと6つのブラッグピークが観測された。低磁場領域では磁気伝搬ベクトル $\vec{q}$ の方向が定まらず、ブラッグピークが(111)面内に等方的に広がるためにリング状の回折像が観測された。リングは容易軸方向に磁場のかかっている Domain①の回折像であり、6つのブラッグピークは Domain②～④のリングの断面であると考えられる。磁場の増加に伴ってリングは消失し、SkL.を示唆する6つのブラッグピークのみが得られる。

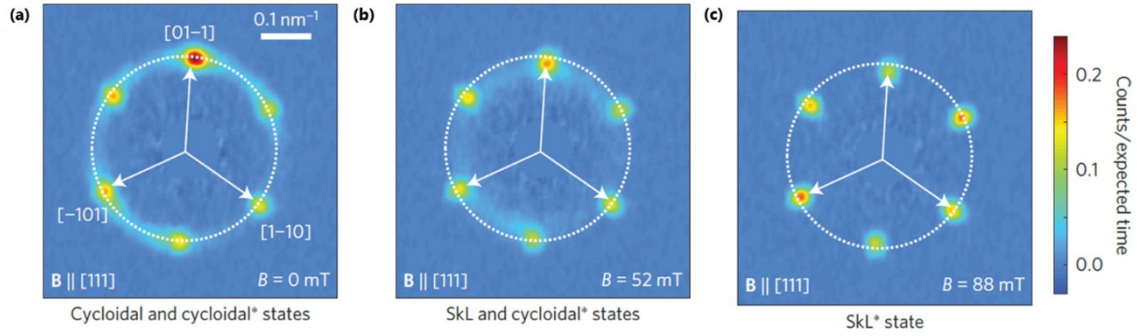


図 1-9 GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>の各磁気相における[111]面内の SANS 像[5]。cycloidal\*と SkL\*は結晶学的に非等価なその他のドメインの磁性相を表している。

GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>における SkL.相の特徴は、9～13 K の広い温度領域において安定的に存在することである。Proper 型らせんを基調とする他のキラル磁性体の場合と異なり、基底状態が Cycloidal 型らせん磁性秩序であることが SkL.相の安定性に影響していると考えられている[16]。

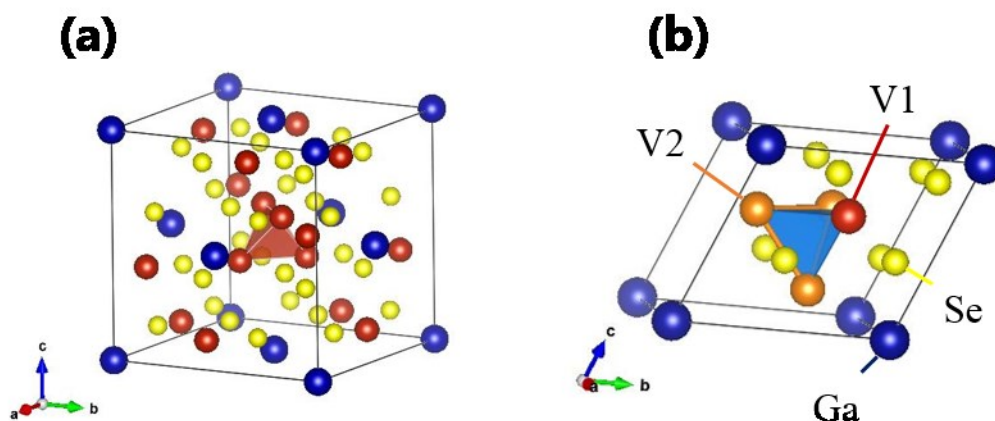
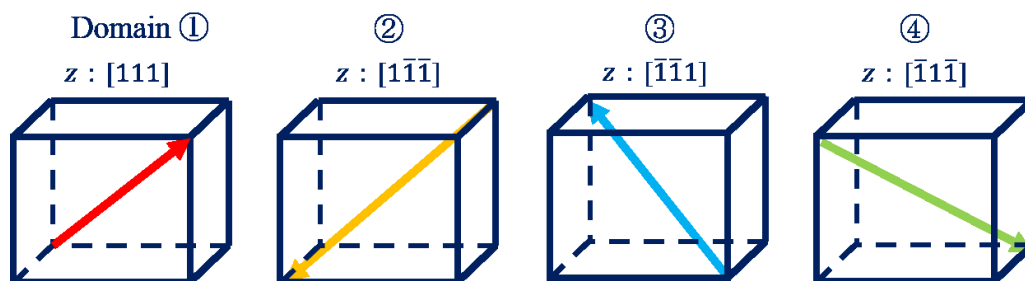
### 1.3.2. GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>は $T_S = 41$  K 以下の温度でアキラル極性空間群 $R3m$ に属する絶縁体であり、低温で Neel 型スキルミオン格子を形成することが Fujima らにより報告された[17]。

表 1-2 にGaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>単結晶、多結晶の結晶格子系および格子定数についてまとめた[18]。また、図 1-10 に各構造相における結晶構造を示した。本物質はGaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>と同様に構造転移で4つの<111>方向に格子が伸びる低温領域では4つのドメインが形成される (図 1-11)。この4方向は各ドメインの3回回転軸の方向と一致しており、この方向を各ドメインの主軸 $z$ と呼ぶ。

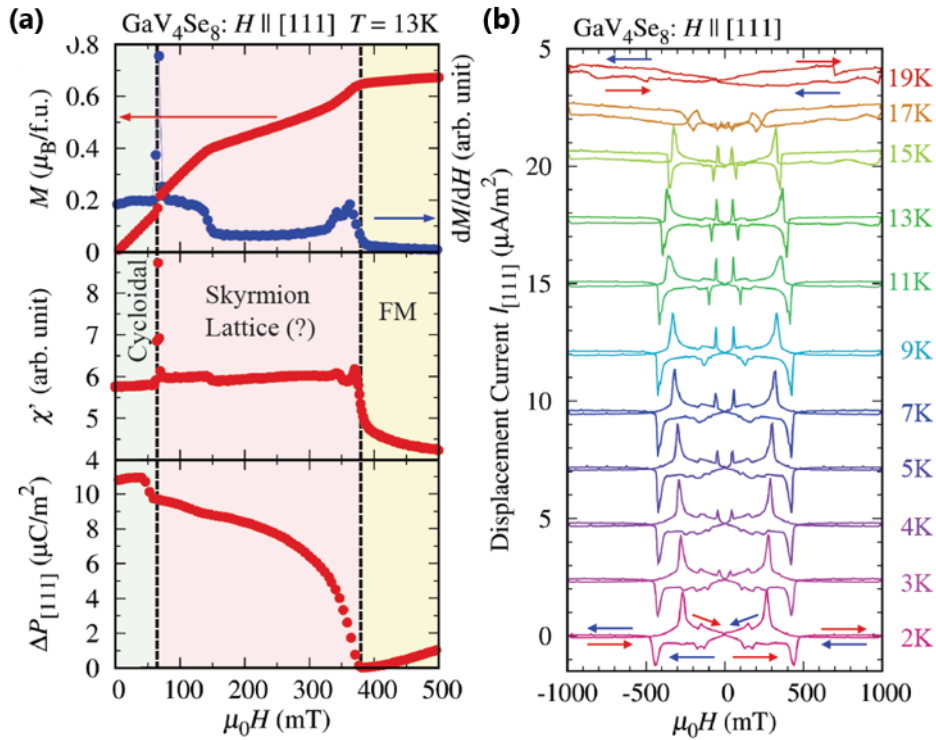
表 1-2 GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>単結晶、多結晶の結晶格子系および格子定数[18]

		空間群	格子定数
多結晶	300 K	$\bar{F}43m$	$a = 10.140 \text{ \AA}$
	10 K	$R3m$	$a = 7.184 \text{ \AA}, \alpha = 59.59^\circ$
単結晶	300 K	$\bar{F}43m$	$a = 10.159 \text{ \AA}$

図 1-10 GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>の(a)高温側と(b)低温側での結晶構造。VESTA を用いて作図した[19]。図 1-11 4つのドメインの3重回転軸 $z$ の方向

GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>は $T_C = 18 \text{ K}$  以下において、DM 相互作用と強磁性的な交換相互作用の競合により、Cyc.秩序を形成する。さらに、Cyc.相において磁場を印加すると、Neel 型 SkL. 相を通り、FM 相へと磁気転移することが報告された[17][20]。秩序相における磁気構造の変化について探るため、Fujima らは[111]方向の磁化 $M$ 、交流帯磁率の実部 $\chi'$ 、および電気分極の変化 $\Delta P_{[111]}$ を測定した[17]。 $T = 13 \text{ K}$ における測定結果を図 1-12(a)に示す。 $\mu_0 H = 70 \text{ mT}$ で磁化 $M$ はメタ磁性転移を示す。これは微分磁化 $dM/dH$ や $\chi'$ のピーク形成と対応し、Cyc.相から SkL.相への転移に起因する。磁化 $M$ は、150 mTで折れ曲がりを示し、370 mTで更なる折れ曲がりを示した後、飽和に至る。飽和磁化は $(V_4Se_8)^{5+}$ あ

たり $0.7 \mu_B$ 程度であり、クラスタあたり $S = 1/2$ を持つクラスタ描像とおおまかに一致する。この変化の様子は微分磁化 $dM/dH$ 、交流帯磁率の実部 $\chi'$ の変化として明瞭に検出されている。零磁場のらせん秩序相で有限の値をとった電気分極 $\Delta P_{[111]}$ は、SkL相まで有限の値をとるが、SkL相とFM相の境界でその値を失う。図 1-12(b)には、各温度における $H \parallel [111]$ 方での、 $[111]$ 方向の変位電流 $I_{[111]}$ の測定結果を示した。 $T_C$ 以下で $I_{[111]}$ はいくつかのピークを示す。これらピークは相境界に対応している。また、ピークは2 Kまで続いており、GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>はGaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>と異なり、スキルミオン相が2 Kまで安定して存在することが示された。



(a) 13 K における $[111]$ 方向の磁化 $M$ 、交流帯磁率の実部 $\chi'$ 、および電気分極の変化  
図 1-12  $\Delta P_{[111]}$ の磁場依存性。縦点線は目安である。(b) 各温度における $[111]$ 方向に磁場掃引した際の $[111]$ 方向の変位電流。磁場掃引速度は8 mT/s である[17]。

図 1-13(a)には、Bordács らにより観測された、 $T = 12$  K における各磁場印加方向における微分磁化 $dM/dH$ の振る舞いを示す[20]。マルチドメインの形成に起因して、複雑なピークやステップが出現する。印加磁場がらせん面に平行な時、SkL相が出現する一方で、垂直に印加されるとらせん面は磁場の方向に飛び出し、コニカル構造を形成する(図 1-13(c))。また、磁場がらせん面に対してななめに印加された場合にも、傾いたコニカル構造を形成すると考えられる(図 1-13(d))。これらを踏まえて実験結果を眺めてみると、図 1-13(b)に示したように、磁場の $z$ 成分と $x$ 成分の大きさに対する SkL相の安



定性が明らかになる。例えば、 $\alpha \geq 61.9^\circ$ で SkL相は形成されず、傾いたコニカル構造を形成する。ここで $\alpha$ は $\langle 111 \rangle$ と印加磁場方向の成す角である。

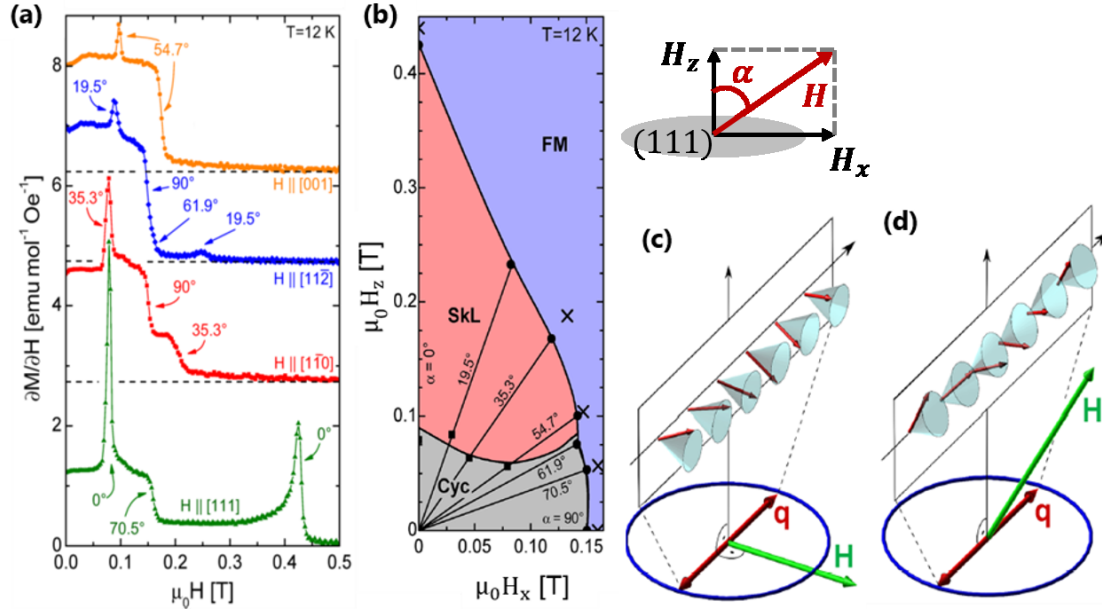


図 1-13 (a)  $T = 12$  K での各磁場印加方向における  $dM/dH$ 。(b) 磁場の  $z$  成分と  $x$  成分の大きさと SkL 相領域の関係図。 $\alpha \geq 61.9^\circ$ で SkL 相は形成されない。(c) 磁場がらせん面に対して垂直に印加されたときの磁気構造の模式図。(d) 磁場がらせん面に対して斜めに印加されたときの磁気構造の模式図[20]。

以上の測定から、図 1-14 に示すような磁気相図がまとめられた。図 1-14(a)、(b)には Fujima らにより報告された $[111]$ に磁場を印加した際の磁場 $H$ -温度 $T$ 相図[17]を、(c)、(d)、(e)には Bordács らによって報告された三方向に磁場を印加した際の磁場 $H$ -温度 $T$ 相図を示す[20]。本物質は励磁過程と消磁過程でヒステリシスを持つことが分かる。主軸 $z$ からの傾きが大きくなるほど SkL 相の領域は狭まり、やがて $\alpha = 90^\circ$ でその発現はなくなる。さらに、 $\alpha = 0^\circ$ において 13 K 以下の領域では、Cyc 相と SkL 相の間に詳細が断定されていない3つの相が存在することが提案されている。

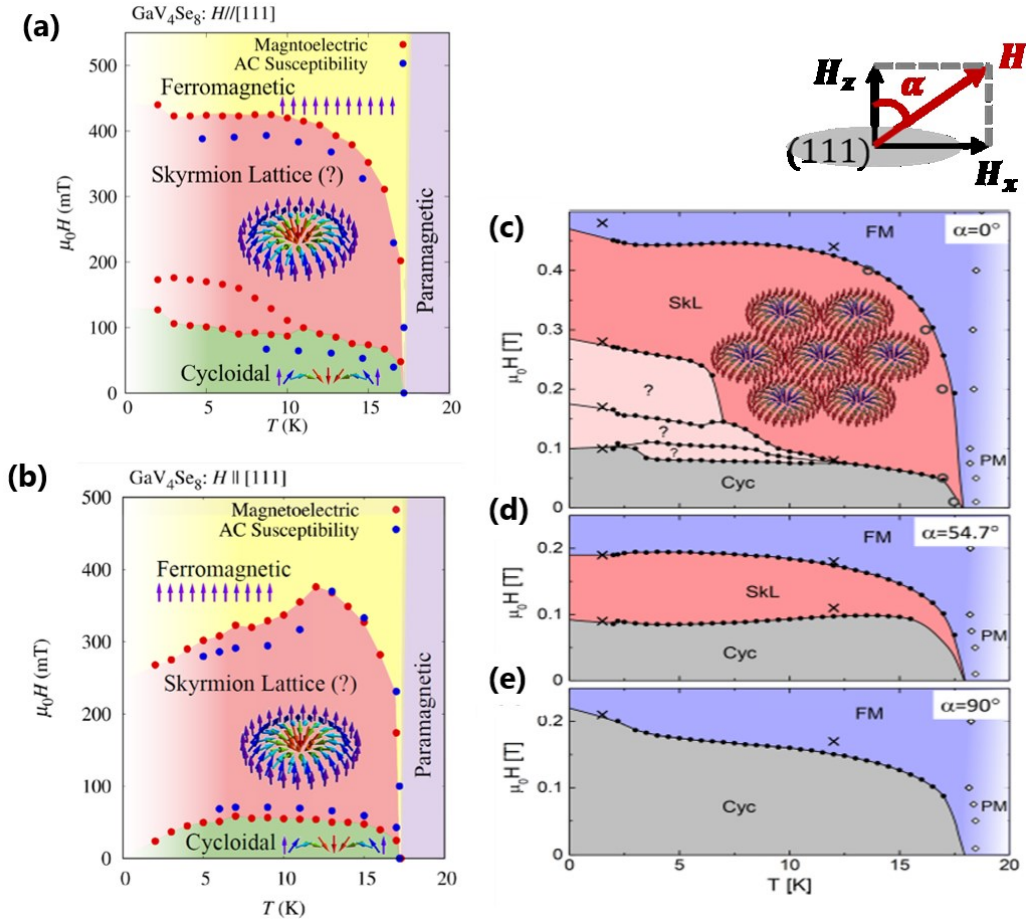


図 1-14 (a) 励磁過程、(b) 消磁過程における、Fujima らにより報告された磁気相図[17]。赤丸が電気磁気効果測定、青丸が交流帯磁率測定の結果。(c)~(d) Bordács らにより報告された各磁場印加方向における相図[20]。磁場印加方向と主軸 $z$ の成す角が $\alpha$ である。白丸が $dM/dT$ 、黒丸が $dM/dH$ 、ぱつ印が SANS による測定結果。

各磁気相における磁気構造を確かめるために、12 K で SANS 実験が行われた。図 1-15(a)~(c)にその結果を示す。いずれの回折像も(111)面内で観測されたものである。(a)では[111]に磁場が印加されており、Domain①のみ主軸 $z$ 方向に磁場がかかり、Domain②~④は $z$ と $109^\circ$ をなす方向に磁場がかかる。このとき、0~30 mT の低磁場領域では、リング状の回折パターンと強度の強い6つのブラッグピークが観測された。前者は、 $zx$ 面を通るらせんのらせんベクトル $\vec{q}$ が、(111)面内に等方的に広がる Domain①の回折像であると考えられる(図 1-15(d))。一方、後者の強度の強い6つの回折ピークは、Domain②~④由来のリング状の回折パターンの断面であると考えられる。80~160 mT 程度の磁場を印加すると、リングは消失し、SkLを示唆する6つのブラッグピークのみ観測された。これらのブラッグピークは、さらに磁場を強めるとやがて消失し、FM 相に移っ



たことがわかる。(b)では、主軸 $z$ から角度 $\alpha = 90^\circ$ 傾けた方向 $[110]$ に磁場を印加して得られる回折像の磁場依存性を調べている。(111)面内に SkL 相由来の6つのブラッグピークは観測されず、低磁場で存在していたリングは、磁場の印加に伴って次第に2点に集まる。これは、面内に等方的に広がっていたらせんの $\vec{q}$  (図 1-15(d)) が、印加磁場の方向に対して垂直な方向に集約することを示している。(図 1-15(e))。(b)の測定直後に磁場印加方向を $[111]$ に切り替えて行われた(c)の測定では、2点に集まったベクトル $\vec{q}$  が分裂し、SkL秩序を形成したことが示唆される回折像が得られた。

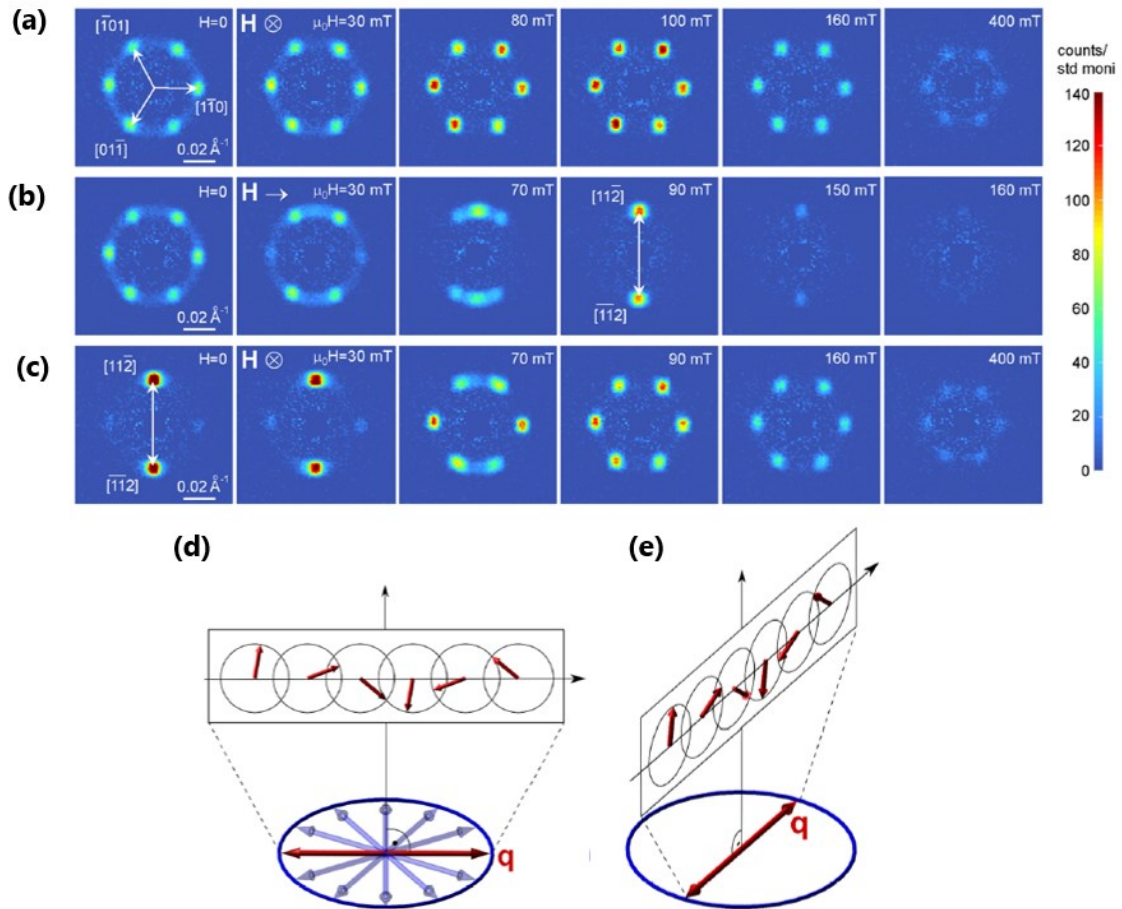


図 1-15 SANS 像と  $q$ -ベクトルの模式図[20]。(a) ゼロ磁場冷却 (ZFC) 後に磁場を $[111]$ に印加したときの(111)面の回折像。(b) ZFC の後、 $[1\bar{1}0]$ に磁場を印加した際の(111)面の回折像。(c) (b)の測定後 $H \parallel [111]$ における(111)面の様子。(d) 等方的にらせんの  $q$ -ベクトルが広がっている状態。(e) 一方向にらせんの  $q$ -ベクトルが定まった状態。

図 1-16(a)、(b)に、 $[111]$ に磁場を印加したときの磁性相での電子スピン共鳴 (ESR) の測定結果を示す。このとき、Domain①由来の信号と、Domain②～④由来の2種類の信号が観測された (図 1-16 緑線)。共鳴線の由来を調べるため、 $[111]$ から任意の面内で

20°傾けて測定を行うと共鳴線の分裂とシフトが観測された (図 1-16 赤線)。低磁場の共鳴線は3つの成分に分裂したことから Domain②~④由来であり、高磁場の共鳴線は単独成分のまま低磁場側へシフトしたことから、Domain①由来の信号であることが示された。Domain①由来の共鳴線は本測定において、最も高磁場である1.7 Tほどの位置で観測された。磁場印加方向が格子の伸びる方向に沿う時に、共鳴線の観測される磁場値が最大となることは、容易型の異方性を持つことを示唆している。GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>が容易軸型の異方性を有するのに対して、GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>は容易面型の磁気異方性を持つことが、GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>よりもさらに低温側で広がった SkL相を持つことに影響しているとされている。

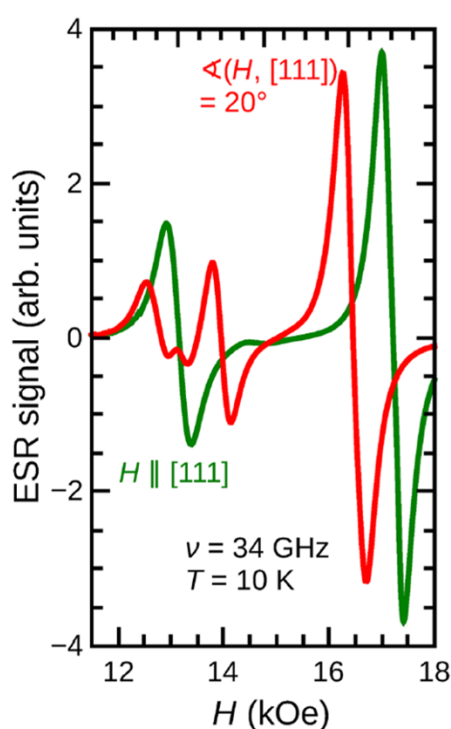


図 1-16 ESR による測定結果[20]。緑線は[111]に磁場を印加したとき、赤線は(111)面内で[111]から20°傾けたときの共鳴線である。

## 1.4 本研究の目的

Neel 型スكىルミオンの形成が報告された  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  は、 $T_S = 41 \text{ K}$  の構造相転移に伴い、低温でマルチドメインが形成される。これまで報告されてきたいずれの実験においても、マルチドメインに起因する複数の信号の混在が確認されており、研究進展の妨げとなっている。原子核ごと、ドメインごとへのアクセスが可能な  $^{51}\text{V}$ -NMR 測定を行い、 $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  におけるドメインごとの磁気構造の変化を明らかにすることを目的とした実験研究を行った。

本論文では、研究の成果を以下の構成でまとめている。まず第2章では、使用した実験装置を紹介し、そのセットアップについて記述する。続いて第3章では、本研究において主力である NMR 法の原理について解説する。第4章では MPMS 測定ならびに、 $^{51}\text{V}$ -NMR 測定から得られた結果を元に解析・考察を行った。最後に、第5章には本論文のまとめを簡潔に記す。

## 第2章 実験方法

本研究では、NMR 測定と MPMS による磁化測定を行った。用いた単結晶試料は東大新領域創成科学研究科有馬研究室の Fujima 氏に提供いただいた。 $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  単結晶は個相反応法によって多結晶試料を合成した後、化学気相輸送法により育成された。

単結晶の磁化測定には Quantum Design 社の Magnetic Property Measurement System (MPMS) を用いた。試料は薄いプラスチック板にグリスで固定し、測定用ストローにセットした (図 2-1(a))。さらに、上下から径の小さなストローで押さえつけることで、プラスチック板を固定した (図 2-1(b))。

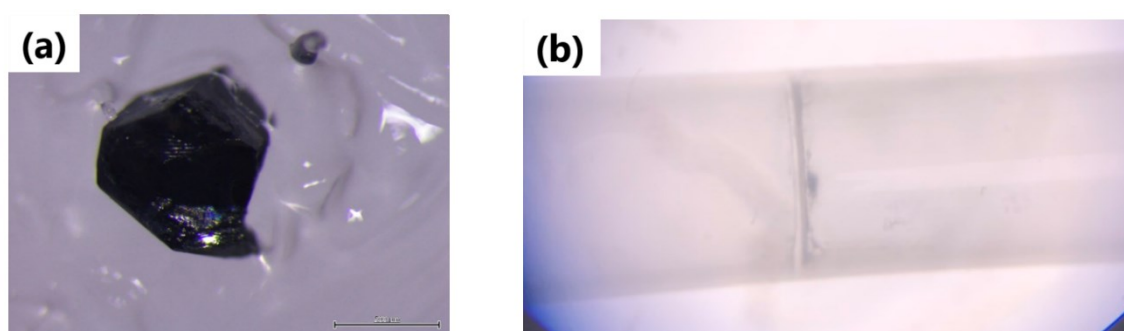


図 2-1 (a) 磁化測定に用いた sample 1 の写真 (b) 磁化測定用のストローに入れてサンプルを固定した様子。

磁化測定には以下の4種類のサンプルを用いた。

表 3-1 サンプル名と質量

サンプル名	質量 [mg]	備考
sample 1	0.668	NMR 測定にて使用したサンプル。NMR 測定後粉碎し、小さくなった。
sample 2	2.23	sample NMR と同じバッチで作成された。
sample 3	1.20	sample NMR と異なるバッチで作成された。

NMR 装置は、最大12 T まで磁場印加が可能なマグネットを使用した。試料を(111)面を底面として薬包紙に乗せ、グリスで固定してからコイルに入れた (図 2-2 (a)、(b))。用いたコイルは銀線で作成し、変形を防ぐために周囲をアラルダイトで固めた。測定可能領域は25~80 MHz 程度である。さらに、磁場中で試料を角度回転させるために二軸回転台を用いた。(図 2-2 (c))。

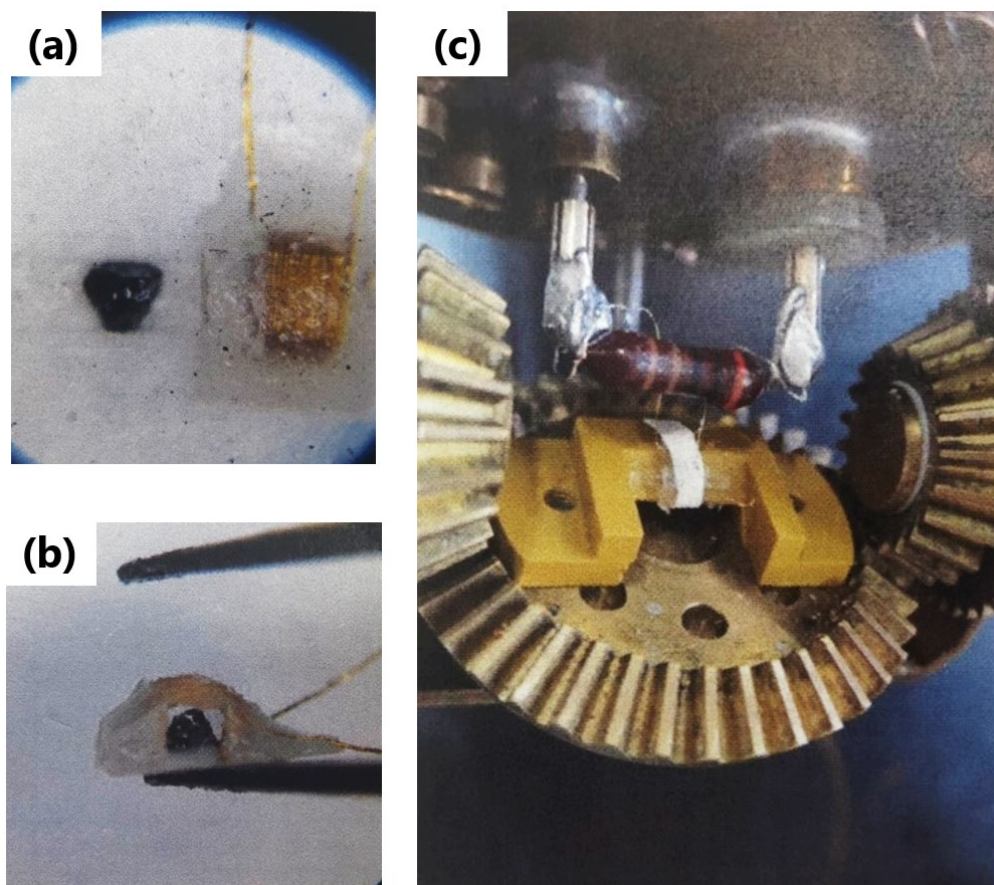


図 2-2 (a)、(b) sample NMR とコイル。 (c) 二軸回転台に固定された sample NMR 入りコイル。

NMR 測定はパルス法で行った。また、スペクトルは印加磁場を掃引しながら得る磁場掃引法と、磁場を固定した周波数掃引法によって測定した。スペクトルの微細構造を調べる際には、各周波数で得られた FT スペクトルを足し合わせた FT-sum によるスペクトルを解析した。また、本研究では $\pi/2$ パルスの後に、再度 $\pi/2$ パルスを加える方法でエコー信号を得た。

次章では、本研究にて用いた NMR の原理について述べる。

## 第3章 核磁気共鳴

NMR とは原子核の共鳴現象を観測することで、物質中の微視的な電子状態を調べることが可能な測定手法である。NMR には以下のような利点がある。

1. 特定の原子サイトを選んで測定ができる
2. 磁性、電荷秩序など、様々な物性測定のプロブとなる
3. 緩和時間からダイナミクスを知ることができる

これらの利点をいかした実験を行うことで、物質の貴重な微視的情報が得られるため、NMR は固体物理学の研究において広く応用されている[22]。

本章では主に[21][22][23][24]を参考にして、NMR の原理と測定方法について述べる。

### 3.1 核磁気共鳴の原理

核スピンを $\vec{I}$ として、角運動量 $\hbar\vec{I}$ を持つ1個の原子核について考える。核磁気モーメント $\vec{\mu}$ と角運動量の間には以下の関係が成り立つ。

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I} \quad (3-1)$$

ここで、 $\gamma$ は磁気回転比と呼ばれる原子核により異なる値を持つ定数である。この磁気モーメントをz軸方向を向いた外部磁場 $\vec{H}_{\text{ext}}$ 中におくと、ゼーマン相互作用によってエネルギー準位の分裂が引き起こされる。ゼーマン相互作用と核スピンの間のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \\ &= -\gamma\hbar H_z I_z \end{aligned} \quad (3-2)$$

のようにかける。 $I$ の固有値を $m$ として、状態 $|m\rangle$ に対するエネルギー固有値は

$$\begin{aligned} E_m &= \langle m | \mathcal{H} | m \rangle \\ &= -\gamma\hbar H_z m \quad (m = -I, -I+1, \dots, I-1, I) \end{aligned} \quad (3-3)$$

となり、 $2I+1$ 個の準位に等間隔に分裂する。図 1-3 に $m = 3/2$ の場合を示す。

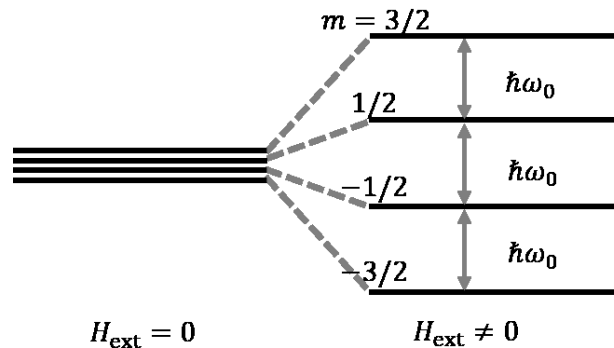


図 3-1 核スピン $m = 3/2$ のゼーマン分裂。

分裂した状態で、外部磁場に対して垂直な振動磁場  $H_1(t) = H_1 \cos \omega t$  を与えると、エネルギーを吸収して準位間に遷移が起きる。これが共鳴現象である。 $\mathcal{H}_1 = -\gamma \hbar I_x H_1 \cos \omega t$  を摂動項として、状態  $m$  から  $m'$  への遷移確率はフェルミの黄金率

$$W_{m \rightarrow m'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m' | \mathcal{H}_1 | m \rangle|^2 \delta(E_{m'} - E_m - \hbar \omega) \quad (3-4)$$

を計算することで与えられる。 $\mathcal{H}_1$  において  $I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$  を含むことから、 $m \pm 1$  の遷移のみが許される。したがって、

$$W_{m \rightarrow m \pm 1} = \frac{\pi \gamma^2 \hbar H_1^2}{2} \langle m \pm 1 | I_+ + I_- | m \rangle \delta(-\gamma \hbar H_1 - \hbar \omega) \quad (3-5)$$

となり、共振を起こす振動磁場の周波数は準位間のエネルギーに相当し、

$$\gamma H_1 \equiv \omega_0 \quad (3-6)$$

で与えられることがわかる。この周波数  $\omega_0$  をラーモア周波数と呼ぶ。この共鳴周波数は数 MHz ~ GHz 程度であり、ラジオ周波数とも呼ばれる。

### 3.2 超微細相互作用と電気四重極相互作用

核磁気モーメントは、周囲の電子との間に磁気的な相互作用である超微細相互作用と、電気的な相互作用である電気四重極相互作用の影響を受ける。NMR 測定ではこれらの相互作用を通じて、周囲の電子状態について情報を得られる。

#### 3.2.1 超微細相互作用

核スピンと電子の磁気モーメントの間に生じる磁気的な相互作用を、超微細相互作用という。超微細相互作用には

- 核スピン-軌道相互作用
- 磁気双極子相互作用
- フェルミの接触相互作用
- 内殻編極

などが含まれる。超微細相互作用は、核磁気モーメント位置に超微細磁場 $H_{\text{hf}}$ を生じさせる。

核磁気モーメント $\vec{\mu}_n$ を原点におき、電子の座標を $\vec{r}$ とする。このとき、 $\vec{\mu}_n$ による電子位置におけるベクトルポテンシャルは

$$\vec{A}(\vec{r}) = \nabla \times \frac{\vec{\mu}_n}{r} \quad (3-7)$$

である。 $\vec{A}(\vec{r})$ 、電子の運動量 $\vec{p}$ 、およびスピン $\vec{s}$ とのハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + 2\mu_B \vec{s} \cdot \nabla \times \vec{A} \quad (3-8)$$

である。ここで、 $m$ は電子の質量、 $\mu_B$ はボーア磁子である。

$\vec{A}(\vec{r}) = 0$ の場合からの差 $\mathcal{H}_1$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \frac{e}{2mc} \left( \vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}^2 \right) + 2\mu_B \vec{s} \cdot \nabla \times \vec{A} \\ &= \frac{e}{2mc} \left( \vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} \right) + 2\mu_B \vec{s} \cdot \nabla \times \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \\ &= \mathcal{H}_l + \mathcal{H}_s + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \end{aligned} \quad (3-9)$$

ここで、第1項 $\mathcal{H}_l$ は核スピンと軌道角運動量間の相互作用、第2項 $\mathcal{H}_s$ は核スピンと電子スピン間の相互作用である。

$\mathcal{H}_l$ は、 $\nabla \times \frac{\mu_n}{r} = \frac{\mu_n \times \vec{r}}{r^3}$ であるから、



$$\begin{aligned}\mathcal{H}_l &= \frac{e}{mc} \left( \vec{p} \cdot \frac{\mu_n \times \vec{r}}{r^3} + \frac{\mu_n \times \vec{r}}{r^3} \cdot \vec{r} \right) \\ &= 2\mu_B \frac{\vec{l} \cdot \mu_n}{r^3}\end{aligned}\quad (3-10)$$

と書き表せる。この核スピン-軌道相互作用には  $l \geq 1$  の  $p$ 、 $d$ 、 $f$ …電子が寄与する。

核スピン-電子スピン間の相互作用である  $\mathcal{H}_s$  は  $\nabla \times \nabla \times \frac{\mu_n}{r} = \nabla \nabla \cdot \frac{\mu_n}{r} - \Delta \frac{\mu_n}{r}$  を用いれば、

$$\mathcal{H}_s = 2\mu_B \left\{ (\vec{s} \cdot \nabla)(\mu_n \cdot \nabla) \frac{1}{r} - \frac{1}{3} \vec{s} \cdot \Delta \frac{\vec{\mu}_n}{r} \right\} - \frac{4}{3} \mu_B \vec{s} \cdot \Delta \frac{\vec{\mu}_n}{r} \quad (3-11)$$

とかける。 $r \neq 0$  のとき、第1項は磁気双極子相互作用

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = -\frac{2\mu_B \vec{s} \cdot \vec{\mu}_n}{r^3} + \frac{3(2\mu_B \vec{s} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_n \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (3-12)$$

であり、第2項は0である。一方、 $r \rightarrow 0$  では、第1項は消える。 $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\vec{r})$  である

ために、第2項はフェルミの接触相互作用

$$\mathcal{H}_F = \frac{16}{3} \pi \mu_B \vec{s} \cdot \vec{\mu}_n \delta(\vec{r}) \quad (3-13)$$

を表し、原子核近傍に存在する  $s$  電子が寄与する。

### 3.2.2 電気四重極相互作用

核スピン  $I \geq 1$  のとき、原子核の電荷分布は完全な球対称ではなく、核スピン方向を  $z$  軸とした回転楕円体となる。このため、原子核は電気四重極モーメントを持ち、周りの電荷と電氣的な相互作用をする。図 3-2 に原子核の電荷分布と周りの陽電荷の配置を、図 3-3 に  $I \geq 1$  の場合のエネルギー準位の分裂を示した。(a)と(b)では(b)の方がクーロンエネルギーが低くなり、電場勾配のあるときには、外部磁場をかけずとも核スピンのエネルギー準位の縮退が解ける。このエネルギー間隔に等しい振動磁場を  $z$  軸に垂直に与えると共鳴現象が観測できる。この手法は NQR (Nuclear Quadrupole Resonance 核四重極共鳴) 法と呼ばれ、NMR とは区別される。NMR において、電気四重極相互作用は摂動的な寄与を及ぼし、NMR スペクトルの分裂を引き起こす。

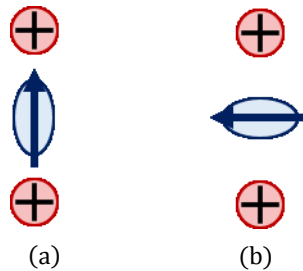
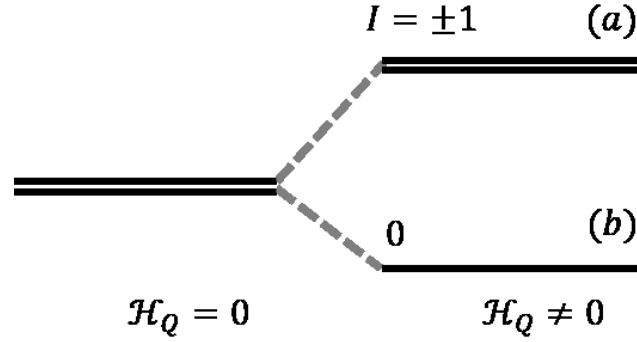


図 3-2 原子核の電荷分布と周囲の陽電荷の配置。

図 3-3 図 3-2 におけるエネルギー準位の分裂 ( $I = 1$  の場合)。

以下では、電気四重極相互作用のハミルトニアンを導出を行う。重心が原点にある原子核の陽子の電荷密度を  $\rho(\vec{r})$ 、核の周りにある電荷による静電ポテンシャルを  $V(\vec{r})$  とすると、クーロンエネルギーは

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) dv \quad (3-14)$$

(3-15)  $V(\vec{r})$  を原点の周りにテイラー展開すると、

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_{i=1}^3 x_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 x_i x_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} + \dots \quad (3-16)$$

となる。これを(3-14)に代入すると、

$$E = V(0) \int \rho(\vec{r}) dv + \sum_{i=1}^3 V_i \int x_i \rho(\vec{r}) dv + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \int x_i x_j \rho(\vec{r}) dv + \dots \quad (3-17)$$

となる。 $V_i \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{r=0}$ 、 $V_{ij} \equiv \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0}$  としている。第1項は一定値を与える。第2項

は重心電荷中心が一致しているために0となり、第3項が四重極相互作用を表す。 $Q \equiv \int (3z^2 - r^2) dr$  とし、ウィグナーエッカルトの定理を用いれば、電気四重極相互作用のハミルトニアンは以下のようにかける。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (3-18)$$

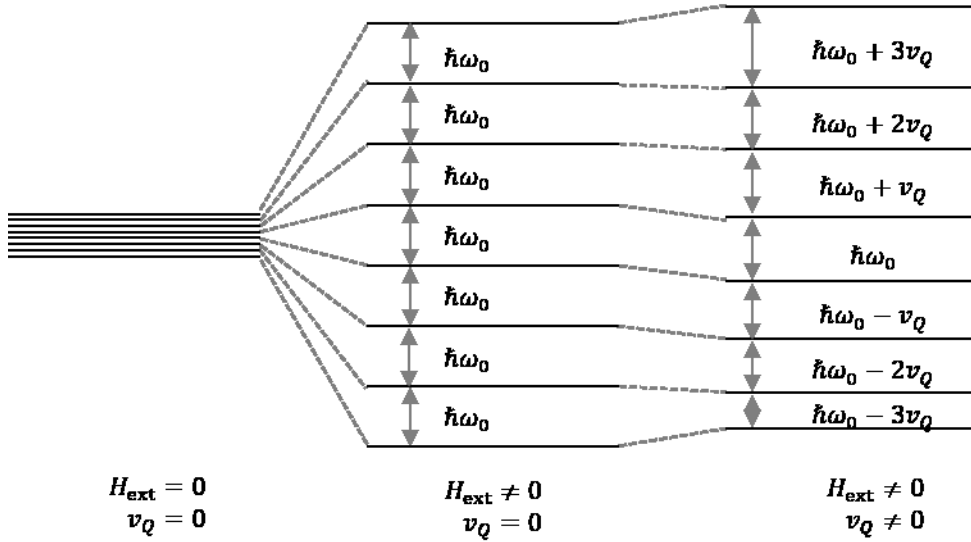
$$\equiv \frac{1}{6} h v_Q \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (3-19)$$

ここで、 $eq \equiv V_{zz}$ 、 $\eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$  ( $0 \leq |\eta| \leq 1$ ) である。立方対称の結晶 ( $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ )

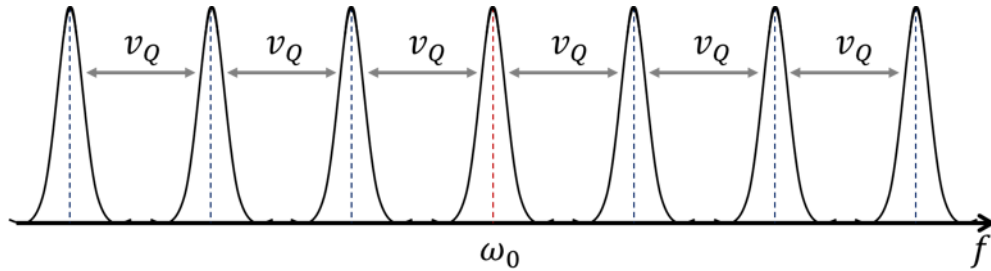
ならば、 $\Delta V = 0$  より、 $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$  となり、核四重極分裂は生じない。

本物質  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  は  $I = 7/2$  である。 $I = 7/2$  に外部磁場を印加したとき、7つのエネルギー

一準位の間隔は等しく、7本のスペクトルは共鳴周波数 $\omega_0$ で重なって観測される。式(3-19)の摂動（簡単のために $\eta = 0$ とする）がこの系に加わったとき、各エネルギー準位は図 3-4 (a)のように分裂し、(b)のように等間隔にずれた7本のスペクトルが観測される。



(a) エネルギー準位の分裂



(b) スペクトル

図 3-4  $I = 7/2$ における核四重極分裂の効果。

### 3.3 NMR スペクトルとシフト

NMR スペクトルとは量子化軸に対し垂直に印加した振動磁場の吸収スペクトルである。NMR は物質中の相互作用を反映して、ピーク位置や形状を変化させる。NMR スペクトルを解析することで、原子核位置での内部磁場 $\vec{H}_{\text{hf}}$ の大きさを知ることができる。以下にその内容を示す。

内部磁場 $\vec{H}_{\text{hf}}$ は $1\mu_{\text{B}}$ あたりの電子の磁気モーメントを $\vec{m} = \frac{\chi}{N\mu_{\text{B}}} \vec{H}_{\text{ext}}$ として

$$\vec{H}_{\text{hf}} = \tilde{A} \vec{m} \quad (3-20)$$

$$= \tilde{A} \frac{\chi}{N\mu_{\text{B}}} \vec{H}_{\text{ext}} \quad (3-21)$$

のように表すことが出来る。 $\tilde{A}$ は超微細結合テンソルと呼ばれる2階のテンソル量である。一般に、外部磁場 $\vec{H}_{\text{ext}}$ 中に核磁気回転比 $\gamma$ の物質を置き、NMR 測定を行うと、その共鳴周波数は

$$\begin{aligned} f &= \gamma(\omega_0 + \omega_{\text{hf}}) \\ &= \gamma(H_{\text{ext}} + H_{\text{hf}}) \\ &= \gamma H_{\text{ext}} \left(1 + \frac{H_{\text{hf}}}{H_{\text{ext}}}\right) \end{aligned} \quad (3-22)$$

のように $f_0 = \gamma H_{\text{ext}}$ からずれる。これは電子系が $\vec{H}_{\text{ext}}$ によって分極し、超微細相互作用を通じて原子核位置に静的な内部磁場 $H_{\text{hf}}$ を生じさせるためである。ここで、このずれを

$$K \equiv \frac{H_{\text{hf}}}{H_{\text{ext}}} \quad (3-23)$$

として定義しシフト（金属においてはナイトシフト）とよぶ。式(3-23)に式(3-21)を代入すると、

$$K = A \frac{\chi}{N\mu_{\text{B}}} \quad (3-24)$$

であり、シフトの測定は原子核位置における局所的な磁化率を知る手段であることがわかる。 $K - \chi$ プロットの傾きは超微細結合定数 $A$ を反映し、内部磁場の静的な情報を得ることができる。

### 3.4 測定手法

#### 3.4.1 スピン・エコー法

本節では、パルスの振動磁場を与えることで核スピン形の共鳴条件を満たし、NMR 信号を観測する手法について説明する。

核磁気モーメント  $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$  は静磁場中で以下の運動方程式に従う。

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (3-25)$$

磁場は実験室系  $(x, y, z)$  において  $z$  方向に印加されているとすれば、この運動方程式の解は  $z$  軸周りのラーモア歳差運動である。ここで、 $z$  軸周りの回転座標系  $(x', y', z')$  を導入する。回転座標系は実験室系に対して、 $\vec{M}$  と同様にラーモア周波数で回転するとする。すなわち、回転系から見ると、 $\vec{M}$  には有効磁場はかかっておらず、静止している。このような回転座標系において  $\vec{M}$  に振動磁場を印加することを考える。

- ① 熱平衡状態で  $z$  軸方向を向いている  $\vec{M}$  に、 $x'$  軸方向に振動磁場  $H_1$  を印加する。すると、 $\vec{M}$  は  $z$  軸から  $x'$  軸へと倒れ、 $x'$  軸周りを歳差運動する。 $\vec{M}$  が  $90^\circ$  回転し、 $x'y'$  平面に倒れたときに印加を止める。この印加した振動磁場を  $\pi/2$  パルスという。このとき、実験室系の  $xy$  面内で回転を続けるため、コイルに誘導起電力を生じ、NMR 信号として検出される。
- ② 内部磁場や、外部磁場の不均一性により、 $\mu_i$  の局所磁場に分布があるために、各モーメントの周波数にも分布が生じる。そのため、振動磁場を印加した直後には  $y'$  軸上で揃っていた  $\mu_i$  は次第に  $x'y'$  平面内で位相がずれ始める。核磁気モーメントの運動を実験系から見れば、 $z$  軸まわりに歳差運動をしながら、その大きさ  $M$  が横磁化成分の緩和時間  $T_2^*$  の時定数で減衰する。この減衰を FID (Free Induction Decay 自由信号減衰) と呼ぶ。この FID 信号をフーリエ変換することで NMR スペクトル  $f(\omega)$  が得られる。

$$f(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} M_x(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3-26)$$

- ③  $\mu_i$  が  $x'y'$  平面内に均一に広がると、FID はやがて消失する。 $\pi/2$  パルスから  $\tau$  秒後に  $\pi/2$  パルスの2倍の長さの時間の振動磁場を印加する。これによって  $x'y'$  平面内に分布した  $\mu_i$  が  $180^\circ$  回転する。この、与えた振動磁場を  $\pi$  パルスとよぶ。
- ④ 各  $\mu_i$  のずれた位相が逆転するために  $\pi$  パルスから  $\tau$  秒経過すると、 $y'$  軸上で位相が再び揃い、NMR 信号が再度現れる。この現象をスピンエコーと呼ぶ。

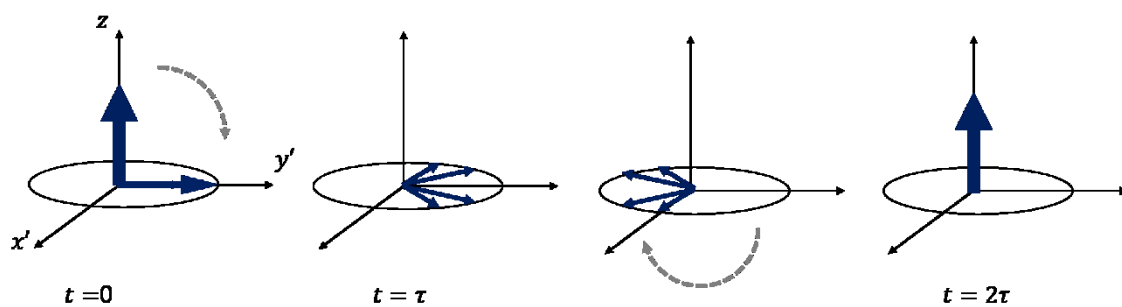


図 3-5 スピンエコーの模式図。

スピンエコーは FID を左右対称につなぎ合わせたような形になる。スピンエコーをフーリエ変換することでも式(3-26)と同様に NMR スペクトルを得る。FID を測定する際、振動磁場を印加するときにコイルに大きな電圧がかかるために、その後の信号を受信する受信計に数マイクロ秒の不感時間が生じる。そのため、FID 減衰が速い系においてはスピンエコー法が有用である。本研究では、スピンエコー法を用いた測定を行った。

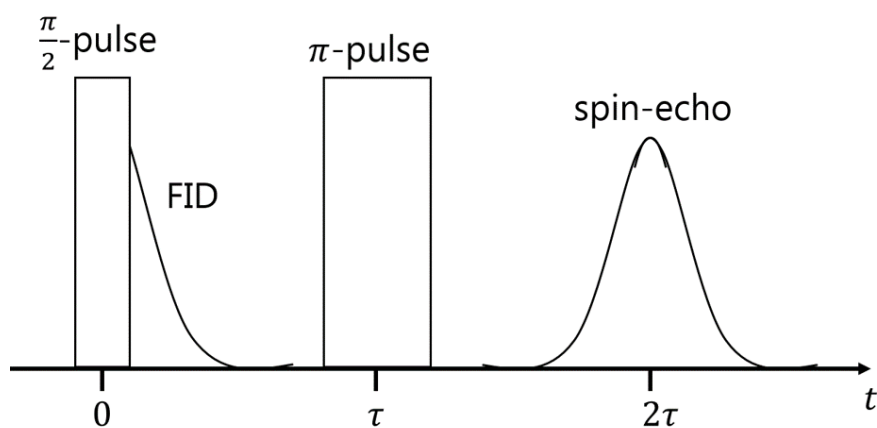


図 3-6 FID とスピンエコー。

3.4.2 スピン-格子緩和率 $1/T_1$ 

NMR スペクトルからは静的な情報を得ることができるが、NMR 信号強度の時間変化からは動的な情報を得ることが出来る。この節では、核スピン系の緩和を特徴付けるスピン-格子緩和率 $1/T_1$ について説明する。

外部磁場を印加し、熱平衡に達したときの核スピン系の準位の占有数の分布比 $n_-/n_+$ は、ボルツマン分布に従い

$$\frac{n_-}{n_+} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \quad (3-27)$$

とかける。ここで、 $T$ は格子系の温度である。この状態に振動磁場を印加すると準位間に遷移が起こり、占有数はボルツマン分布から変化する。このとき NMR 信号が観測される。振動磁場の印加を止めると、相互作用を通じて格子系（周囲の電子や原子核の総称）とエネルギーをやり取りすることで、指数関数的に熱平衡状態へ戻る。これが緩和であり、その時定数をスピン-格子緩和時間 $T_1$ とよび、 $1/T_1$ をスピン-格子緩和率という。

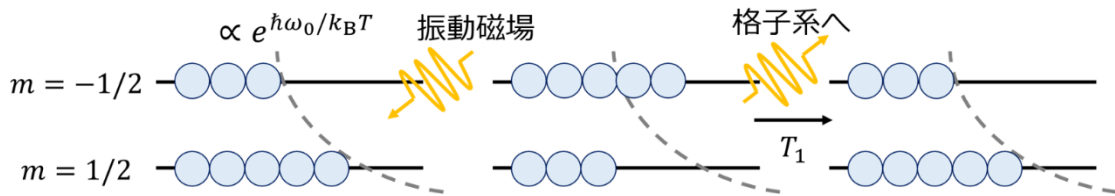


図 3-7 スピン-格子緩和の概念図。

磁性体において、局在しているの磁気モーメントが作る内部磁場の揺らぎがスピン-格子緩和の原因となる。磁気モーメントが作る内部磁場の揺らぎを $\delta\vec{H}$ とすると、電子系と核スピン系の相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{SL} = -\gamma\hbar\vec{l} \cdot \delta\vec{H} \quad (3-28)$$

とかける。ここで、 $\mathcal{H}_{SL}$ を摂動として、核スピンの準位が $m$ から $m+1$ へ、電子系の準位が $v$ から $v'$ へ遷移する確率を $W_{m,v \rightarrow m+1,v'}$ とすると、フェルミの黄金率(3-4)より、

$$W_{m,v \rightarrow m+1,v'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, v' | \mathcal{H}_{SL} | m, v \rangle|^2 \delta(E_{v'} - E_v - \hbar\omega_0) \quad (3-29)$$

ここで、以下の関係式を用いる。

$$I_{\pm} \equiv I_x \pm iI_y, \delta H_{\pm} \equiv \delta H_x + i\delta H_y \quad (3-30)$$

$$I_x \delta H_x + I_y \delta H_y = \frac{1}{2} (I_+ \delta H_- + I_- \delta H_+) \quad (3-31)$$

$$I_+ |m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |m+1\rangle \quad (3-32)$$

すると、遷移確率は

$$\begin{aligned}
W_{m,v \rightarrow m+1,v'} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{\gamma \hbar}{2} \right)^2 | \langle m+1 | I_+ | m \rangle \langle v' | \delta H_- | v \rangle |^2 \delta(E_{v'} - E_v - \hbar\omega_0) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{\gamma \hbar}{2} \right)^2 \{ I(I+1) - m(m+1) \} | \langle v' | \delta H_- | v \rangle |^2 \delta(E_{v'} - E_v - \hbar\omega_0)
\end{aligned} \quad (3-33)$$

のようにかける。デルタ関数をフーリエ積分表示して

$$\frac{W_{m,v \rightarrow m+1,v'}}{\{ I(I+1) - m(m+1) \}} = \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle v' | \delta H_- | v \rangle^2 e^{i\{(E_{v'} - \frac{E_v}{\hbar} + \omega_0)\}t} dt \quad (3-34)$$

核スピンの遷移条件を全て考慮するため、 $v$ と $v'$ について和をとる。

$$\begin{aligned}
\frac{W_{m,v \rightarrow m+1,v'}}{\{ I(I+1) - m(m+1) \}} &= \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \sum_{v,v'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v' | \delta H_- | v \rangle^2 e^{i\{(E_{v'} - \frac{E_v}{\hbar} + \omega_0)\}t} dt \\
\frac{W_{m,v \rightarrow m+1,v'}}{\{ I(I+1) - m(m+1) \}} &= \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \sum_{v,v'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v' | \delta H_- | v \rangle^2 e^{i\{(E_{v'} - \frac{E_v}{\hbar} + \omega_0)\}t} dt \\
&= \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \sum_{v,v'} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle v' \left| e^{i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} \delta H_- e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} \right| v \right\rangle^2 e^{i\omega_0 t} dt
\end{aligned} \quad (3-35)$$

以下の関係式を用いる。

$$\delta H_+(t) = e^{i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} \delta H_+ e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} \quad (3-36)$$

$$\langle \delta H_-(t) \delta H_+(0) \rangle = \frac{\sum_{v,v'} \langle v' | \delta H_-(t) \delta H_+(0) | v' \rangle e^{-E_{v'}/kT}}{\sum_{v,v'} e^{-E_{v'}/kT}} \quad (3-37)$$

よって

$$\frac{W_{m,v \rightarrow m+1,v'}}{\{ I(I+1) - m(m+1) \}} = \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \sum_{v,v'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_-(t) \delta H_+(0) \rangle e^{i\omega_0 t} dt \quad (3-38)$$

同様にして  $W_{m+1,v' \rightarrow m,v}$  は、

$$\frac{W_{m+1,v' \rightarrow m,v}}{\{ I(I+1) - m(m+1) \}} = \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \sum_{v,v'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_+(t) \delta H_-(0) \rangle e^{i\omega_0 t} dt \quad (3-39)$$

スピン-格子緩和率  $1/T_1$  は以下のように定義され、式(3-39)、(3-40)を用いれば

$$\frac{1}{T_1} \equiv \frac{W_{m,v \rightarrow m+1,v'} + W_{m+1,v' \rightarrow m,v}}{\{ I(I+1) - m(m+1) \}} \quad (3-40)$$

$$\begin{aligned}
&= \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \frac{\delta H_-(t) \delta H_+(0) + \delta H_+(t) \delta H_-(0)}{2} \right\rangle e^{i\omega_0 t} dt \\
&= \left( \frac{\gamma}{2} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H_-(t) \delta H_+(0) \} \rangle e^{i\omega_0 t} dt
\end{aligned} \quad (3-41)$$

ただし、

$$\{AB\} \equiv \frac{AB + BA}{2} \quad (3-42)$$

とする。式(3-41)に示したように、 $1/T_1$  は  $\delta H$  を用いた式で表すことができる。つまり、



$1/T_1$ の測定から電子系の揺らぎの情報が得られる。磁気転移（二次転移）の場合、高温から転移温度に近づくと揺らぎが大きくなるために $1/T_1$ は発散する。転移後は揺らぎが小さくなるために $1/T_1$ は単調現象になる。

### 3.4.3 スピンエコー減衰率 $1/T_2$

内部磁場の揺らぎにより、核磁化の位相が乱され、信号として観測される横磁化成分が小さくなるためにスピンエコーは減衰する。その時定数 $T_2$ をスピンエコー減衰時間と呼び、その逆数 $1/T_2$ をスピンエコー減衰率という。この位相の乱れは $2\tau$ を長くすることで大きくなる。一方で、パルス直後のノイズを避けるために $2\tau$ を長く取ることが望ましいとされる。そのため、実験上では信号強度の減衰との兼ね合いで適切な長さを選択する必要がある。 $1/T_2$ の測定は、 $2\tau$ を変えてスピンエコーの信号強度を測定し、減衰曲線を適当な関数でフィットすればよい。 $1/T_2$ を求め、0へと外挿することで本質的な信号強度を知ることができる。

### 3.4.4 増強因子 $\eta_1$ 、 $\eta_2$

強磁性体において、磁区内、磁壁内で観測される特有の信号増強効果がある。これは、印加した振動磁場に追従して傾いた磁気モーメントが生じさせる余分な磁場が足しあわされたことが原因である。以下では、[25]を参考に磁区内における増強効果について説明する。

図 3-8(a)のようにz軸方向に異方性磁場 $\vec{H}_A$ をもつ系に振動磁場 $\vec{H}_1$ を加えると、磁気モーメントは瞬間的に $H_A$ の方向からわずかに傾く。瞬間的な磁気モーメントによる磁場を $\vec{H}_N$ とする。 $H_A$ と $H_N$ のなす微小な傾き $\theta$ は

$$\theta = \tan \frac{H_1}{H_A} \cong \frac{H_1}{H_A} \quad (3-43)$$

のようにかける。核は $H_N \sin \theta$ だけよけいに振動磁場を受ける。そのため、核がみる振動磁場 $H_1'$ は

$$\begin{aligned} H_1' &= H_1 + H_N \sin \theta \\ &\cong H_1 + H_N \times \frac{H_1}{H_A} \end{aligned} \quad (3-44)$$

となる。したがって、振動磁場の増強因子 $\eta_1$ は

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{H_1'}{H_1} = 1 + \frac{H_N}{H_A} \\ &\cong \frac{H_N}{H_A} \end{aligned} \quad (3-45)$$

となる。続いて、核磁気モーメントの増強因子 $\eta_2$ を求める。図 3-8 (b)のように、核が内部磁場をみるのと同様に電子スピンも相互作用を通じて反作用である磁場をみる。エコ

一が生じる際にできる核磁気モーメントの大きさを $m$ とすれば、電子スピンのみ見る磁場は

$$\frac{m}{M_0} H_N \quad (3-46)$$

である。ここで $M_0$ は磁気モーメントの大きさである。従って、核磁気モーメント $m$ が磁場の印加により $x$ 方向に生じると、磁気モーメントは $z$ 軸から

$$\theta = \frac{m}{M_0} H_N \cdot (H_A)^{-1} \quad (3-47)$$

だけ傾く。よって全体の横磁化は

$$M_x = m_x + \theta = \frac{m}{M_0} H_N \cdot (H_A)^{-1} \cdot M_0 \quad (3-48)$$

となる。従って、磁気モーメントの増強因子 $\eta_2$ は

$$\begin{aligned} \eta_2 &= \frac{M_x}{m_x} = 1 + \frac{H_N}{H_A} \\ &\cong \frac{H_N}{H_A} \cong \eta_1 \end{aligned} \quad (3-49)$$

と表せる。加えた振動磁場の大きさの増強因子 $\eta_1$ を比較することで、信号強度の増強因子 $\eta_2$ が評価できる。

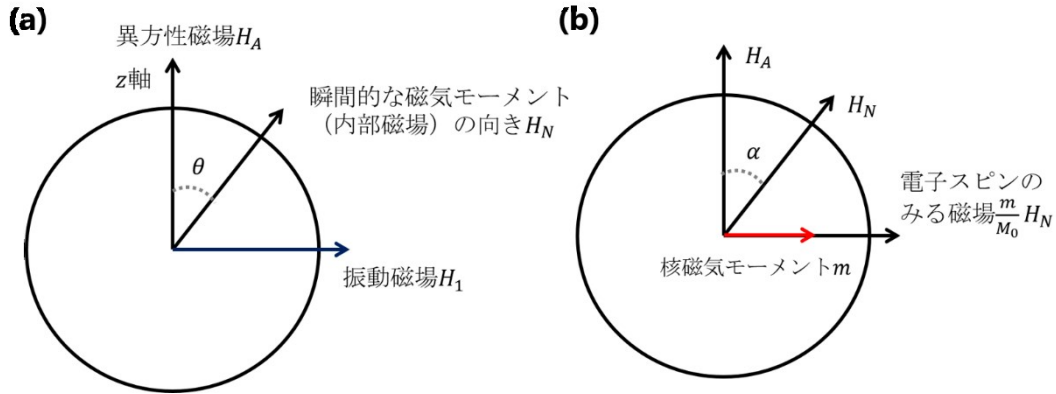


図 3-8 磁区内の増強効果。

## 3.4.5 実験装置

図 3-9 に NMR 装置のブロックダイアグラムを示した。Computer により指定されたパルス系列が Pulse generator により出力される。このパルス系列と Signal generator から作られた高周波を Modulator 内で混合し、高周波のパルス信号を生成する。この高周波パルスは Attenuator により強度が調整され、Power amp で増幅されて Duplexer を通り、Probe 内の Coil へ送られる。送られた高周波パルスによって磁気共鳴が起こり、NMR 信号がパルス印加に用いたものと同じ Coil で誘導起電力として検出される。NMR 信号は Duplexer によって信号検出用の回路へ送られ、Pre amp によって増幅される。その後、PSD (Phase Sensitive Detector : 位相敏感検波器) 内で、Signal generator によって作られた参照信号と混合し、位相検波される。検出された信号は Low pass filter で低周波成分のノイズが取り除かれ、Oscilloscope へ取り込まれる。最後に、Oscilloscope に取り込まれたデータは Computer へ送られ、解析される。

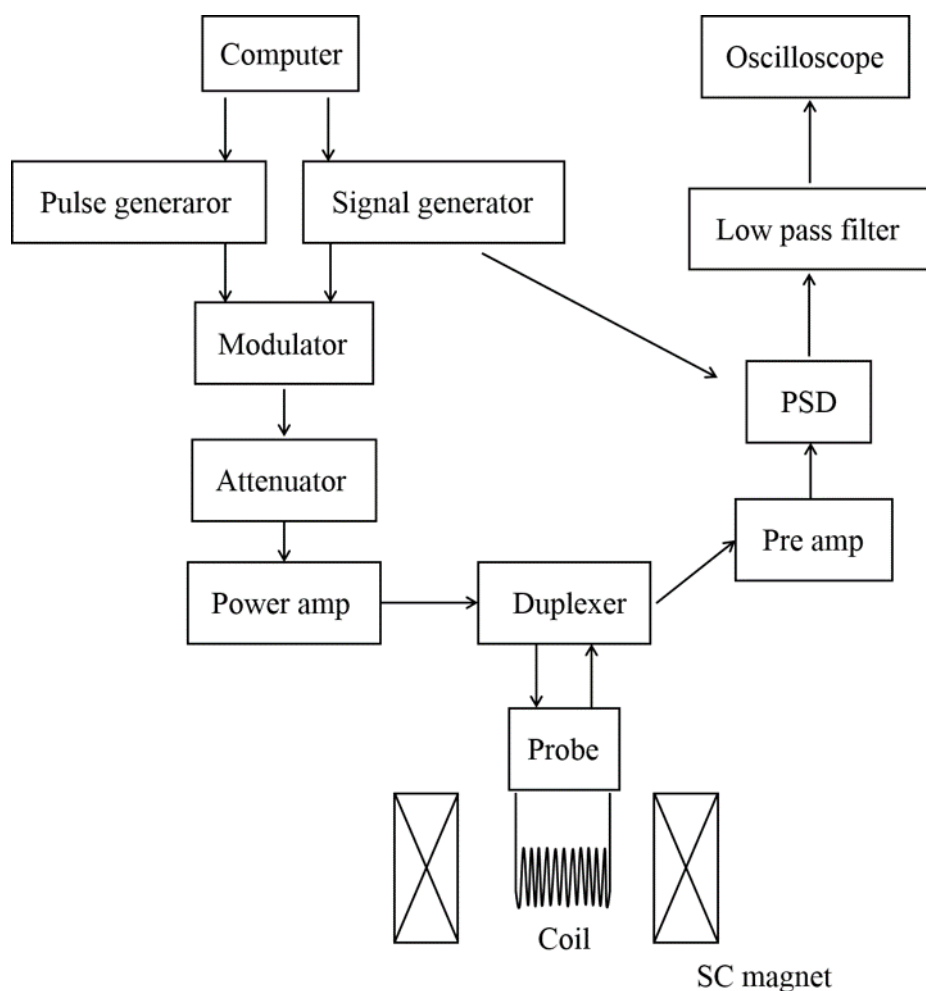


図 3-9 NMR 装置のブロックダイアグラム。

## 第4章 実験結果と考察

### 4.1 磁化の磁場依存性

Sample 1、Sample 2、Sample 3を用いて、4.2 K、 $H \parallel [111]$ の条件下で 4.2 K の磁化測定を行った。この磁場方向では、4つのドメインの主軸 $z_i$  ( $i = 1 \sim 4$ ) と磁場印加方向は図 4-1 に示すような関係を有する。太い矢印は磁場印加方向 $[111]$ を表し、細い矢印は各ドメインの局所座標軸 $z_i$ を表す。ここで、 $z$ は、 $T_S = 41$  K で $F\bar{4}3m$ から $R3m$ に転移する際に格子が伸びる $\langle 111 \rangle$ 方向のことを指している。Domain①は $z_1$ と磁場印加方向は平行であり、Domain②～④の $z_i$ と磁場の印加方向は $109^\circ$ の角度を成すことになる。この条件下で、各ドメインにおける磁気相の変化は表 4-1 のようになると提案されている。

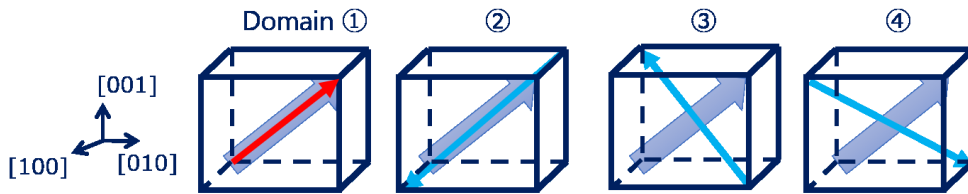


図 4-1  $H \parallel [111]$ における各ドメインと磁場方向の関係。太い矢印は磁場の印加方向を表し、細い矢印各ドメインの局所軸 $z$ を表している。

表 4-1 各ドメインと磁気相の関係

ドメイン名	磁場と主軸 $z$ の成す角	磁気相の変化
domain①	$0^\circ$	Cyc.相→SkL.相→FM 相
domain②	$109^\circ$	Cyc.相→Coni.相→FM 相
domain③	$109^\circ$	Cyc.相→Coni.相→FM 相
domain④	$109^\circ$	Cyc.相→Coni.相→FM 相

Sample 1、Sample 2、Sample 3の磁化曲線とその微分 $dM/dH$ を図 4-2 に示す。本測定では磁場掃引の後、超伝導磁石がパーシステントモードに達してから30秒後に計測を行った。全ての試料について、0.08、0.17、0.40 T 付近に明確な折れ曲がり観測される。これは磁化曲線の微分 $dM/dH$ を調べてみるとすぐにわかる。0.08 T 付近のピークは Domain①由来の異常であり、Cyc.相から SkL.相への転移だと解釈されている。次に、0.17 T 付近で見える磁化のステップは、Domain②～④の由来の信号であり、Coni.相の円錐状に配列したスピンの閉じ、モーメントが一方向に揃ったことに対応すると考えられている。最後に、0.4 T 付近のピークは Domain①の SkL.相から FM 相への磁気転移を反映している。この FM 相への転移磁場には試料依存性があり (Sample 1 : 0.38 T、

Sample 2 : 0.37 T、Sample 3 : 0.44 T)、このことから、SkL相の安定性には試料依存性があると考えられる。また、飽和前の磁化の絶対値に着目すると、Sample 2は他の試料と比べてその値が大きくなっている。Sample 2はSample 1やSample 3に比べてDomain ②～④の割合を多く有しているため、0.08 T 以上で大きな磁化の絶対値をとるものと考えられる。0.17～0.30 T の領域で $dM/dH$ を注視すると、小さなピークを持つことがわかる。Sample 1、Sample 2では0.20 Tで、Sample 3では0.25 T付近でSkL相内にもう1つ相境界があることを示唆しているが、本測定ではこのピークがノイズに埋もれているように見える。このノイズは以下に述べるように、この磁場領域にのみ現れるという特徴を持っている。

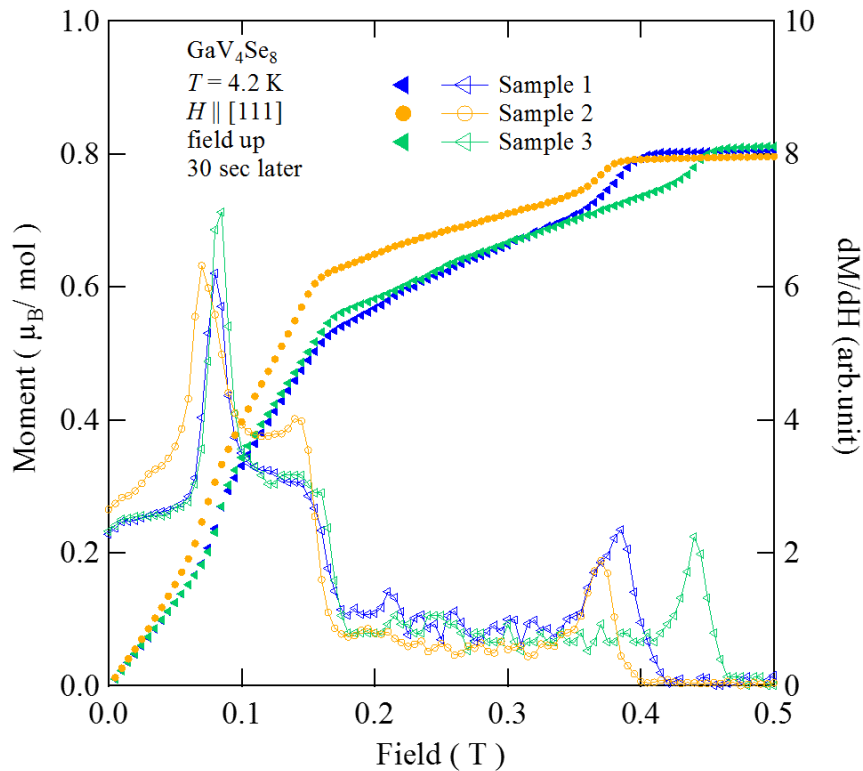


図 4-2 Sample 1 (青)、Sample 2 (橙)、Sample 3 (緑) の磁化の磁場依存性。

ノイズの原因を調べるため、Sample 1を用いて次のような測定を行った。磁場掃引後に、超伝導磁石がパーシステントモードに達してから磁化測定を開始するまでの待機時間を0、30、60秒として実験した。この結果を図 4-3 に示す。励磁・消磁の両過程の $dM/dH$ を見ると、0.17～0.30 T の領域において0秒後の測定点は大きなばらつきを持つことが明らかになった。この原因として (ア) 緩和が遅く、測定時に磁気構造が安定していないこと、(イ) MPMS 内の磁場の不安定性が挙げられる。(イ) を検討するために、励磁

→消磁→励磁→消磁のプロセスで測定を行い、フィッティングの精度を評価する量 **long reg fit** に注目した。図 4-4 にその結果を示す。一度目の励磁→消磁過程では磁化にばらつきの観測された領域で **long reg fit** の値が一部下がっている。一方、二度目の励磁→消磁過程では **long reg fit** の値は一定であった。(イ) が原因であるならば、両プロセスにおいて  $0.17 \sim 0.30$  T の領域に **long reg fit** の値の減少が見られるべきだが、本測定からは観測されなかった。従って、 $0.17 \sim 0.30$  T の領域に観測されるばらつきは試料そのものが起因していることが考えられる。今後、SkL相における値のばらつきと磁気緩和の関係について更なる調査が求められる。

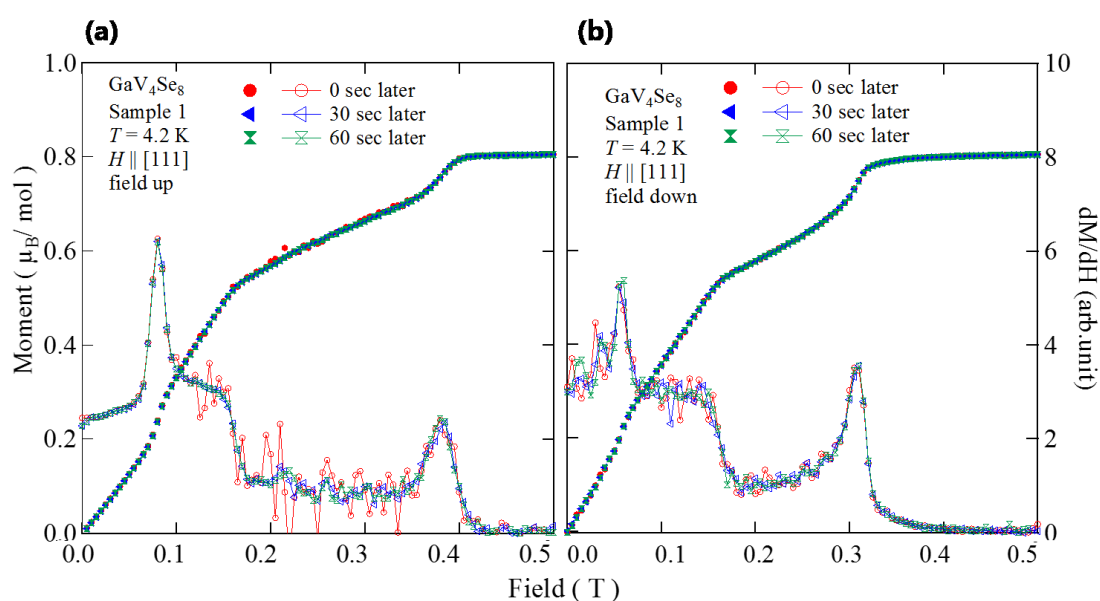


図 4-3 Sample NMR における (a) 励磁過程 (b) 消磁過程の  $M$ - $H$  図。それぞれ、塗りつぶしたマーカーは磁化  $M$ 、白抜きマーカーは  $dM/dH$  を表している。

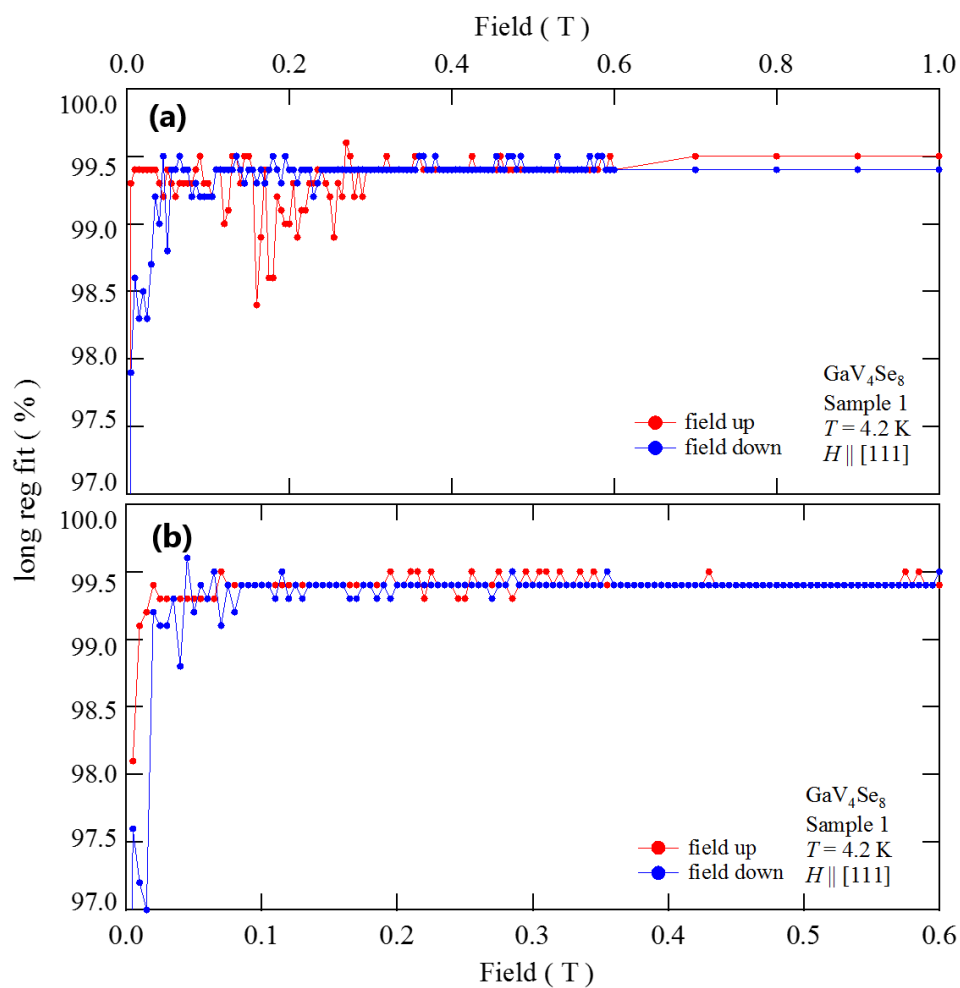


図 4-4 (a) 励磁過程における long reg fit の磁場依存性、(b) 消磁過程における long reg fit の磁場依存性。

## 4.2 磁化の温度依存性

後の章で議論する、 $^{51}\text{V}$ 核の超微細結合定数を評価するために、帯磁率の温度依存性を調べる必要がある。そこで Sample 2を用いて  $H \parallel [111]$ 、7 T の条件下で測定を行った。本来、NMR 測定に用いた Sample 1を用いるべきであるが、Sample 1はNMR 測定終了後に試料が粉碎してしまい、正しい値が評価できなかった。そのため、Sample 1と同時に生成された Sample 2を用いて測定を行った。

帯磁率 $\chi$ 、および逆帯磁率  $H/M$  の温度依存性結果を図 4-5 に示す。零磁場冷却の後、昇温過程で測定を行った。昇温に伴い帯磁率はゆるやかに減少し、41 K において、構造転移を反映する飛びが見られた。これは先行研究の結果と一致する[17]。

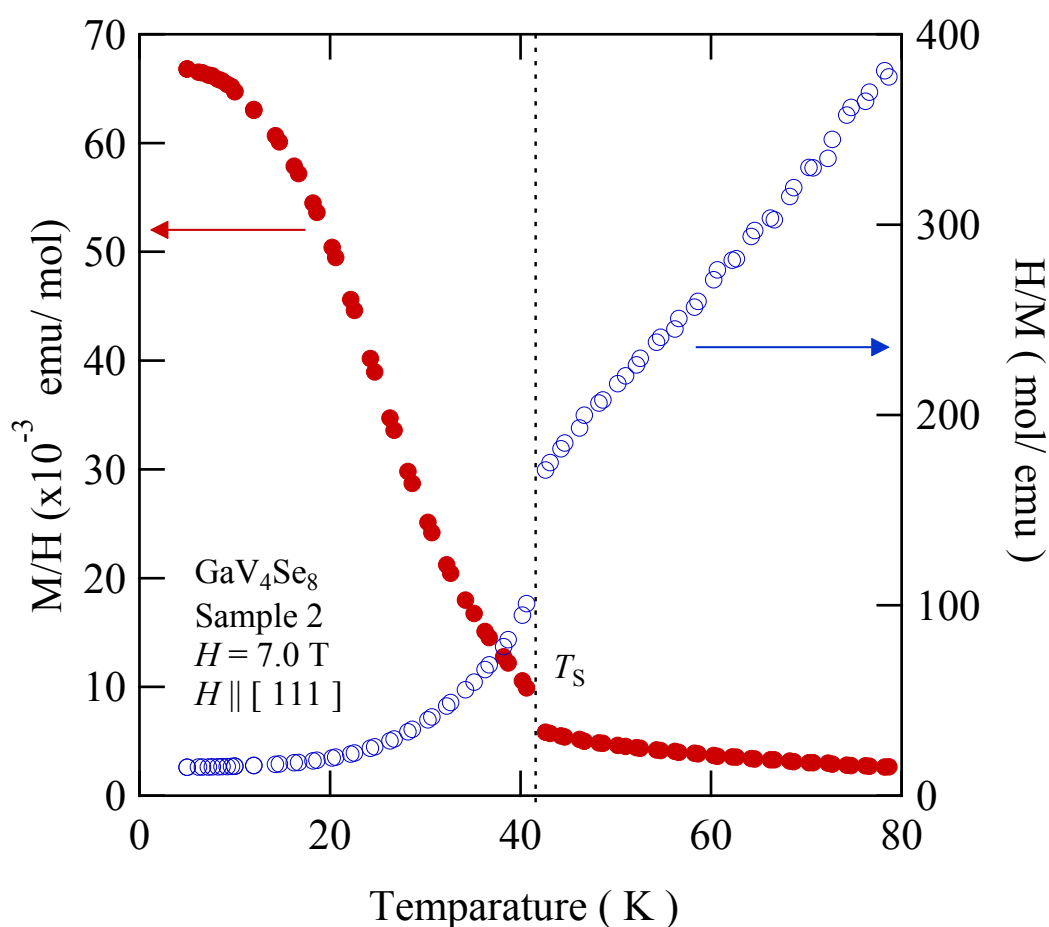


図 4-5

各方向における磁化率 $\chi$ 、逆帯磁率 $H/M$ の温度依存性。磁化率は塗りつぶしマーカー、逆帯磁率は白抜きのマーカーで示した。 $T = 41$  K の点線は目安である。



### 4.3 $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトルの角度依存性

1.3.2 で述べたように、 $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  は  $T_S = 41 \text{ K}$  で構造相転移を引き起こす。構造相転移に伴う電子状態の変化を調べるために、 $T_S$  の上下で様々な方向に磁場を印加して信号を測定した。

まず、 $T > T_S$  における測定結果について述べる。温度  $T = 120 \text{ K}$ 、外部磁場  $H = 5.00 \text{ T}$  の条件下で、図 4-6 に示す  $(1\bar{1}0)$  面内で磁場方向を変化させて測定を行った。なお、磁場方向と  $[001]$  の成す角を  $\theta$  とし、 $[111] \rightarrow [110]$  の方向を正回転とした。得られたスペクトルを図 4-7 に示す。55.7 MHz 付近に、磁場印加方向を変化させても位置を変えない 1 本のピークが観測された。しかし、角度によってはスペクトル強度が低く、信号が見えないことがある。これはスピンエコー減衰率  $1/T_2$  が磁場印加方向に応じて変わり、いくつかの角度では、大きな  $1/T_2$  のために信号が検出できないためだと考えられる。また、スペクトルの幅は角度に応じて変化しているように見える。これは、電気四重極相互作用に起因するスペクトルの分裂と関係しているように思われるが、詳しいことは分かっていない。いずれにしても、スペクトルの重心は印加磁場方向を変化させてもシフトしているようには見えず、 $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  は  $T > T_S$  で等方的な NMR シフトを示すと言える。これは、図 1-4 に示したように、3重縮退した  $t_2$  軌道に等確率で 1 個の不對電子が占有した結果、各 V サイトで電子雲が等方的に広がることに起因するためと考えられる。

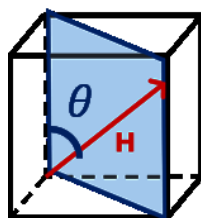


図 4-6  $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトルの角度依存性測定における回転方向

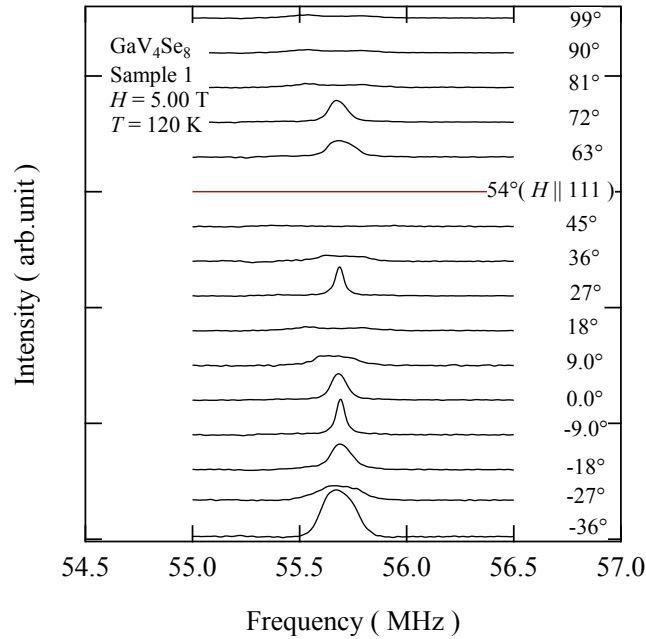


図 4-7  $T = 120 \text{ K}$ 、 $H = 5.00 \text{ K}$ において角度回転させたときの $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトル。信号はピークは最大強度で規格化している。

続いて、 $T < T_S$ における角度依存性の測定結果について述べる。この温度領域では構造転移に伴って4つのドメインが形成されるため、 $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトルの角度依存性から各ドメイン由来の信号を分離することを試みた。本測定は温度 $T = 30 \text{ K}$ 、共鳴周波数 $f = 75.96 \text{ MHz}$ の条件下にて行い、磁場掃引法によりスペクトルを得た。磁場印加方向は、以下に示すような互いに直行する2つの面内である。

( $1\bar{1}0$ )面 (図 4-8 左) :  $[001] \rightarrow [111] \rightarrow [110]$ を通る( $1\bar{1}0$ )面内に磁場を印加した。磁場方向と $[001]$ の成す角を $\theta$ とし、 $[111] \rightarrow [110]$ の方向を正回転とした。

( $\bar{1}\bar{1}2$ )面 (図 4-8 右) :  $[1\bar{1}0] \rightarrow [111] \rightarrow [\bar{1}10]$ を通る( $\bar{1}\bar{1}2$ )面内に磁場を印加した。磁場方向と $[111]$ の成す角を $\beta$ とし、 $[111] \rightarrow [\bar{1}10]$ の方向を正回転とした。

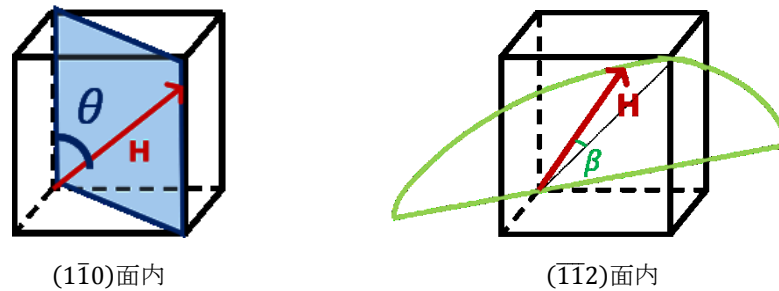


図 4-8  $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトルの角度依存性測定における回転方向

一般に、軸対称の結晶において、NMR シフトの角度依存性 $K(\theta)$ は、等方的シフト $K_i$ と異方的シフト $K_a$ を用いて

$$K(\alpha) = K_i + K_a(3 \cos^2 \alpha - 1) \quad (4-1)$$

とかける。ここで $\alpha$ は対称軸と磁場の成す角度である。 $(1\bar{1}0)$ 面内の磁場の単位ベクトルは回転角 $\theta$ を用いて

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sin\theta, \sin\theta, \sqrt{2}\cos\theta)$$

$(\bar{1}\bar{1}2)$ 面内の磁場の単位ベクトルは回転角 $\beta$ を用いて

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\cos\beta + \sqrt{3}\sin\beta, \sqrt{2}\cos\beta - \sqrt{3}\sin\beta, \sqrt{2}\cos\beta)$$

のように表せる。これらの磁場印加方向と4つのドメインの主軸 $z_i$ [111]、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ が成す角度 $\alpha$ を計算することで、ナイトシフト $K(\alpha)$ が得られる。ここで、 $\cos \alpha$ は表 4-2 に示す表式で与えられる。

表 4-2 各ドメインにおける $\cos\alpha$

	domain①	domain②	domain③	domain④
$\theta$ 回転	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta + \cos\theta)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\theta$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta + \cos\theta)$
$\beta$ 回転	$\cos\beta$	$-\frac{1}{3}\cos\beta - \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta$	$-\frac{1}{3}\cos\beta + \sqrt{\frac{2}{3}}\sin\beta$	$-\frac{1}{3}\cos\beta$

表 4-2 より、 $(1\bar{1}0)$ 面に磁場を印加する時、Domain②と③が重なるために3本のピークが観測され、 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 面に磁場を印加すると4本のピークが観測されることが予想される。ただし、ここでは、3.2.2 で述べた原子核の電気四重極相互作用による NMR スペクトルの分裂は考慮していない。以下に示すが、本物質では $^{51}\text{V}$ 核の四重極分裂幅がスペクトル線幅に比べて小さく、分裂構造がマスクされてしまうので、この効果を考える必要がない。

図 4-9 に2通りの磁場印加状況で得られたスペクトルを示す。 $(1\bar{1}0)$ 面内の回転では大きく動く3本のピークと、7.2 T 付近に位置を変えない3本のピークがみられた (図 4-9(a))。一方、 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 面内の回転では大きく動く4本のピークと、7.2 T 付近に位置を変えない3本のピークが得られた (図 4-9(b))。位置を変えない3本のピークは、電気四重極相互作用のために分裂した $^{69}\text{Ga}$ 核由来の NMR 信号である。測定周波数を $f$ 、磁場を $H_{\text{ext}}$ 、磁気回転比 $\gamma = 11.1988$ として、式(3-22)、(3-23)により得られる

$$^{51}K = 1 - \frac{f}{\gamma H_{\text{ext}}} \quad (4-2)$$

の関係式を用いて $^{51}\text{V}$ 核の NMR シフト $^{51}K$ を評価し、その角度依存性を図 4-10 にまとめた。さらに式(4-1)を $K_i = -10\%$ 、 $K_a = 5.0\%$ を代入して $K(\theta)$ と $K(\beta)$ の計算値を描くと、実験結果とよい一致を示した。こうして各ピークの由来が明らかとなった。スペクトルの角度依存性を注視すると、 $(1\bar{1}0)$ 面内の回転では $27^\circ \sim 99^\circ$ の範囲、 $(1\bar{1}2)$ 面内の回転では全範囲において Domain①の信号が2本に割れているのがわかる。これは、1.3.2 で述べた、NMR 的に等価であるV1サイトとV2サイトが分かれて観測されたためと考えられる。

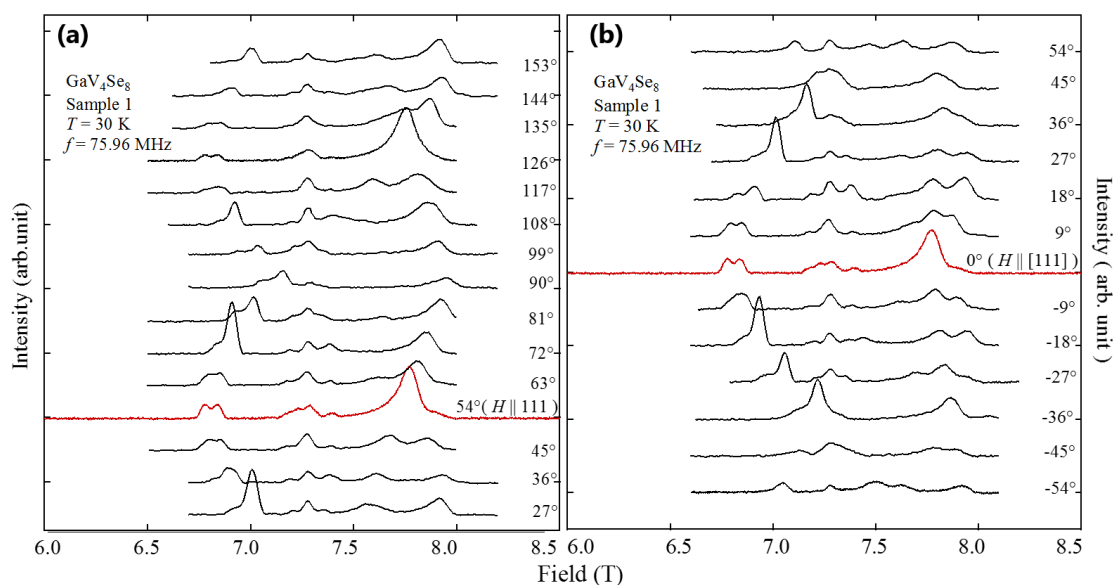


図 4-9 角度回転させた $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトル。それぞれ $9^\circ$ ごとにサンプルを回転させた。 $H \parallel 0^\circ$ におけるスペクトルを赤で示している

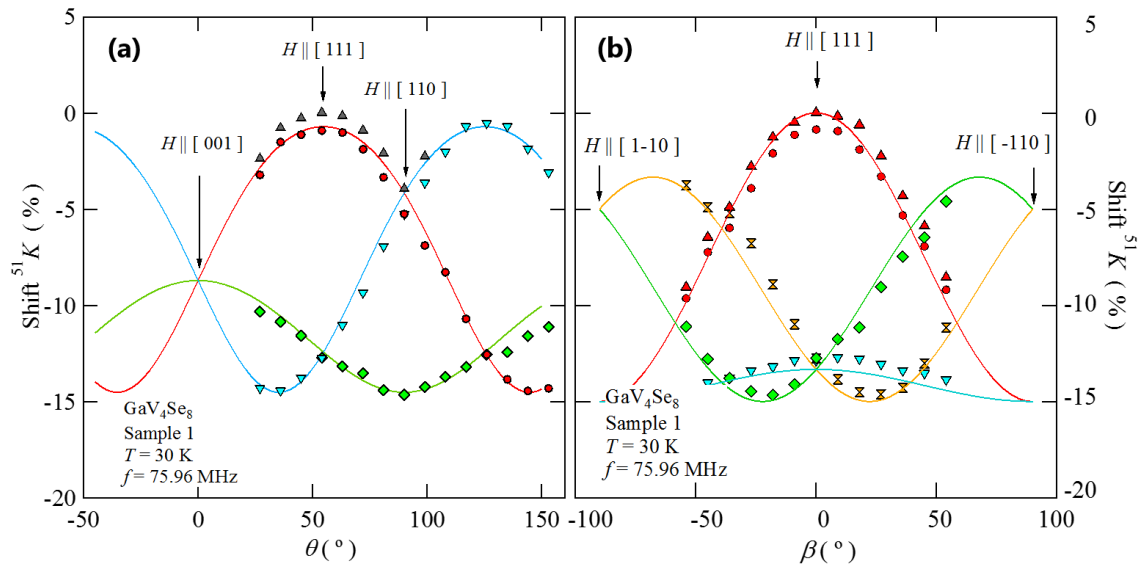


図 4-10  $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトルの角度依存性測定の測定結果と計算結果。実線が計算結果、マーカーが実験結果である。それぞれの色は図 1-11 に示したドメインの主軸を示す矢印の色に対応している。

#### 4.4 シフト $K_z$ 、 $K_x$ の温度依存性と結合定数

3.3 で述べたように超微細結合定数は以下の関係式で表される。

$$A = \frac{K}{\chi} N \mu_B \quad (4-3)$$

本節では、前節で得られた、 $H \parallel [111]$ ならびに、 $H \parallel [110]$ における NMR シフトの温度依存性を調べ、式(4-3)を用いて結合定数を評価した。

$H \parallel [111]$ において検出される Domain①の信号よりシフト $K_z$ 、 $H \parallel [110]$ において検出される Domain②④のシフト $K_x$ を評価し、その温度依存性を調べた。7.012 T の磁場中において、20 K から70 K の温度領域で測定されたそれぞれの NMR スペクトルを図 4-11 に示す。 $T > T_S$ では、NMR シフトがほぼ等方的であるため、 $H \parallel [111]$ と $H \parallel [110]$ のスペクトルが重なって観測される。一方、 $T < T_S$ では NMR シフトが異方的で、2種類のスペクトルのシフトは異なる温度依存性を示す。黄色で示した $H \parallel [110]$ での Domain ①由来のスペクトルは、温度を変えてもほとんど位置を変えない。一方で、紫色で描いた $H \parallel [110]$ の Domain②④由来のスペクトルは、低温に向かうにしたがって大きく低周波側へシフトした。これらのピーク周波数より評価される $K_z$ と $K_x$ の温度依存性は、帯磁率の温度依存性に比例する。図 4-12 に、縦軸をシフト $K$ 、横軸を磁化率 $\chi$ とした $K - \chi$ プロットを示す。 $K_z$ 、 $K_x$ ともに比例関係が見られる。

$T > T_S$ では、結合定数 $A_z$ 、 $A_x$ は

$$\begin{aligned} A_z &= (-2184 \pm 72) \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \times 10^{-2} \\ &= -121919 \pm 2344 \quad [\text{Gauss}/\mu_B] \\ &= -12.2 \pm 0.2 \quad [\text{T}/\mu_B] \end{aligned} \quad (4-4)$$

$$\begin{aligned} A_x &= (-1975 \pm 42.4) \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \times 10^{-2} \\ &= -110252 \pm 2344 \quad [\text{Gauss}/\mu_B] \\ &= -11.0 \pm 0.2 \quad [\text{T}/\mu_B] \end{aligned} \quad (4-5)$$

となる。この温度領域では結合定数はほぼ等方的であることがわかる。

一方、 $T < T_S$ では、直線の傾きより

$$\begin{aligned} A_z &= (90 \pm 6.5) \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \times 10^{-2} \\ &= -5024 \pm 2623 \quad [\text{Gauss}/\mu_B] \\ &= -0.502 \pm 0.036 \quad [\text{T}/\mu_B] \end{aligned} \quad (4-6)$$

$$\begin{aligned} A_x &= (-2461 \pm 46.9) \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \times 10^{-2} \\ &= -137383 \pm 2623 \quad [\text{Gauss}/\mu_B] \\ &= -13.7 \pm 0.3 \quad [\text{T}/\mu_B] \end{aligned} \quad (5-1)$$

を得る。 $T > T_S$ と比較すると、大きな異方性を有することが分かる。このような大きな異方性の発生は、構造転移に伴う軌道秩序と密接に関係する。 $\text{GaV}_4\text{X}_8$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) では Pocha らが提案したように、構造転移に起因した $\text{V}_4$ 四面体クラスタ内の分子軌道の対称性の低下により、不対電子が占有する軌道が $t_2$ から $a_1$ になる[12]。 $a_1$ 軌道は 1.3.1 図 1-4

に示すように、4つのVサイトが持つ $3z^2 - r^2$ 軌道の足し合わせとして記述される。従って、各 $^{51}\text{V}$ 核の周りには図 4-13 に示すような電子雲の分布が予想される。磁場が主軸 $z$ 方向に対して平行にかかっている時、磁気双極子相互作用により生じる磁場 $H_{\text{dip}}$ とフェルミの接触相互作用により生じる磁場 $H_F$ が互いに反対方向を向き、打ち消しあうために超微細結合定数の値は小さくなる（図 4-13(a)）。一方、磁場が主軸方向に対して垂直に印加されている時、2つの相互作用によって発生する内部磁場は同じ方向を向くために、超微細結合定数の値は大きくなることを期待される（図 4-13(b)）。 $K$ - $\chi$ プロットより得られた $A_z$ と $A_x$ の大きな差は、このような異方的な電子雲の形状を反映しているものと解釈できる。

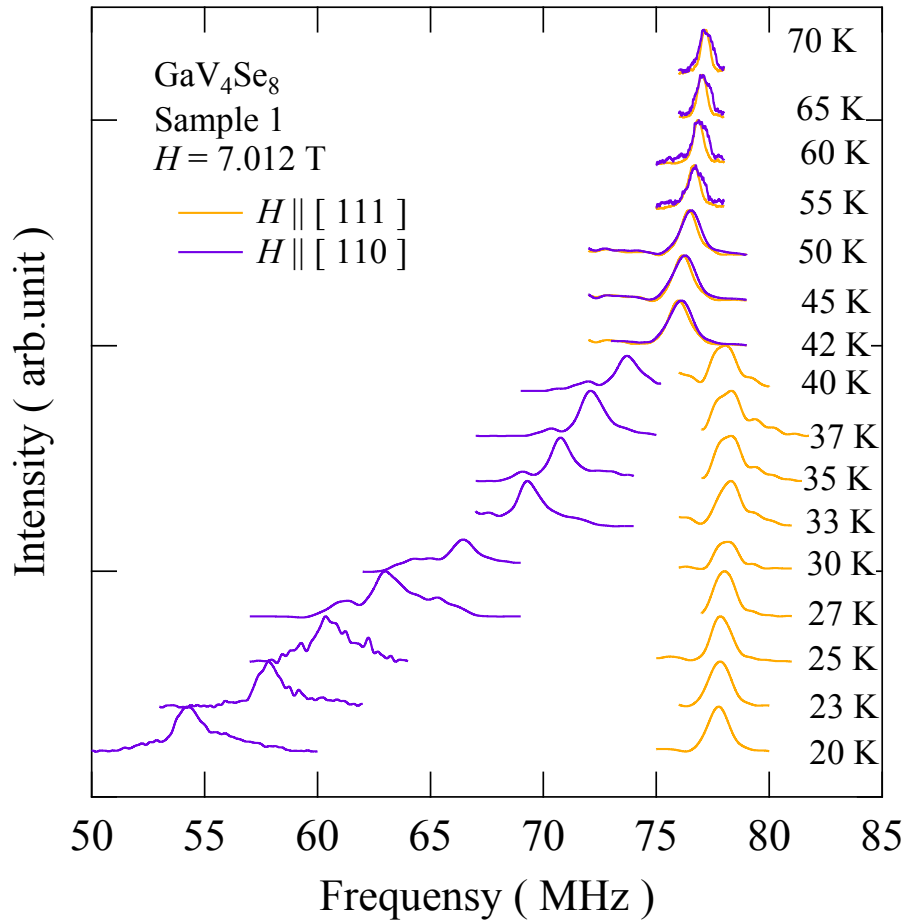


図 4-11 シフト $K_z$ 、 $K_x$ の温度依存性のスペクトル図。黄色で描かれているものが $K_z$ 、紫色で描かれているものが $K_x$ である。

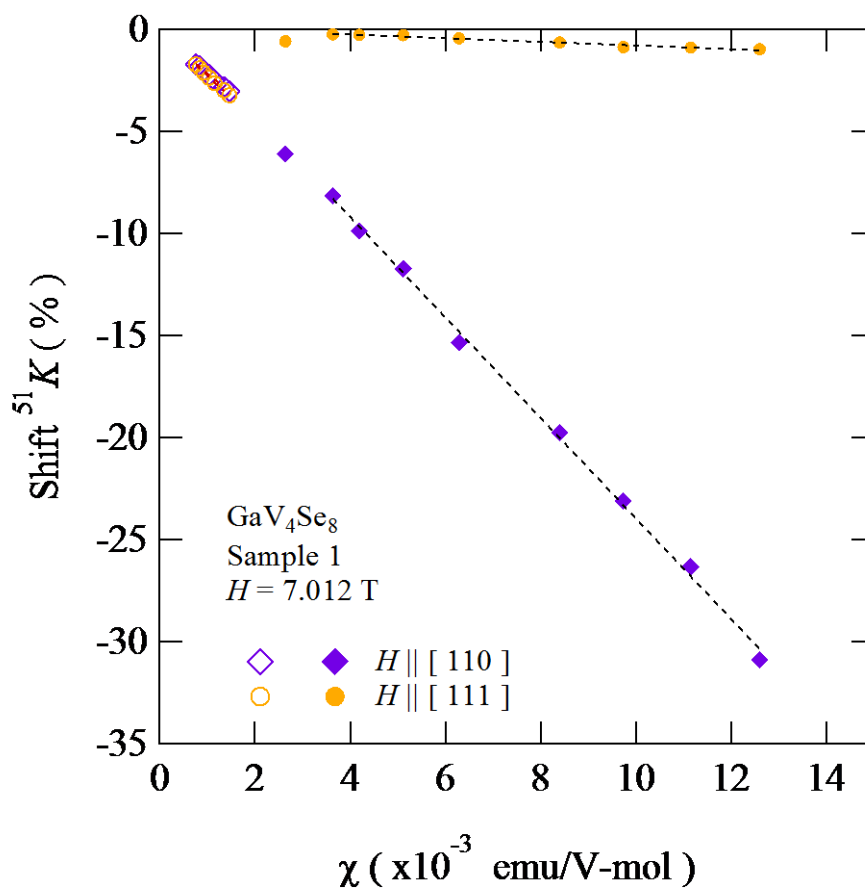
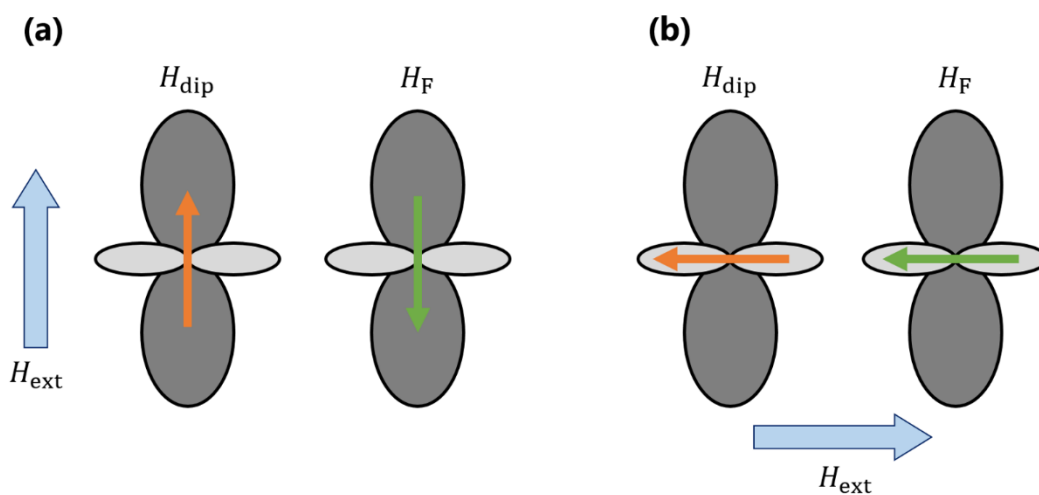
図 4-12  $K$ - $\chi$ プロット。

図 4-13 各磁場印加方向における磁気双極子磁場 $H_{\text{dip}}$ （橙色線）とフェルミの接触相互作用による磁場 $H_{\text{F}}$ （緑色線）の関係。(a) 主軸 $z$ について磁場が平行なとき。(b) 主軸 $z$ について磁場が垂直なとき。



## 4.5 NMR スペクトルの形状予想

SkL相の NMR 測定は前例がないため、まず NMR スペクトルの形状をシミュレーションしたい。

まず、Cyc.相の磁気構造について確認する。GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>では、zx面をらせん面とする Cycloidal 型らせんが形成される。位置 $\vec{r}$ におけるスピンの単位ベクトルは、

$$\vec{S}_{\text{Cyc.}} = -\frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cos \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \sin \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] \right\} \quad (4-1)$$

のように書ける。ここで、 $2\pi q/a$ は磁気変調の周期を表し、その方向は $x$ 軸方向としている。SkLは、3つの変調ベクトル $\vec{q}$ を持つらせんの磁気構造の重ね合わせとして表すことができる。例えば、Neel 型 SkLを構成する各スピンの単位ベクトル $\vec{S}_{\text{Neel.}}$ は3種の Cycloidal 型らせんスピンベクトルの和として

$$\begin{aligned} \vec{S}_{\text{Neel.}} = & -\frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cos \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \sin \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] \right. \\ & + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cos \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \sin \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] \\ & \left. + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cos \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \sin \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] \right\} \quad (4-2) \end{aligned}$$

と書ける。一方、Bloch 型 SkLのスピンの式 $\vec{S}_{\text{Bloch.}}$ は Proper 型らせんスピンベクトルの和として

$$\begin{aligned} \vec{S}_{\text{Bloch.}} = & -\frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cos \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \sin \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] \right. \\ & + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cos \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \sin \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] \\ & \left. + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cos \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \sin \left[ \frac{2\pi q}{a} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] \right\} \quad (4-3) \end{aligned}$$

のように書ける。これらの式を用いて、得られる磁気モーメント配列を図 4-14 に示す。

(a)～(c)は $xy$ 面への投影図であり、(d)～(f)は $z$ 成分の等高線プロットである。このようにして得られた磁気モーメントの1つ1つが $^{51}\text{V}$ 核に内部磁場を発生させ、その分布についてヒストグラムを計算することで NMR スペクトルが得られる。各格子点上の $^{51}\text{V}$ の NMR 周波数 $f$ を計算すると

$$f = \gamma \left| M \begin{pmatrix} A_x \\ A_x \\ A_z \end{pmatrix} \vec{S} \right| \quad (4-4)$$

と書ける。ここで、 $\gamma$ は $^{51}\text{V}$ 核の磁気回転比、 $M$ は磁気モーメントの大きさ、 $A_z$ と $A_x$ は $K$ - $\chi$ プロットで得られた各結合定数、 $\vec{S}$ はスピンの方位ベクトルである。

各原子核位置における共鳴周波数についてヒストグラムを取ると、NMR スペクトルが得られる。図 4-14(g)～(i)は、各磁気相において期待される NMR スペクトルである。計算では、以降の測定結果との整合性を持たせるため、磁化 $M = 0.4603 \mu_B$ とした。Cyc. 相のスペクトルは74 MHz 付近と2 MHz 付近にエッジを有するダブルホーン状の形状を持つ。このような形状のスペクトルが得られる理由について簡単に説明したい。まず、74 MHz 付近のエッジは、 $x$ 方向を向くモーメントの作る内部磁場を受ける原子核に対応している（図 4-15 緑点線）。一方で、2 MHz 付近のエッジは $z$ 方向のモーメントの影響を受ける原子核に対応している（図 4-15 黄色点線）。また、エッジ間が連続的に繋がっていることは、スピン構造が連続的に変化することと関係している。

各相でのシミュレーションスペクトルを比較すると、Cyc.相で見える高周波のエッジはSkL.相でも観測されることが計算により分かる。これは、Cyc.相と同様にSkL.相でも $x$ 方向を向くモーメントが存在するためである。一方、低周波のスペクトル形状は相ごとに異なる特徴を有する。これらの特徴を判別できる測定スペクトルが得られれば、相の判別が可能となるだろう。

ここで用いた磁化 $M$ は、磁化測定から得られた飽和磁化の値と大きさに明らかな差がある。現在、この差の原因はよく分かっておらず、今後考えるべき課題の一つである。

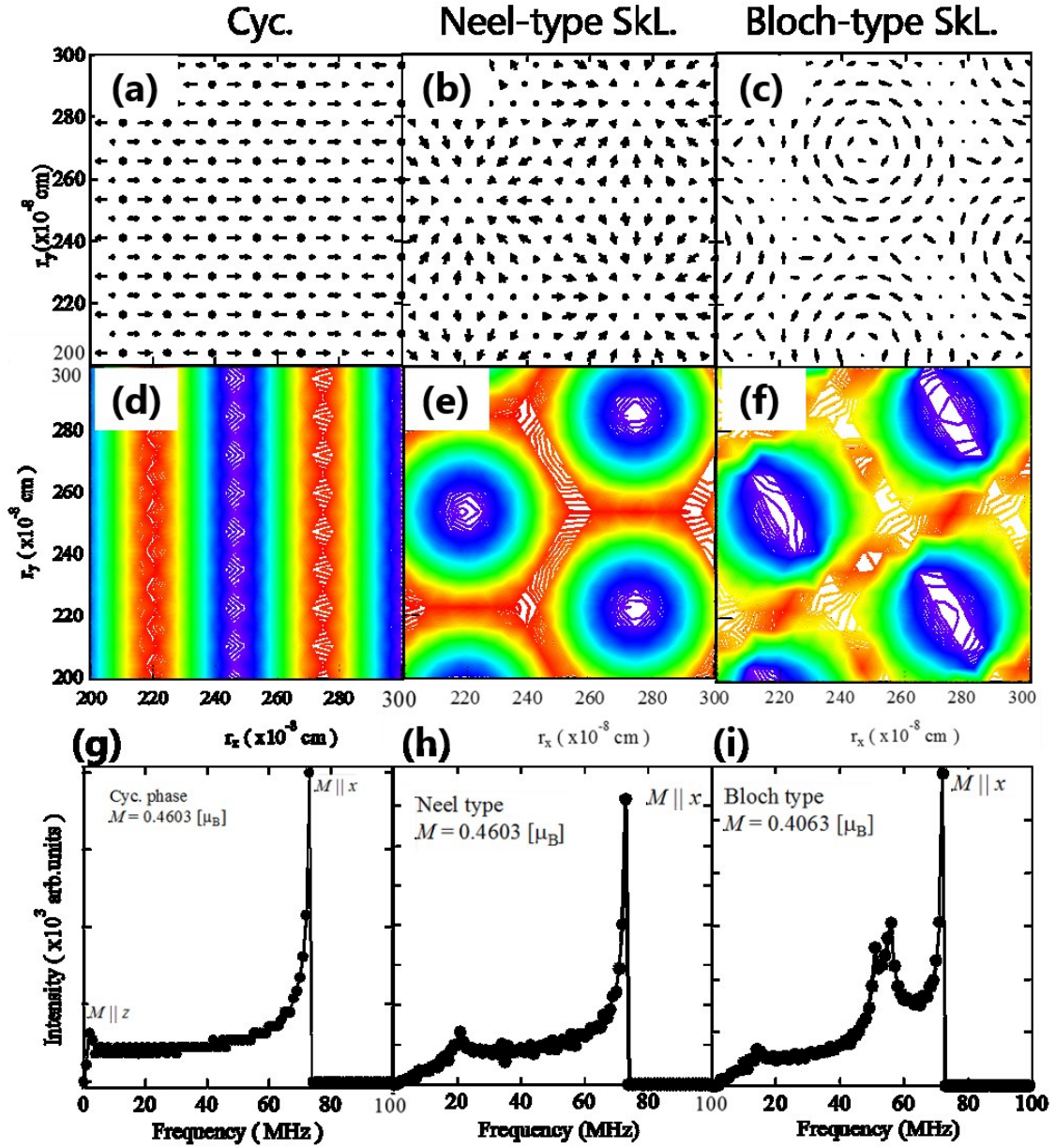


図 4-14

各磁気相における磁気配列とスペクトル形状のシミュレーション結果。左から順に、Cyc相、Neel型SkL相、Bloch型SkL相について示してある。(a)~(c) 各磁気相での $xy$ 平面におけるモーメントの配列。(d)~(f) 各磁気相での $z$ 方向のモーメントの配列。赤が上向き、青が下向きを示している。(g)~(i) 各磁気相でのスペクトル形状。どの磁気相においても74 MHz付近でピークをもつ。これは $x$ 方向のモーメントに対応している。

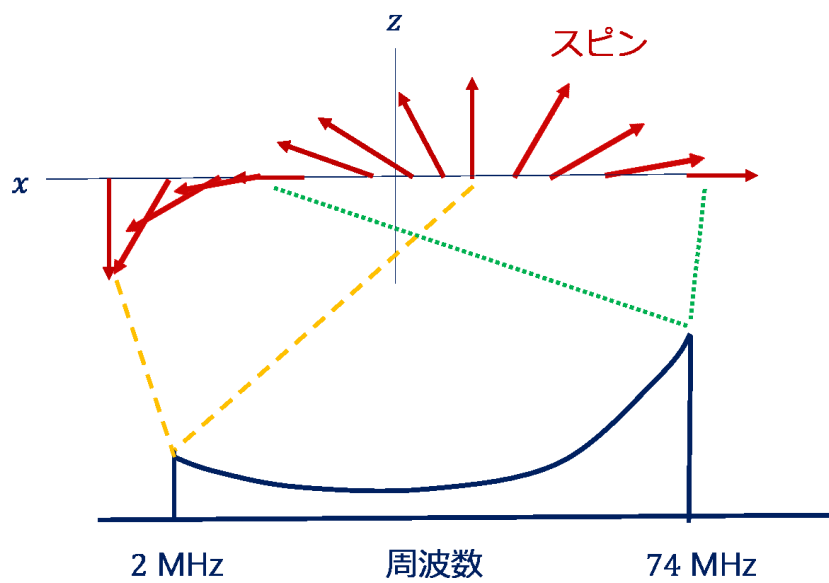


図 4-15      スペクトル形状とスピン構造の関係。

## 4.6 NMR スペクトルの磁場依存性

SkL は、(111)面内に存在する磁気伝搬ベクトル $\vec{q}$ に対して垂直に磁場を印加したとき形成されることが知られている。そのため、秩序相での測定は4.2 K、 $H \parallel [111]$ の条件下で行った。この磁場印加方向では4つのドメインは次の2タイプに分類される。主軸 $z$ に磁場がかかる Domain①と、 $z$ と $109^\circ$ をなす方向に磁場がかかる Domain②~④である。このことから、2種類のスペクトルが観測されると予想できる。

図 4-16(a)に、励磁過程において測定した $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトルの全体像を示す。本測定では、35 MHz 以上の領域を $\tau = 5.0$  us、35 MHz 以下の領域を $\tau = 8.5$  us として測定した。これは低周波側ではスピネコーがリングングに飲まれてしまい、正しく測定できないためである。0.00 T では、74 MHz 付近に鋭いピーク (S1) と、32 MHz 付近にもう1つのピーク (S3) が観測された。4.5 で示したように、S1 は $x$ 方向を向いたモーメントの作る内部磁場を受ける $^{51}\text{V}$ の信号と考えられる。一方、S3 は Cyc.のスピネ構造から特定できない周波数位置のピークである。これは、Ga サイトの欠損の周期が一定でないために、ブリージングパイロクロア格子を組むことができなかったサイト由来の信号であると考えられる。本来、Cyc.相では図 4-14(g)で示したように、2つのエッジの間を連続的につなぐようなスペクトルが得られるはずだが、本測定においてはそのような有限のスペクトル強度が中間周波数帯に観測されなかった。これは、本物質のスピネコー減衰率 $1/T_2$ が大きく、また、低周波に向けて増大するためだと考えられる。スペクトルシミュレーションによれば、2 MHz にもう一方のエッジの出現が期待されるが、コイルの測定範囲外であり、また、低周波領域の測定の困難さのために、本研究では観測を断念した。以降は、S1 に注目した測定・解析の結果を説明する。

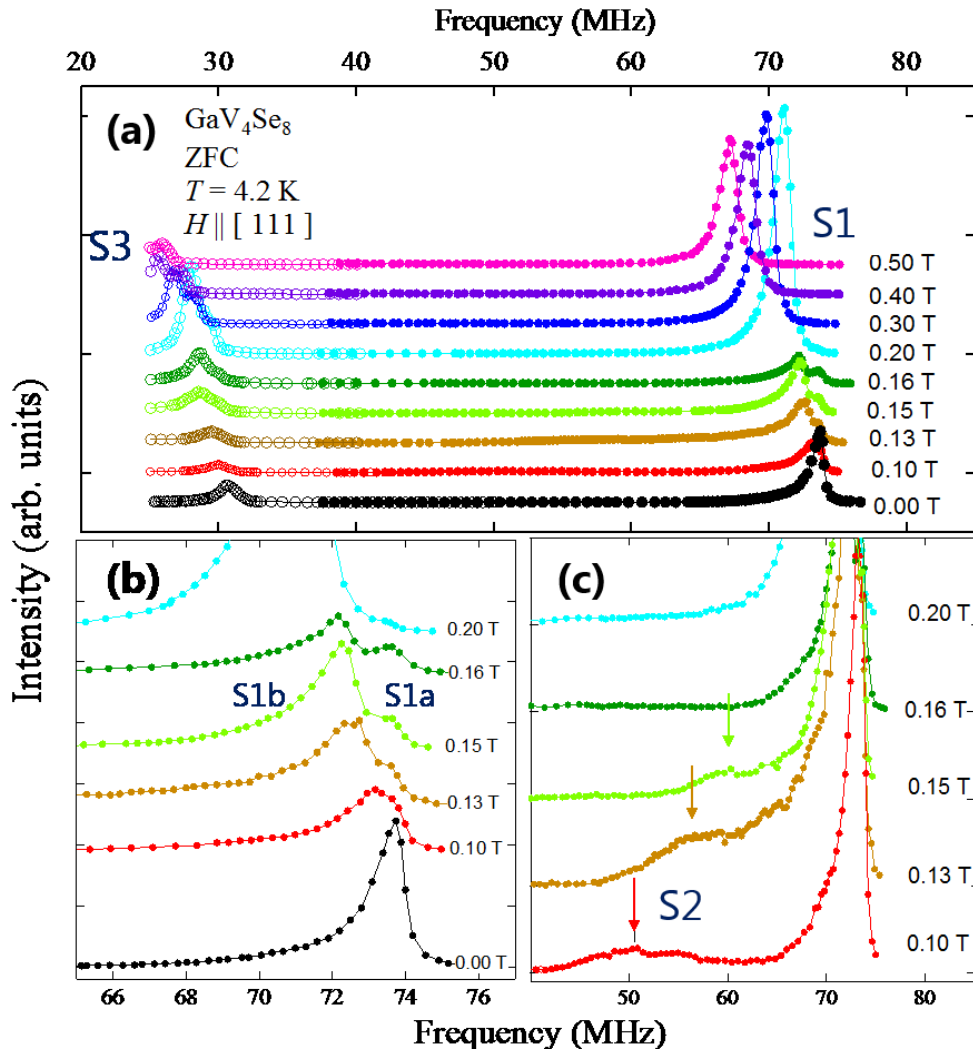


図 4-16  $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトルの(a)磁場依存性と(b)(c)拡大図。塗りつぶし丸は $\tau = 5\text{ us}$ 、白抜き丸は $\tau = 8.5\text{ us}$ で測定した。

図 4-16(b)に0.00~0.20 T にかけて測定した S1 の磁場依存性を示す。S1 は磁場を強くしていくと2つに分裂する。一方 (S1a) は同じ周波数位置にとどまり続けた後、0.20 T で消失し、他方 (S1b) は次第に低周波側へシフトする。各ピークの信号強度の磁場依存性を図 4-17 に示す。S1a は0.17 T 以上で強度が次第に下がっていき、0.2 T 以上で信号が消失する。一方、S1b は0.16 T で一時的に強度が下がるが、0.19 T に向けて強度が急激に増大する。

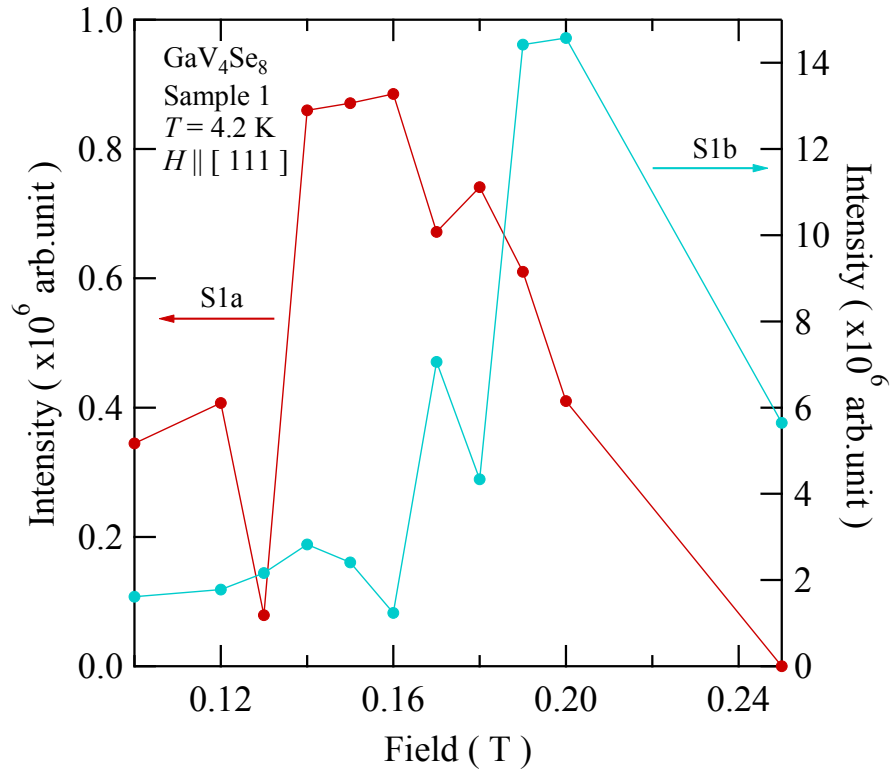


図 4-17 励磁過程における S1a、S1b の信号強度の磁場依存性。

本物質では、 $V_4$  クラスタ間には強磁性的な相互作用が働くために、低磁場領域では 3.4.4 で述べた振動磁場と NMR 信号の増強効果が存在すると考えられる。そこで、NMR 信号を最大にするための入力ラジオ波信号の強度より増強因子  $\eta_1$  を評価し、その磁場依存性を図 4-18 に示した。 $T = 30$  K における入力ラジオ波信号の強度を基準とし、増強因子  $\eta_1$  を見積もると、零磁場では S1a、S1b 共に 16 倍もの増強効果が存在するが、高磁場に向かうに従ってその値は 1 に近づき、次第に増強効果が消えていく。低磁場領域において S1a、S1b の振動磁場に差はみられなかった。

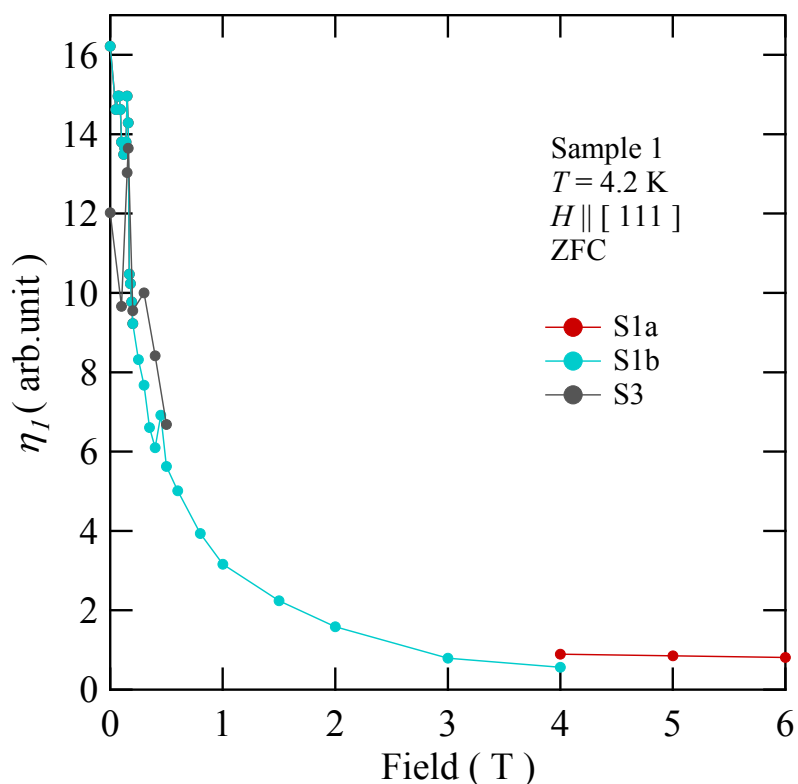


図 4-18 各ピークの Enhancement factor  $\eta_1$  の磁場依存性。  $T = 30$  K における振動磁場の大きさを基準として見積もった。

S1a と S1b の磁場依存性を詳しく探るため、FT スペクトルを測定した。図 4-19 にスペクトルの詳細な磁場依存性を示す。スペクトルシフトの様子を見やすくするために、スペクトルの強度は規格化してある。2種類のスペクトル S1a と S1b は、磁場の印加に伴って図 4-20 に示すような周波数シフトをすることがわかった。さらに、励磁過程では図 4-16(c)に示すようなブロードなスペクトル (S2) や図 4-19 に示すような 4.00 T 以上で高周波側へシフトする信号を観測した。



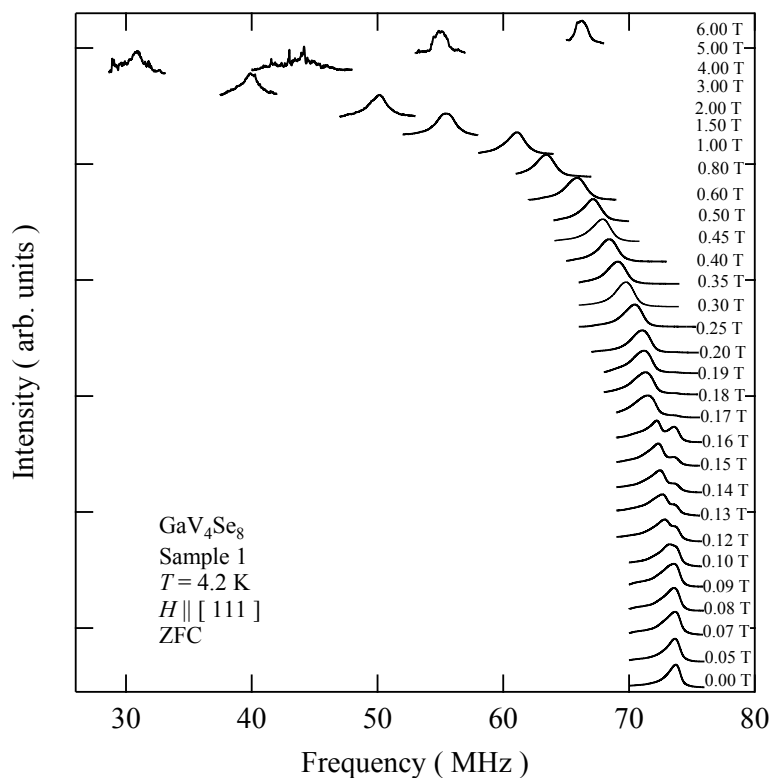


図 4-19 S1a、S1b のスペクトルのより詳細な磁場依存性。Intensity がもっとも高いところで規格化してある。

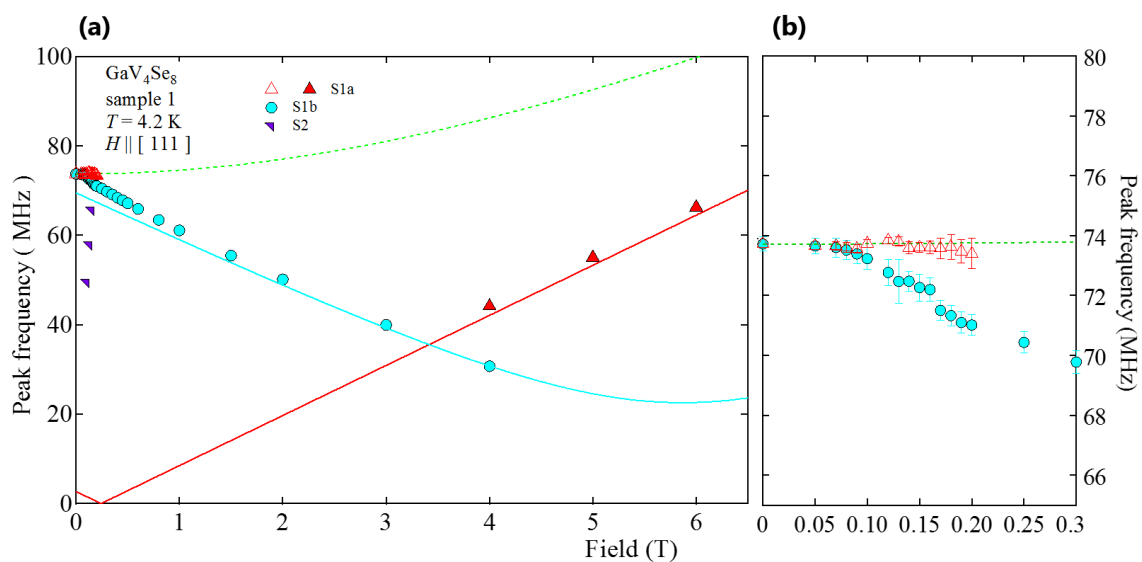


図 4-20 (a)ピーク周波数の磁場依存性の磁場に対するプロットと、ピーク周波数の磁場依存性の計算結果と (b)低磁場領域の拡大図。マーカーが測定結果、ラインが計算結果である。

これらのピーク、ならびにエッジの素性を明らかにするため、以下に挙げる磁気構造の際に期待される NMR 周波数の振る舞いを考察した。

- (1) Domain①のモーメントが $xy$ 平面内にあるとき (図 4-20 緑点線、図 4-21(1))。

これは Domain①の Cycloidal 型らせんや SkL.において、一部の磁化が満たす条件であり、この条件を満たすVサイトの原子核はこれまでに述べたような、連続的な NMR スペクトルの高周波エッジを形成する。従って、この条件から得られる NMR 周波数の振る舞いは Domain①のらせん構造、もしくは、SkL.由来の連続スペクトルの高周波エッジの磁場依存性に対応する。この周波数は

$$f_1 = \gamma \left| H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + M \begin{pmatrix} A_{xx} & & \\ & A_{xx} & \\ & & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right| \quad (4-7)$$

のように書ける。

- (2) Domain①において磁気モーメントが主軸 $z$  (磁場印加方向) を向いているとき (図 4-20 赤線、図 4-21(2))。

これは Domain①の FM 相における振る舞いを想定しており、その周波数は

$$f_1 = \gamma \left| H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + M \begin{pmatrix} A_{xx} & & \\ & A_{xx} & \\ & & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right| \quad (4-8)$$

と書ける。

- (3) Domain②～④のモーメントが磁場に平行なとき (図 4-20 水色線、図 4-21(3))。

この条件では、Domain②～④が FM 相に至り、さらに、揃った磁気モーメントの向きが磁場印加方向と一致する場合を想定している。ここでは Domain③を例として取り上げる。Domain③では磁場の向きが

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

で与えられ、その周波数は

$$f_3 = \gamma \left| H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ -\frac{1}{3} \end{pmatrix} + M \begin{pmatrix} A_{xx} & & \\ & A_{xx} & \\ & & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \right| \quad (4-9)$$

として書ける。以上の状況を模式的に描くと、図 4-21 のようになる。

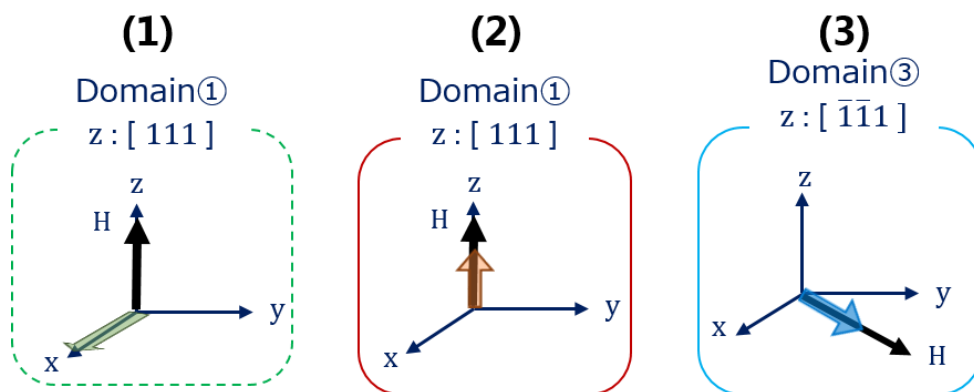


図 4-21 各モデルの模式図。黒い矢印は磁場印加方向を表し、図 4-20 に示した曲線の色と対応する色の矢印がモーメントを表している。

磁化  $M = 0.4805 \mu_B$  として、これら3つの条件下の NMR 周波数の磁場依存性を描くと、図 4-20 の緑色の点線、赤色の実線、水色の実線を得る。(1)は S1a の磁場依存性をよく再現しており、S1a は Domain①由来の信号であると考えられる。(2)は4.00~6.00 Tにおいて、磁場の増加に伴い高周波へ移動するスペクトルの振る舞いをほぼ再現しており、この磁場領域において観測されたピークは FM 状態となった Domain①由来であると示唆される。(3)は S1b の振る舞いをおおよそ再現する。ただし、厳密には S1b と S3 は 4.00 T 以上で一致した振る舞いを示すものと考えられる。これは  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  における容易面型の異方性に起因する。Domain②~④では、円錐状に分布した磁気モーメントはその円錐を閉じた後、強磁性的に磁気モーメントの向きをそろえるが、この方位が磁気異方性のために印加磁場の方向から傾いてしまう。この異方性のエネルギーを打ち破り、磁気モーメントが磁場の向きに揃うためには、4.00 T 程度の強さの磁場が必要であると考えられる。この容易面型の異方性の存在は、ESR による先行研究[20]によって報告されており、本結果はこれと整合する。

Domain②~④におけるらせん状の磁気配列は、印加磁場を強めていくと円錐を描いた後、その円錐を閉じていく。例えば、図 4-22 に示すように Domain③では円錐の中心角  $\alpha$  が閉じ、そして円錐の主軸と Domain③における主軸の1つ  $y_3$  の成す角  $\beta$  が  $19.4^\circ$  に近づいていくはずである。この過程で、ダブルホーン状の NMR スペクトルは2つのエッジの間隔を狭めていき、やがて1本になることが予想される。実際、74 MHz のピークは低周波側へシフトし、さらに図 4-16(c)に示すようにブロードなピーク S2 が高周波側へシフトしていく様子が見られる。0.20 T で S1b の Intensity が急増したのは、この2つのエッジが重なったためと考えられる。図 4-20(b)に示すように S1b は0.19 T で共鳴周波数にわずかなとびを示す。これは円錐が閉じ、モーメントが一方向に定まったことに対応する。エッジの周波数の磁場依存性は、以下に示すような  $\alpha$  と  $\beta$  を用いた式で書き

表される。そこでまず、 $H < 0.17$  T の領域では円錐状に分布する磁気モーメントを用いて NMR 周波数の分布を調べた。ここで、各 NMR 周波数は、 $\alpha$ 、 $\beta$ に加えて円錐上の任意の点を指定するために必要なパラメータ $\theta$ を用いて

$$f_3 = \gamma \left| H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} \end{pmatrix} + M \begin{pmatrix} A_{xx} & & & \\ & A_{xx} & & \\ & & A_{zz} & \\ & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \alpha \sin \theta \\ \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos \theta \\ -\cos \alpha \sin \beta + \sin \alpha \cos \beta \cos \theta \end{pmatrix} \right| \quad (4-10)$$

のように書ける。実験により得られたスペクトルとヒストグラムを比較することで $\alpha$ と $\beta$ を得た。一方、 $H \geq 0.17$  T の領域では高周波エッジの周波数が

$$f_3 = \gamma \left| H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} \end{pmatrix} + M \begin{pmatrix} A_{xx} & & & \\ & A_{xx} & & \\ & & A_{zz} & \\ & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \beta \\ -\sin \beta \end{pmatrix} \right| \quad (4-11)$$

に従うとして、実験により得られたピークに沿うように $\beta$ を決めた。こうして得られた $\alpha$ 、 $\beta$ の磁場依存性を図 4-23 に示す。

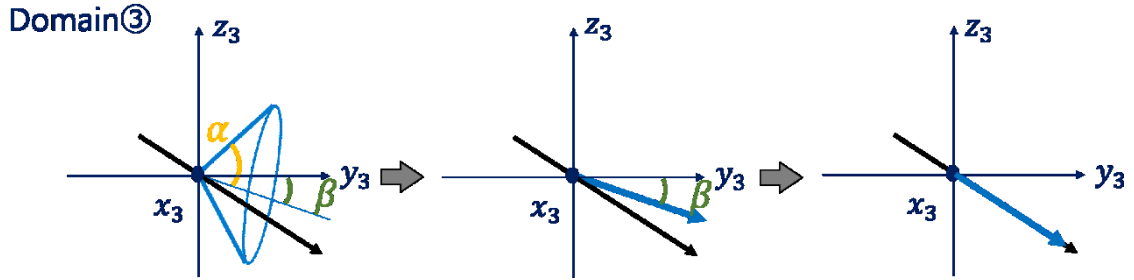


図 4-22 domain②～④における磁気構造の変化の模式図。domain③を例として示した。

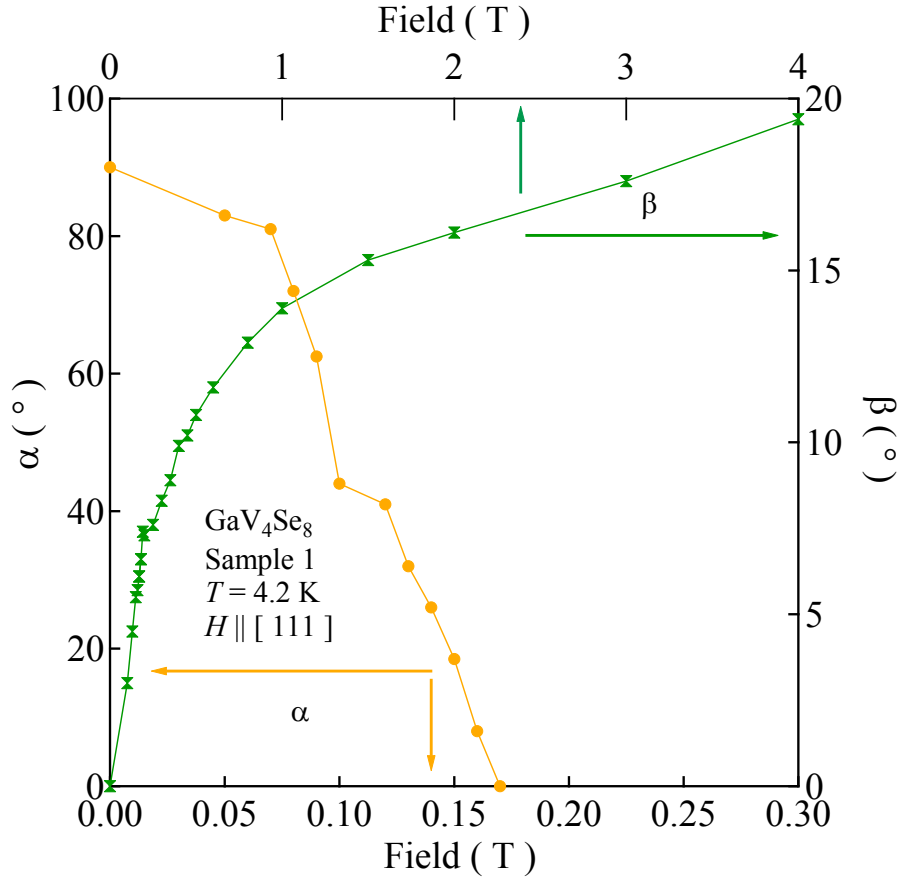


図 4-23

$\alpha$ と $\beta$ の磁場依存性。左側の軸と下段の軸に $\alpha$ と磁場の関係、右側の軸と上段の軸に $\beta$ と磁場の関係を示した。

$\alpha$ 、 $\beta$ の磁場依存性が得られたことで、Domain②~④の磁化曲線を描けるようになる。図 4-24 に、計算から得られた Domain②~④の磁化曲線を示す。円錐が閉じる 0.17 T 付近で急激に磁化は飽和に近づき、それより高磁場でゆるやかに増加する。こうして得られた Domain②~④の磁化 $M$ の振る舞いは、Domain①における磁化の磁場依存性を浮かび上がらせる。Sample 1 全体の磁化曲線から Domain②~④の成分を差し引くことで Domain①単独の磁化曲線を求めることができる。ただし、この磁化の振る舞いは Domain①と Domain②~④の体積比に依存しており、残念ながらその値は実験的には求められてはいない。そこで試料全体に対する Domain①の比 $w$ を変数として Domain①の磁化の振る舞いを考える。Domain①の磁化は

$$M_{\text{domain1}} = \frac{M_{\text{total}} - (1 - w)M_{\text{others}}}{w} \quad (4-12)$$

で与えられる。 $w$ を0.1から0.9まで変化させて磁化曲線を計算すると、図 4-25 にのような振る舞いが得られる。Domain①が全体の7割に満たない場合、負の傾きを持つ領域が

存在し、物理的に不合理である。従って、試料中には Domain①が7割以上存在すると考えられる。単一 SkL 相の磁化曲線の振る舞いを報告した例はこれまでに無く、得られた磁化曲線の妥当性や、物理的な意味の解釈は今度検討すべき課題である。

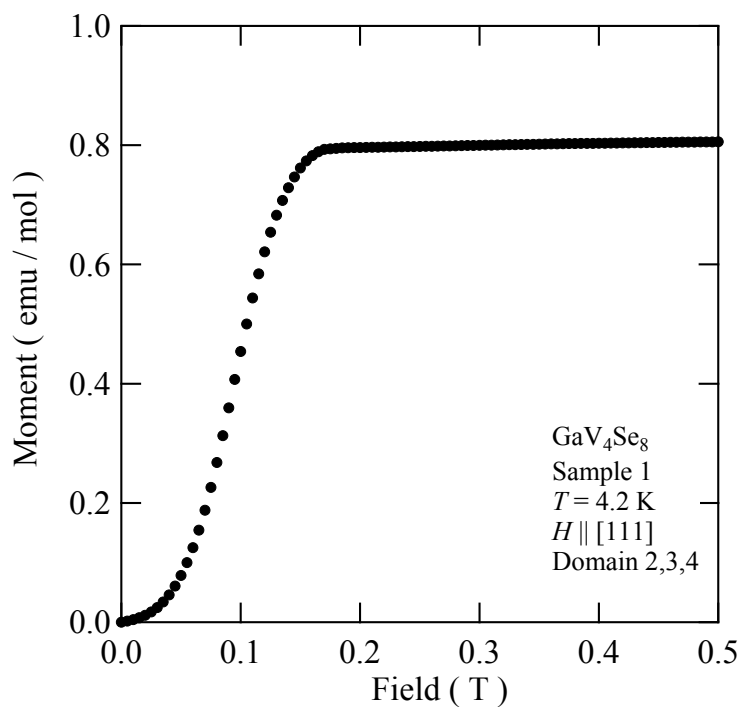


図 4-24 得られた $\alpha$ 、 $\beta$ を用いて計算した Domain②～④における磁化曲線。

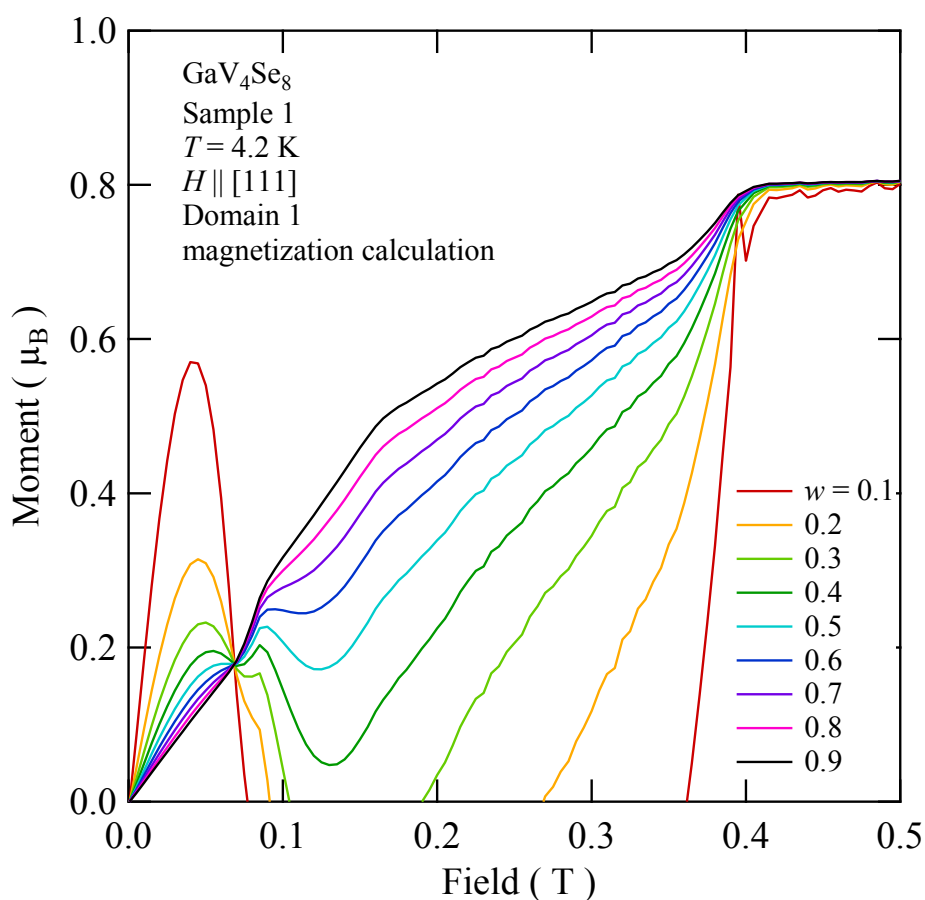


図 4-25 各 $w$ における domain①の磁化曲線。 $w$ は0.1~0.9の間で0.1ずつ変化させた。

最後に、Domain①由来と考えられる S1a の性質について1つ明らかになったことがあるため、触れておきたい。図 4-26 に、励磁・消磁過程におけるスペクトルの磁場依存性を示す。S1b の NMR 信号はほぼ重なるのに対し、S1a の信号は消磁過程では観測されなかった。また、0 T における消磁過程のスペクトル強度のピークの値は、励磁過程の半分ほどにまで減少した。これは、外部磁場の増加により、0.2 T で SkL 相から別の相に変化し、その後元の状態に戻らないことを示している。微分磁化  $dM/dH$  に観測された 0.2 T 付近のピークもそのような振る舞いを示しており、その原因に興味を持たれ、今後更なる調査が必要である。

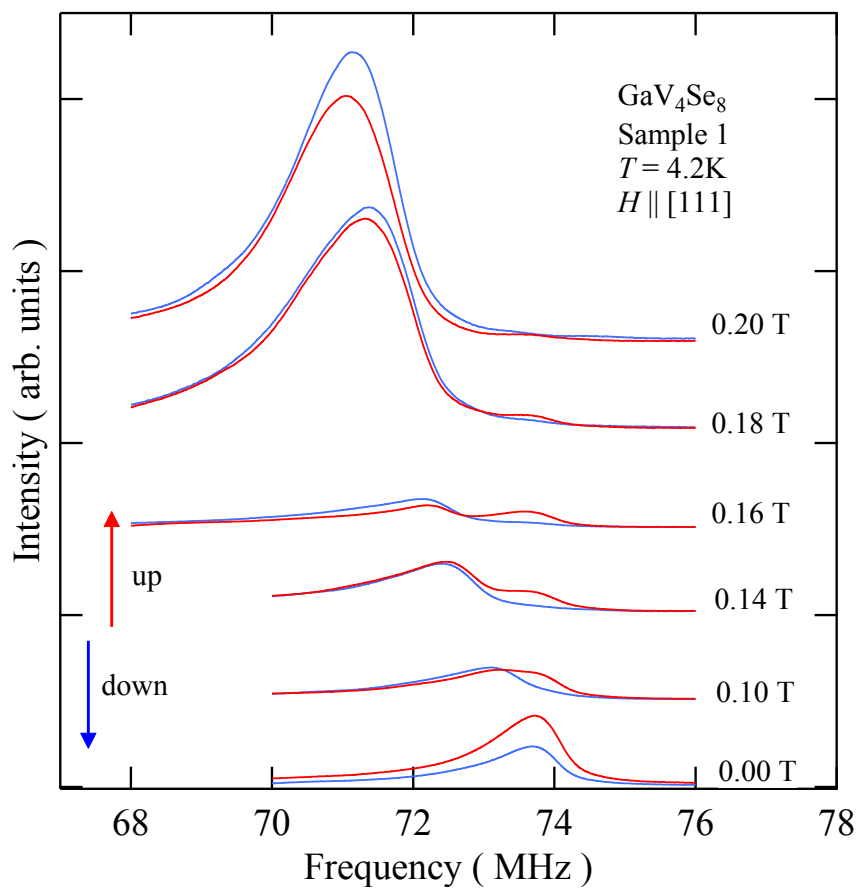


図 4-26 励磁 (赤)・消磁過程 (青) におけるスペクトルの磁場依存性。



## 第5章 まとめ

スキルミオン物質 $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ の磁気構造の変化を $^{51}\text{V}$ -NMR 測定、並びに磁化測定より調査した。

- (1) 構造相転移温度 $T_S$ 以下の温度領域において、4つのドメイン由来の $^{51}\text{V}$ -NMR 信号を検出し、それらのアサインメントに成功した。
- (2)  $H \parallel [111]$ 、 $[110]$ におけるスペクトルの温度依存性と帯磁率の測定結果から $^{51}\text{V}$ 核の超微細結合定数を評価した。

$T > T_S$ において

$$A_{111} = -12.2 \pm 0.2 \quad [\text{T}/\mu_B] \quad (5-1)$$

$$A_{111} = -11.0 \pm 0.2 \quad [\text{T}/\mu_B] \quad (5-2)$$

$T < T_S$ において

$$A_{zz} = -0.502 \pm 0.036 \quad [\text{T}/\mu_B] \quad (5-3)$$

$$A_{xx} = -13.7 \pm 0.3 \quad [\text{T}/\mu_B] \quad (5-4)$$

- (3) 得られた結合定数から Cycloidal 型らせん磁気相、Neel 型スキルミオン相、Bloch 型スキルミオン相における NMR スペクトルの形状をシミュレーションした。
- (4)  $T = 4.2 \text{ K}$ 、 $H \parallel [111]$ の条件下でスペクトルの磁場依存性を調べることで、詳細な磁気構造の変化を捉えた。
- (5) SkL.を形成する Domain①の信号は SkL.相内 (0.20 T) で消失する。これは SkL.相内での新たな相転移、もしくはダイナミクスの変化を示唆する。
- (6) Domain②③④由来の信号の周波数の磁場依存性から、円錐状の磁気構造の発展の様子が明らかになった。さらに、この磁化過程を利用して Domain①の磁化過程を評価した。

今後、Domain①における磁化過程、SkL.相内の相転移、もしくは磁化ダイナミクスに関する実験研究の継続が望まれる。

---

## 参考文献

- [1] M. Mochizuki, *Magnetism Jpn*, Vol.10, No. 4, (2015).  
F. Jonietz, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, A. Neubauer, W. Münzer, A. Bauer, T. Adams, R. Georgii, P. Böni, R. A. Duine, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch. *Science*, **330**, 1648 (2010).
- [2] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501, (2014).
- [3] A. Fert, V. Cros, and J. Sampaio, *Nat. Nanotech.* **8**, 152 (2013).
- [4] I. Kézsmárki, S. Brdács, P. Milde, E. Neuber, L. M. Eng, J. S. White, H.M. Rønnow, C. D. Dewhurst, M. Mochizuki, K. Yanai, H. Nakamura, D. Ehlers, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Nat. Mater.* **14**, 1116 (2015).
- [5] I. Dzyaloshinsky. *J. Phys. Chem. Solids.* **4**, 241, (1957).
- [6] T. Moriya. *Phys. Rev. Lett.* **4**, 228, (1960).
- [7] H. Haeuseler, S. Reil, and E. Elitok, *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 409, (2001).
- [8] J. M. Vandenberg, and D. Brasen, *J. Solid State Chem.* **14**, 203 (1975).
- [9] Internal Tables for Crystallography (2016), Vol. A, Space group 216, **630**
- [10] Internal Tables for Crystallography (2016), Vol. A, Space group 160, **522**
- [11] R. Pocha, and D. Johrendt, *Chem. Mater.* **2000**, 2882, (2000).
- [12] H. Müller, W. Kockelmann, and D. Johrendt, *Chem. Mater.* **18**, 2174, (2006).
- [13] H. Nakamura, H. Chudo, and M. Shiga, *J. Phys.* **17**, 6015, (2005).
- [14] E. Ruff, S. Widmann, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan, S. Bordács, I. Kézsmárki, and A. Loidl, *Sci. Adv.* **1**, e155916, (2015).
- [15] J. Roeland, S. Banerjee, and M. Randeria, *Phys. Rev. (B)*, **93**, 020404(R)
- [16] Y. Fujima, N. Abe, Y. Tokunaga, and T. Arima, *Phys. Rev(B)*. **95**, 180410(R), (2017).
- [17] D. Bichler, *Magnetismus und strukturelle Phasenumwandlungen von Verbindungen mit tetraedrischen Metallclustern*, PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, München (2010).
- [18] K. Momma, and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [19] S. Bordács, A. Butykai, B. G. Szigeti, J. S. White, R. Cubitt, A.O. Leonov, S. Wodmann, D. Ehlers, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl, and I. Kézsmárki, *Sci. Rep.* **7**, 7584, (2017).
- [20] K. J. A. Franke, B. M. Huddart, T. J. Hicken, F. Xiao, S. J. Blundell, F. L. Pratt, M. Crisanti, J. Barker, S. J. Clark, A. Štegančič, M. C. Hatnean, G. Balakrishnan, and T. Lancaster, *arXiv*, **1806**, 00412v1, (2018).
- [21] 瀧川仁, 「核磁気共鳴とその固体物理学への応用」, 物性研究, **93**, **782** (2010).
- [22] 朝山邦輔, 「物性科学選書 遍歴電子系の核磁気共鳴 – 金属磁性と超伝導 – 」, 裳華

---

房, (2002).

[24] C. P. スリクター, 「核磁気共鳴の原理」, シュプリンガーフェアラーク東京, (1998).

[25] 物性編集委員会, 「物性」, Vol. 8, No.8, 槇書店, (1967).

---

## 謝辞

本研究を進めるにあたって、多くの方々の支援をいただきました。ここに感謝の意を申し上げます。

指導教官である瀧川仁先生には、現在注目を集めていて、取り組み甲斐のあるテーマをご用意いただきました。また、実験結果の解釈や解析、学会発表や修論発表の内容について多くのご指導をいただきました。また、研究に関することだけではなく、他愛のない楽しいお話や、先生主催のホームパーティにもお招きいただいたりと、日常生活においてもお世話になりました。深く感謝申し上げます。

PD 武田晃博士には、NMR の理論や実験の進め方、解析の内容、本論文の添削まで数多くのご指導、サポートをいただきました。それから、おいしいご飯もたくさんご馳走してくださいました。私が学位を修められるのも、武田さんのお陰といっても過言ではありません。大変お世話になりました。ありがとうございました。

秘書の川井明子さんには、研究室生活における事務的なサポートはもちろんのこと、他愛のない世間話にも付き合ってください、非常に楽しい日々を過ごさせてくださいました。母を亡くした私にとって、母親らしいぬくもりを与えてくださった川井さんは支えでした。ありがとうございました。

瀧川研究室の先輩方である、田中雄さん、谷口貴紀さんには、物理に対する考え方や NMR の基礎などをご教授いただきました。頼りがいのある先輩方でした。また、後輩である、磯前貴央さん、米良伸義さん、渡邊亮さん、夏靖丁さんには、他愛のない雑談に付き合ってくださいたり、ちょくちょくゼミに混ぜてもらったりしました。来年度、修論執筆がんばってください。

また、本共同研究者である東京大学有馬・徳永研究室の方々にもお世話になりました。有馬孝尚先生には、サンプルをご提供いただいただけでなく、実験結果に関する議論もしてくださいました。

藤間友理さんには、何度も議論をしていただいたり、スキルミオンや測定結果に対する些細な質問にも答えていただきました。それだけでなく、MPMS での測定が初心者である私に付きっきりでご指導いただきました。サンプル破壊してしまって申し訳ございません。大変お世話になりました。ありがとうございました。

物質系専攻事務の方々には学校生活や就職活動時のサポートをはじめ、稀に遊びに行ったりした際には他愛のないお話にもお付き合い頂きました。ありがとうございました。

最後に、大学院進学を許し精神面を支えてくれた家族、仲良くしてくれた友人たち、それからいつも支えてくれた恋人（いません）に感謝いたします。