


東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

$^{17}\text{O-NMR}/^{189}\text{Os-NQR}$ 測定による
パイロクロア酸化物超伝導体 AOs_2O_6
($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)の研究

指導教官 瀧川 仁 教授 

学籍番号： 46119

開道 竜太

平成18年 1月

目次

第1章 イントロダクション.....	3
1.1 研究背景および目的.....	3
1.2 AOs_2O_6 の結晶構造と基本物性.....	3
1.3 AOs_2O_6 の電子状態.....	6
第2章 実験手法.....	7
2.1 試料.....	7
2.2 核磁気共鳴の原理.....	7
2.3 核四重極共鳴.....	8
2.4 核スピン格子緩和率.....	9
第3章 実験結果と考察.....	11
3.1 常伝導相における酸素サイトのシフト.....	11
3.2 超伝導相における酸素サイトのシフト.....	18
3.3 Os-NQR のスペクトル.....	25
3.4 常伝導相の緩和率.....	27
3.5 超伝導相の緩和率.....	31
第4章 まとめ.....	33
付録 粉末パターンの解析.....	35

A.1 ν_q と η の導出.....	35
A.2 中心線の計算(四重極相互作用のみ).....	36
A.3 中心線の計算(ナイトシフトのみ).....	39
A.4 ナイトシフトと電場勾配の主軸の関係の決定.....	40
参考文献.....	44
謝辞.....	46

第1章 イントロダクション

1.1 研究背景および目的

本研究の研究対象としているパイロクロア型オスmium酸化物超伝導体 AOs_2O_6 ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)は2004年に発見された新規超伝導体である[1,2,3,4]。超伝導転移温度 T_c はそれぞれ9.6K, 6.3K, 3.3Kである。これらの物質では、電気伝導性や磁性を担う5d電子を供給するオスmiumイオンが三次元的な三角格子(パイロクロア格子)を組むことから、三次元的なフラストレーションとの関連が注目される。またパイロクロア格子を内包する超伝導物質として $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ($T_c=1.0\text{K}$)がありNMR、NQR測定などからほぼ通常のBCS的な超伝導であると理解されている[5,6]。

AOs_2O_6 の超伝導機構についてはその発見以来、NMR、 μSR 、光電子分光[7,8]などミクロスコピックな実験手法で精力的に研究されており、非従来型の超伝導である可能性も示唆されているが現在のところ統一的な理解はできていない。また最初粉末試料しかできなかった AOs_2O_6 であるが、 KOs_2O_6 で単結晶試料を作ることができるようになった[9,10]。単結晶試料を用いた比熱測定[11]において T_c 以下で新たなピークが見つかるなど、マクロ測定からも次々と新しい報告がされている状況である。

本研究がスタートする前、本研究室では KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 のK、RbサイトのNMRが行われていた。その測定結果からは単純なBCS超伝導ではないことが示唆され、常伝導相におけるKサイトの核スピン格子緩和率の温度依存性に特異な振る舞いが観測されていた。しかし KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 の超伝導性について十分な理解が得られたとは言い難い状況であった。そこで、 KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 の伝導バンドに直接結合しているOsサイト、OサイトのNQR/NMR測定から KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 の超伝導性について解明しようというモチベーションで本研究は始まった。

1.2 AOs_2O_6 の結晶構造と基本物性

一般のパイロクロア酸化物の組成式は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ と書けその結晶構造は図1-1の左のようになる。空間群は $Fd\bar{3}m$ である。組成式を $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ と書くと、A、B、O、O'原子はそれぞれ16d、16c、48f、8bサイトを占める。八面体はB原子を中心とし、各頂点にO原子が位置している。八面体の中心にあるB原子のみに注目すると正四面体が三次元的に連なった、パイロクロア格子を組んでいる。同様にA原子もパイロクロア格子を組んでいる。

一方、本研究のテーマである AOs_2O_6 は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ と同じ空間群に属しOs原子はパイロク

ロア格子を組んでいるが、A 原子が入る位置に違いがある。AOs₂O₆ では A 原子が A₂B₂O₆O' の O' 原子の位置に入り、8b サイトを占める(図 1-1 右)。この構造は従来の構造とは異なるため、従来型の A₂B₂O₇ を α 型、A 原子が 8b サイトに入る構造を β 型と呼ぶことになっている(詳しくは[12])。

A.3 中心線の計算(ナイトシフトのみ)

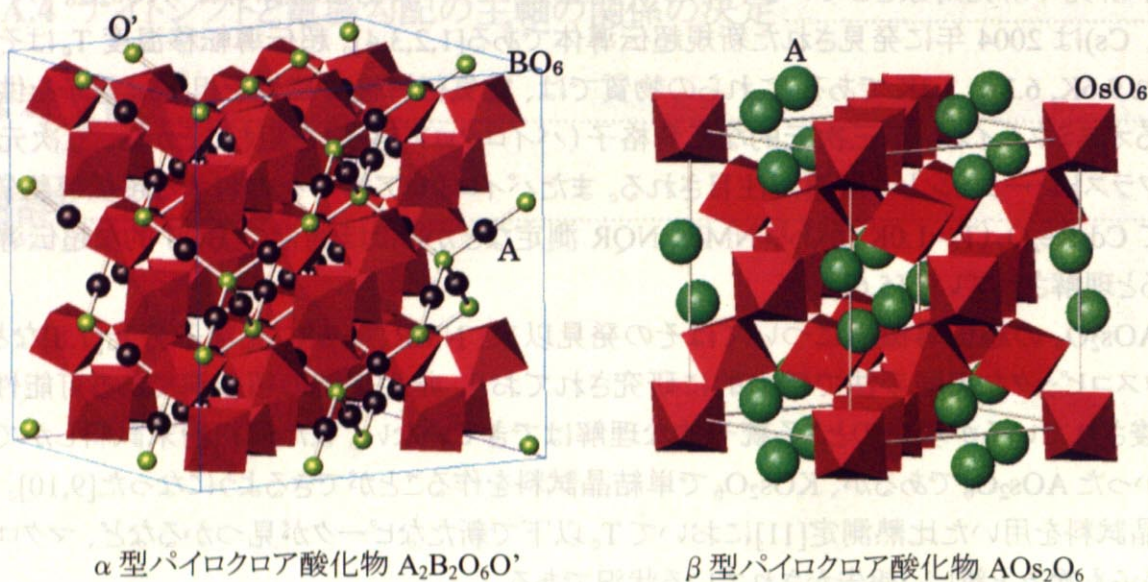


図 1-1: パイロクロア酸化物の結晶構造

α 型の O' 原子を取り除き、A 原子をそこに移動させる β 型になる。

A イオンのラットリング

AOs₂O₆ の結晶構造の特徴として、パイロクロア格子を内包することの他に、A イオンが Os₁₂O₁₈ の作る広い空間内に存在することである(図 1-2[9])。A イオンはこの空間をふらふら揺れ動く、いわゆるラットリングをしていると考えられる。このラットリングはスクッテルダイト化合物やシリコンなどのクラスレート化合物でも報告されている[13,14,15,16]。構造解析から A イオンの半径が小さくなるにつれて、原子変位パラメータが大きくなるのがわかっている(図 1-3[9])。したがって1番イオン半径の小さい A イオンを持つ KOs₂O₆ が最も強くラットリングの影響を受けるであろう。

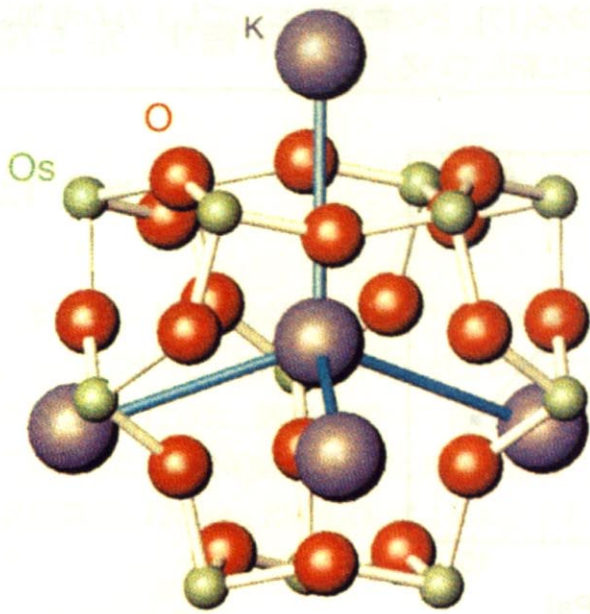


図 1-2 : $\text{Os}_{12}\text{O}_{18}$ に囲まれる K イオン[9]

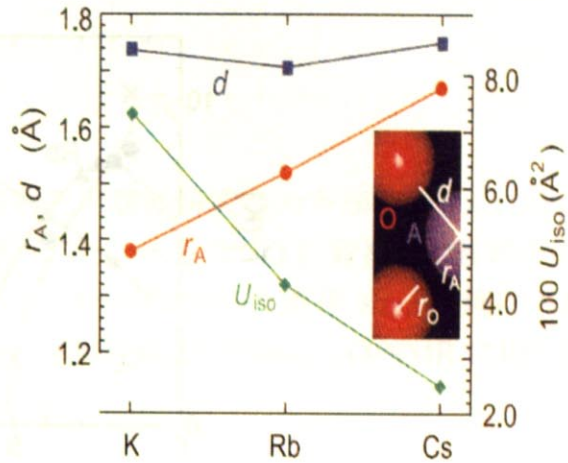


図 1-3: A イオンの半径 r_A と原子変位パラメータ U_{iso} の関係[9]

図 1-4 は抵抗率の温度依存性である。 KOs_2O_6 のみ上に凸の温度変化を示していることから、何か特別な散乱機構があるのかもしれない。

AOs_2O_6 の磁化率は通常金属で見られるようなパウリ常磁性的な振る舞いをしている (図 1-5)。 KOs_2O_6 のみが特別な振る舞いをしているようには見えない。低温で増大しているのは不純物の影響だと考えられる。

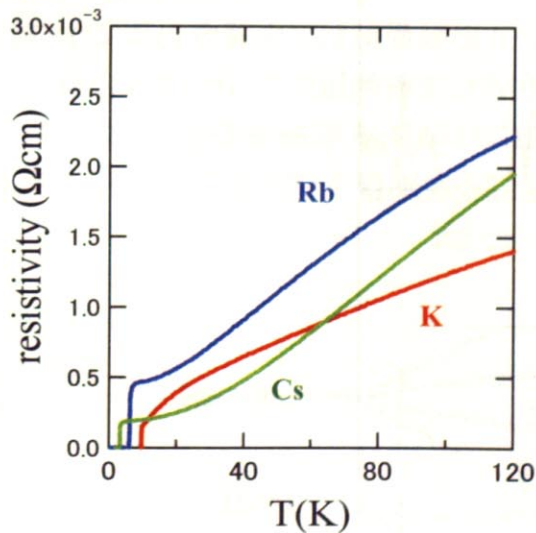


図 1-4 : AOs_2O_6 の抵抗率の温度依存性

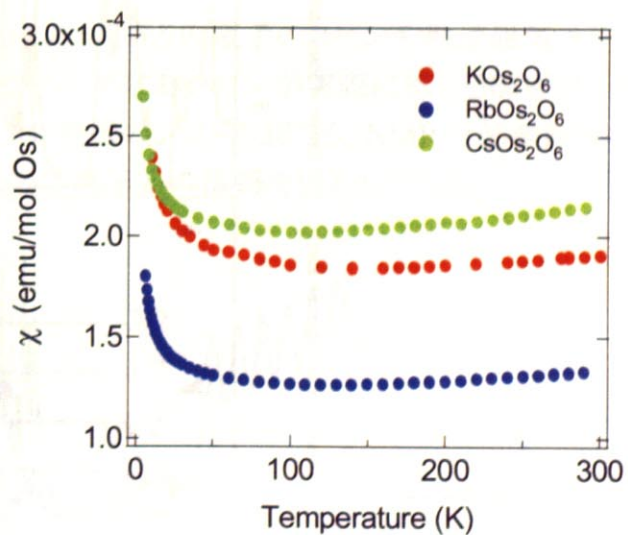


図 1-5: AOs_2O_6 の磁化率の温度依存性

図 1-6 は超伝導転移温度の圧力依存性である[17]。どの物質においても圧力の増加と共に T_c は上昇するが、ピークを持ったあと減少に転じている。

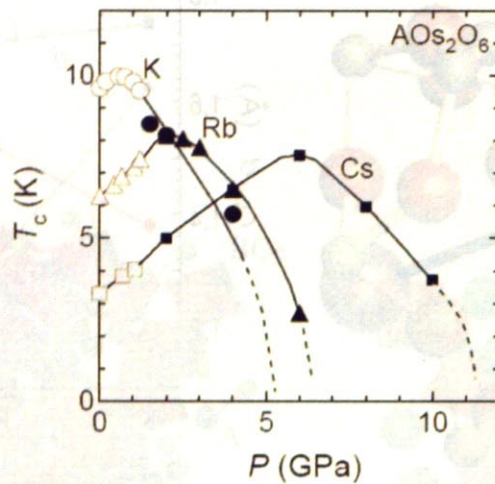


図 1-6: 超伝導転移温度の圧力依存性[17]

1.3 AOs_2O_6 の電子状態

バンド計算によると、 AOs_2O_6 のフェルミ準位近傍のバンドは Os の $5d$ 電子の t_{2g} 軌道と酸素の $2p$ 軌道からなることがわかっている[18,19]。またフェルミ面の形状をみると111方向に垂直に平らな面を持つ八面体になっており、ネスティングの可能性が示唆されている。ネスティングは Cs、Rb、K の順に顕著になると予想され、 KOs_2O_6 の特異な物性(抵抗率など)との関連も興味深い。

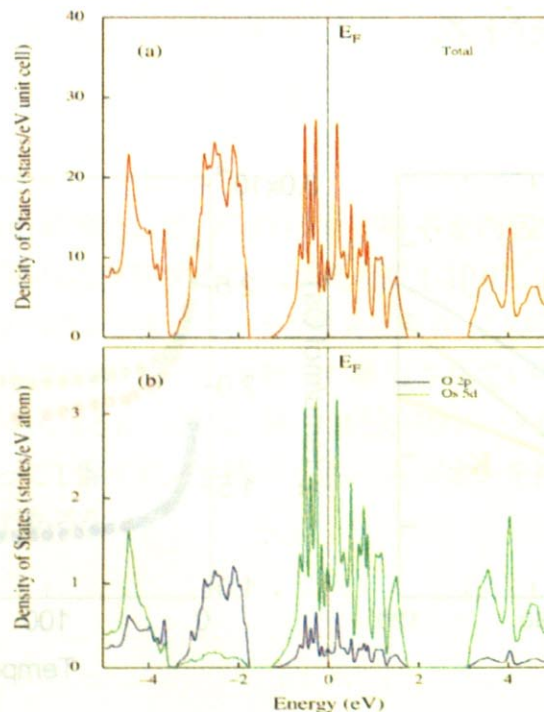


図 1-6: バンド計算による状態密度[18]

第2章 実験手法

2.1 試料

本研究に用いた試料はすべて東京大学物性研究所廣井研究室の米澤茂樹さんに作成していただいた。 ^{16}O は核スピンのゼロなので核スピン $I = 5/2$ の ^{17}O に置換して酸素サイトの NMR を行った。試料はすべて粉末状でセロハンテープで作った直径 3mm の筒に入れて測定した。Os-NQR に用いた KOs_2O_6 は 70mg , RbOs_2O_6 は 200mg 、O-NMR に用いた KOs_2O_6 は 120mg , RbOs_2O_6 は 135mg である。

2.2 核磁気共鳴の原理

原子核は核磁気モーメント $\mu = \gamma_n \hbar I$ (γ_n は核磁気回転比) を持ち、外部磁場 H_0 中に置かれると核スピン準位を $\gamma_n \hbar H_0$ の等しいエネルギー間隔で $2I + 1$ に分裂させる(ゼーマン分裂)。この準位差に等しい振動磁場を印加すると隣り合ったスピンレベル間で共鳴吸収が起こり、その現象を観測するのが NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) である(図 2-1)。

核磁気回転比 γ_n が原子核ごとに異なるため、着目している原子核に関して選択的に情報を得られること、また一般に NMR で使う振動磁場の周波数はラジオ波程度のエネルギースケールであるため、最もエネルギーの低い電子系の磁気励起の情報が得られることが NMR の強みである。

核スピン系は物質中では超微細相互作用によって周りの電子のスピンや軌道磁気モーメントと結合している。この超微細相互作用があるために核スピンが実際に感じる磁場は、外部磁場の他に超微細磁場 H_{hf} を余分に感じ、共鳴線のシフトが起こる。NMR は超微細相互作用によって起こるシフトを観測することによって電子系の情報を得るのである。

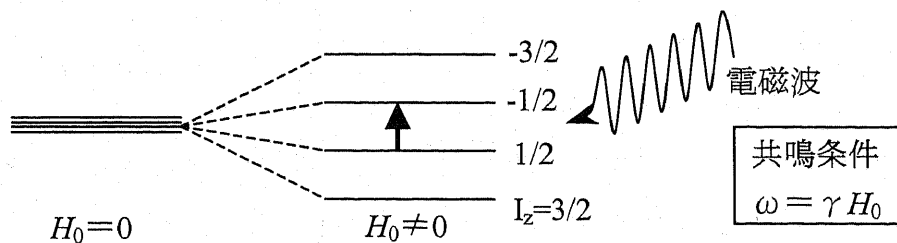


図 2-1: 磁場中の核スピン I のゼーマン分裂

2.3 核四重極共鳴

核スピンは $I=1$ 以上の場合、核内の陽子の分布が球対称からずれて回転楕円体になることで電気四重極モーメント eQ を持つ。核の電気四重極モーメントと周囲の電子が作る電気ポテンシャルが相互作用することによりゼロ磁場下でも核スピンのエネルギー準位の分裂が起こる。この電氣的な相互作用による共鳴吸収現象が NQR (Nuclear Quadrupole Resonance: 核四重極共鳴) である。そのエネルギーは

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right]$$

$$q \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

$$\eta \equiv \frac{\partial^2 V / \partial x^2 - \partial^2 V / \partial y^2}{\partial^2 V / \partial z^2}$$

である。ここで、 V は核位置での電気ポテンシャル、 q は電場勾配、 z は電場勾配テンソルの主軸、 η は非対称パラメータである。

NQR はゼロ磁場下で測定できるため、磁束が入っていない状態の超伝導体を測定できるという長所がある。

強いゼーマン相互作用 H_Z がある場合には電気四重極相互作用 H_Q を摂動として扱う。ここでは簡単のため軸対称の電場勾配 ($\eta=0$) を考える。軸対称の方向を z' 、外部磁場 H_0 の方向を z とする。 z と z' のなす角を θ とすると、 H_Z に対する H_Q の1次のエネルギーシフトは

$$E_m = A \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) [3m^2 - I(I+1)] \right\} \quad A \equiv \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}$$

で、 $I=3/2$ の場合のエネルギー準位を図 2-2(a) に示す。このエネルギーシフトの結果、スペクトルが分離しセンターライン(中心線)のほかに、サテライトが現れる。サテライト ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$)、センターライン ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) の遷移確率の比は 3:4 であるからスペクトルは図 2-2(b) のようになる。センターラインに対しては1次の摂動では変化がなく、2次の摂動で変化がでる。

多結晶や粉末試料では θ がランダムに分布し、そのスペクトルは粉末パターンとよばれる特徴的な構造をとる。本研究では酸素スペクトルのセンターラインの粉末パターンを解析しシフトの値を決定した。その詳しい解析方法は付録を参照のこと。

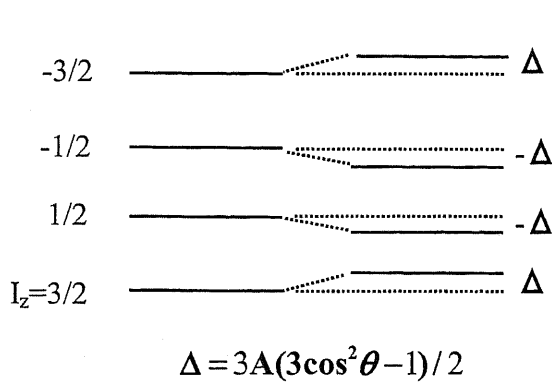


図 2-2(a): 1 次のエネルギーシフト

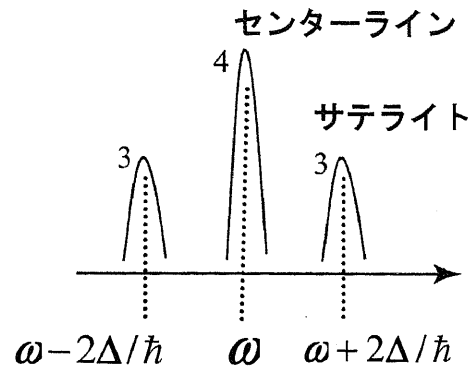


図 2-2(a): 吸収線の分離と信号強度

2.4 核スピン格子緩和率

NMR/NQR では共鳴条件を満たすような高周波磁場を印加することによって分裂準位間の遷移を起こす。その後高周波磁場をゼロにすると、核スピンはある時定数 T_1 (核磁気緩和時間) を持って熱平衡状態に戻る。この時準位間の遷移を生じさせるため、高周波磁場の代わりにするのが超微細磁場 H_{hf} のゆらぎ、つまり電子スピンのゆらぎである。

一般に核スピン格子緩和率 $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \sum_q (A_q A_{-q})_{\perp} \int \langle [S_+(-q, t) S_-(q, 0)] \rangle \exp(-i\omega_n t) dt$$

と与えられる。ここで A_q は超微細結合定数のフーリエ変換、 ω_n は NMR/NQR 周波数、 \perp は NMR/NQR での外部磁場および電場勾配の主軸に対して垂直な成分を表している。また $\langle \dots \rangle$ は時間変化に対する統計平均をとることを意味する。この式は、電子スピンの外部磁場および電場勾配の主軸に対して垂直な成分の時間変動の中で、核の共鳴周波数を持つ成分が緩和を引き起こすということを意味している。揺動散逸定理を用いてこの式を書き換えると、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 T}{\mu_B^2} \sum_q (A_q A_{-q})_{\perp} \frac{\text{Im} \chi_{\perp}(q, \omega_n)}{\omega_n}$$

となる。ここで $\text{Im} \chi_{\perp}$ は動的帯磁率の虚数部である。 ω_n は温度にして μK 程度のオーダーであるから、 $1/T_1$ は周波数ゼロ付近の電子スピンの動的帯磁率と結びついていることになる。

緩和として、電子スピンのゆらぎによる緩和の他に、軌道角運動量による緩和や電気四

重極緩和が存在する。

超伝導状態の核磁気緩和

超伝導状態の緩和率は準粒子の状態密度を反映する。図 2-3 は等方的、異方的超伝導体の状態密度である。BCS 型の等方的ギャップの場合、図 2-3(a)のように状態密度が大きく発散するのを反映し、 T_c 直下で緩和率はいわゆるコヒーレンスピークを持つ(図 2-4(a))。異方的超伝導では、状態密度の発散が抑えられコヒーレンスピークも小さくなる(図 2-4(b)(c))。

また低温域における緩和率の振る舞いにも特徴が現れる。ギャップが完全に開く等方的超伝導では指数関数的な温度依存性を示す。ギャップが点で閉じているポイントノード、線で閉じているラインノードではそれぞれ、温度 T の 5 乗、3 乗の温度依存性を示す。

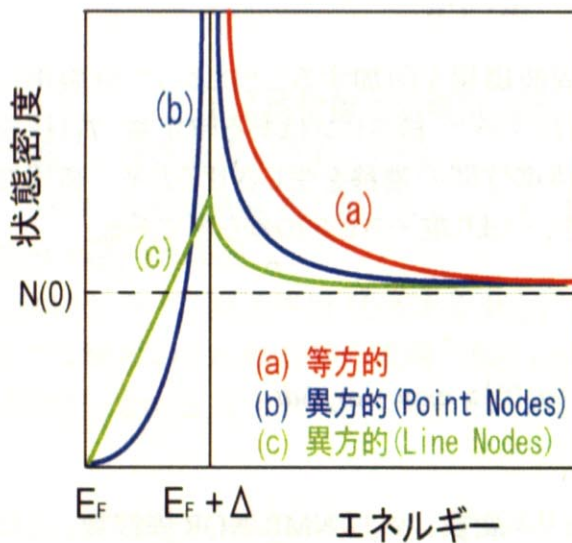


図 2-3: 超伝導体の状態密度

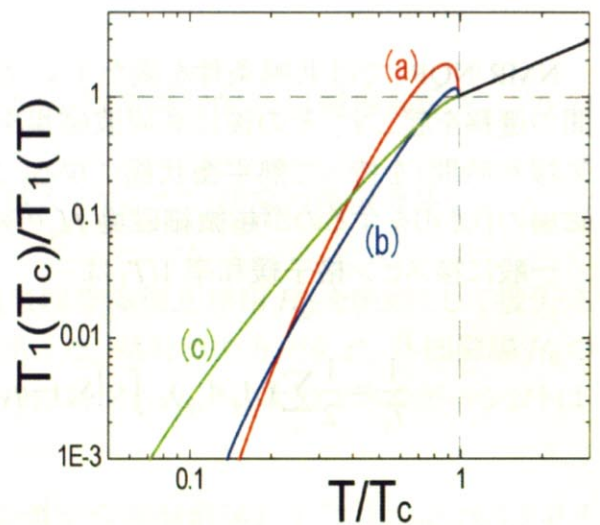


図 2-4: 超伝導状態の緩和率

低温での $1/T_1$ の振舞い

$$\begin{aligned}
 1/T_1 &\propto \exp(-\Delta/T) && \text{等方的S波} \\
 &\propto T^5 && \text{異方的 (Point Nodes)} \\
 &\propto T^3 && \text{異方的 (Line Nodes)}
 \end{aligned}$$

第3章 実験結果と考察

3.1 常伝導相における酸素サイトのシフト

酸素サイトのセンターラインのスペクトルは粉末試料に特有な粉末パターンを示し、スペクトルの解析から異方性を含めてシフトを決定することができた。シフトをパラメータとして粉末パターンを計算し最も実験を再現するシフトの値を求めることでシフトを決定した。図 3-1 は測定結果の一例である。

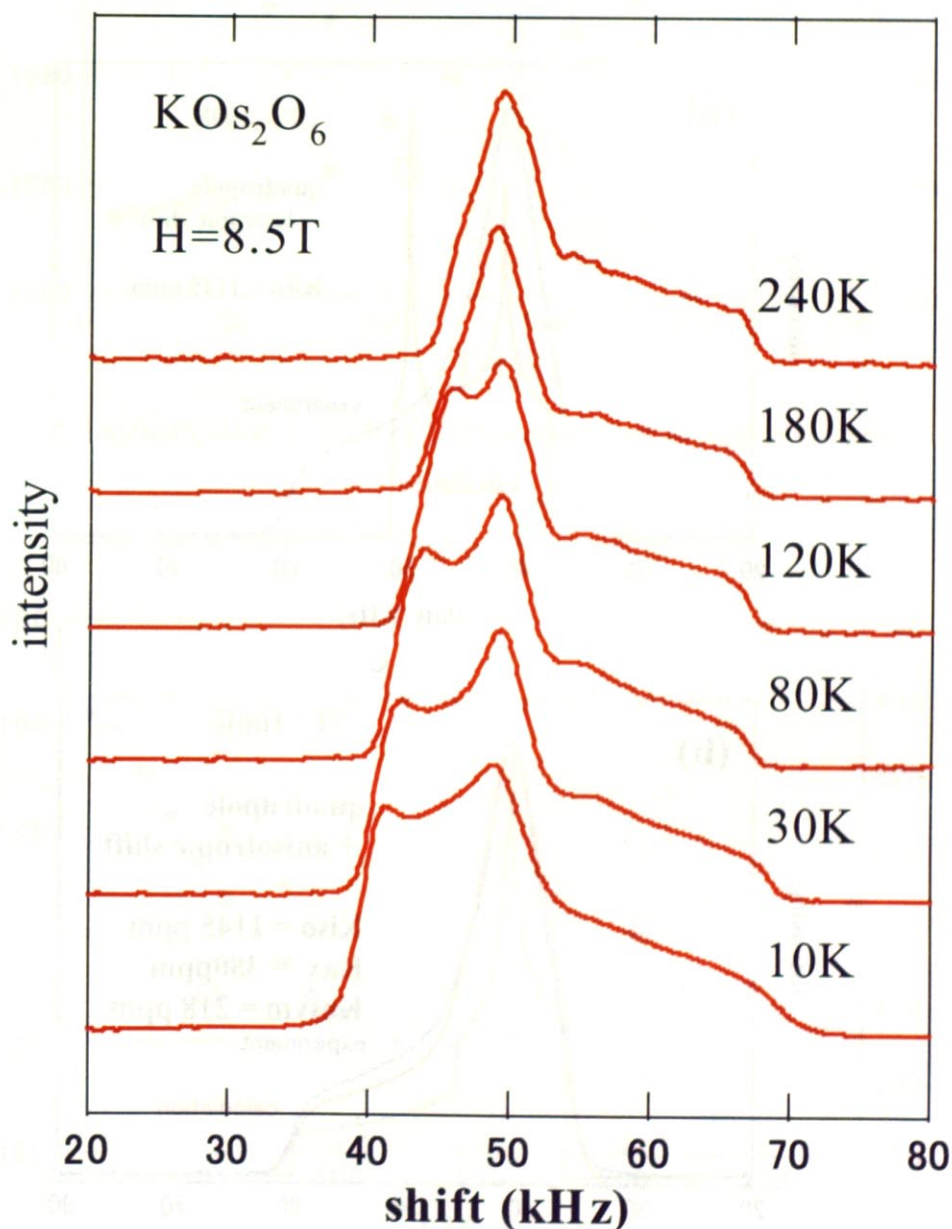


図 3-1: O-NMR のセンターラインスペクトル
49.1101MHz が原点

図 3-2(a) (b)の青線は 7T、100K での RbOs_2O_6 のセンターラインの測定結果である。図 3-2(a)の赤線は電気四重極相互作用の二次の効果と等方的なシフトを考えた場合の計算結果であるが、実験を再現できていないことがわかる。そこで異方的なシフトまで考慮して計算してみたところ、図 3-2(b)のように実験をほぼ再現できることがわかった。ここで、 K_{iso} 、 K_{ax} 、 K_{asym} は

$$\begin{aligned} K_{\text{iso}} &= \frac{1}{3}(K_x + K_y + K_z) \\ K_{\text{ax}} &= K_y - \frac{1}{2}(K_x + K_z) \\ K_{\text{asym}} &= K_z - K_x \end{aligned} \quad (3.1)$$

である。

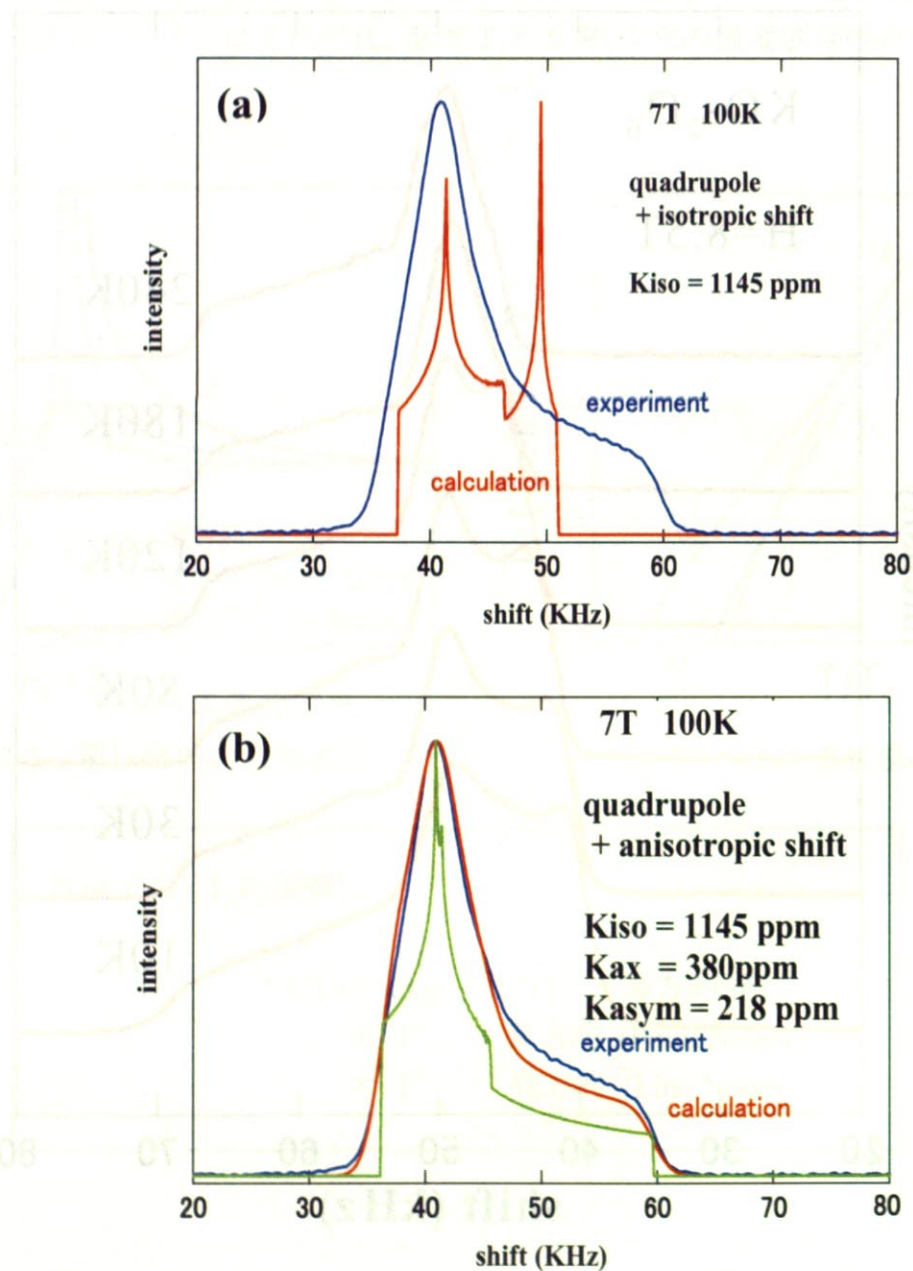


図 3-2: 計算による中心線スペクトルの再現 (実験は RbOs_2O_6 , 7T, 100K)

詳しい解析方法は付録に解説してあるので、ここでは解析結果から何が言えるのかを考察する。

図3-3、3-4は常伝導相における酸素の等方的シフトとK、Rbサイトのシフトの温度依存性である。

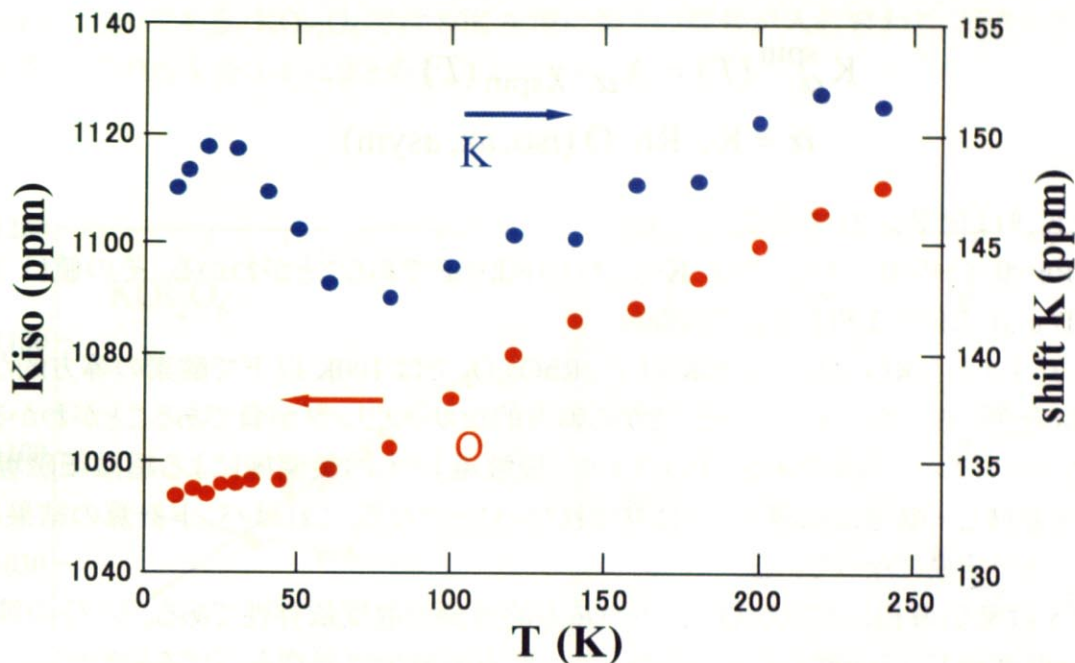


図 3-3: KOs_2O_6 の K シフトと O シフトの等方的成分の温度依存性

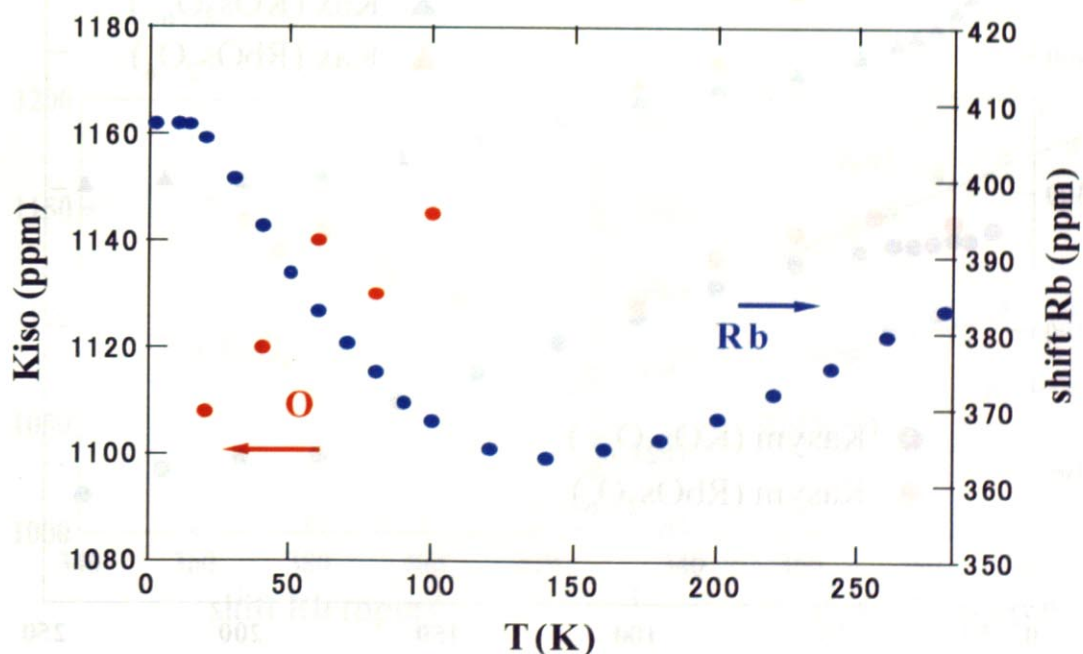


図 3-4: RbOs_2O_6 の Rb シフトと O シフトの等方的成分の温度依存性

一般に、シフトは温度依存する部分と温度変化しない化学シフトと呼ばれる部分に分けられる。シフトの温度依存性はスピン磁化率に由来し、結合定数 A (正確にはテンソル量である) を用いてスピン磁化率と結びつける。

$$K_{\alpha} = K_{\alpha}^{\text{spin}}(T) + K_{\alpha}^0$$

$$K_{\alpha}^{\text{spin}}(T) = A_{\alpha} \cdot \chi_{\text{spin}}(T)$$

$$\alpha = K, Rb, O (\text{iso, ax, asym})$$

ここで K_{α}^0 は化学シフトである。

K, Rb サイトのカップリングは $K \cdot \chi$ プロットより正であることがわかる。その値は K で $0.59(T/\mu_B)$ 、Rb で $1.8(T/\mu_B)$ である。

図 3-3、3-4 から KOs_2O_6 では 80K 以下、 RbOs_2O_6 では 100K 以下で酸素の等方的なシフトは Rb と逆の振る舞いをしていることから等方的なカップリングが負であることがわかる。等方的なカップリングが負であることはフェルミ接触場よりも内殻偏極による超微細磁場が強いことを意味し s 軌道は伝導バンドに含まれないことになる。これはバンド計算の結果とコンシステントな結果になっている。

図 3.5 は常伝導相における O シフトの異方的成分の温度依存性である。シフトの等方的成分は温度を下げると減少していたが、逆に異方的成分は温度を下げると増大していることがわかる。

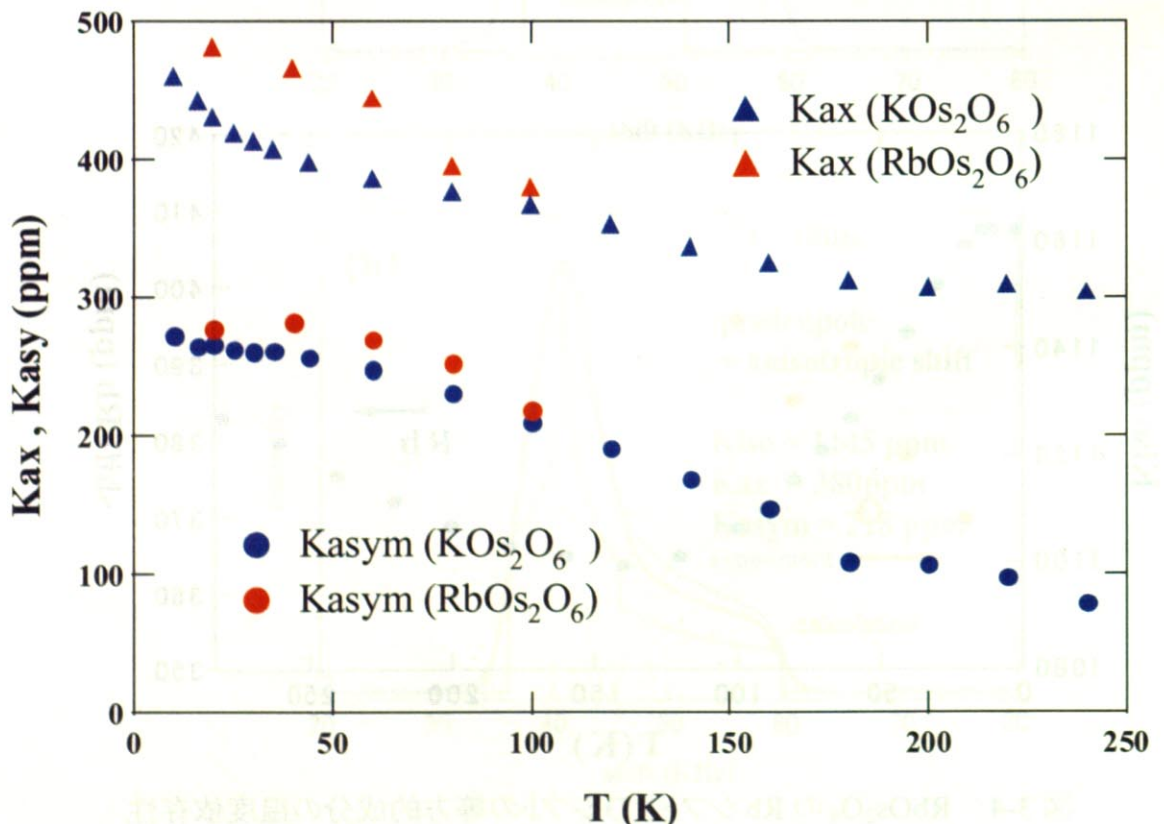


図 3-5: KOs_2O_6 , RbOs_2O_6 の O シフトの異方的成分の温度依存性

$K_a^{\text{spin}}(T) = A_a \chi_{\text{spin}}(T)$ であるから、AサイトのシフトとOサイトのシフトの比をとるとカップリングの比が求まる。 $\chi_{\text{spin}}(T)$ に異方性がないためスペクトルに異方性のある酸素では K - χ プロットができない。そこで A サイトのシフトと O サイトのシフトの比をとり、カップリングの比を求めることで O サイトのシフトの x , y , z 成分を比較できるようにする。図 3-6, 7 は KOs_2O_6 , RbOs_2O_6 それぞれの A サイトのシフトに対し、O サイトのシフト K_{iso} , K_{ax} , K_{asym} をプロットしたものである。 KOs_2O_6 では 80K を境に傾きの符号が入れ替わる。傾きの値、つまりカップリングの比を表 3-1 にまとめた。

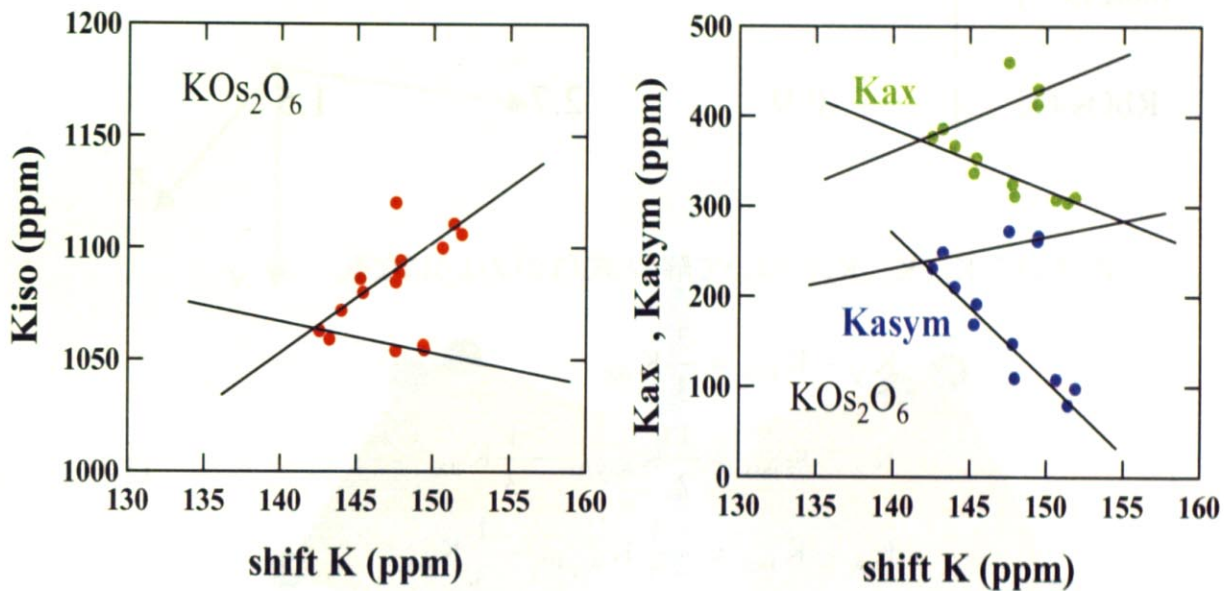


図 3-6: KOs_2O_6 の K サイトのシフトと O サイトのシフトの比

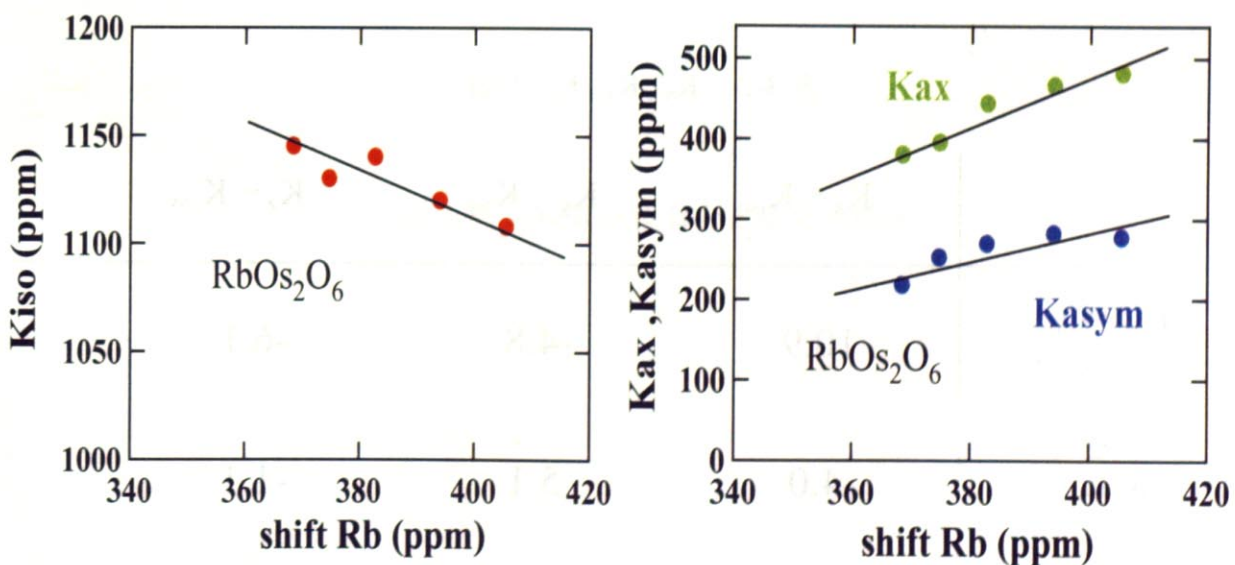


図 3-7: RbOs_2O_6 の Rb サイトのシフトと O サイトのシフトの比

表 3-1: A サイトと O サイトのカップリングの比

	$\frac{A_{\text{iso}}}{A_{\alpha}}$	$\frac{A_{\text{ax}}}{A_{\alpha}}$	$\frac{A_{\text{asym}}}{A_{\alpha}}$ ($\alpha = \text{K or Rb}$)
KOs ₂ O ₆ (80K 以上)	6	-7.2	-17
KOs ₂ O ₆ (80K 以下)	-1.4	7.7	2.9
RbOs ₂ O ₆	-0.9	2.7	1.5

ここで式(3.1)を K_x, K_y, K_z について解くと式(3.2)のようになる。

$$\begin{aligned}
 K_y - K_{\text{iso}} &= \frac{2}{3} K_{\text{ax}} \\
 K_z - K_{\text{iso}} &= \frac{1}{2} K_{\text{asym}} - \frac{1}{3} K_{\text{ax}} \\
 K_x - K_{\text{iso}} &= -\frac{1}{2} K_{\text{asym}} - \frac{1}{3} K_{\text{ax}}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

式(3.2)にカップリングの比を代入し、 A_{Rb} 単位でシフトを書き直す。その値を表 3-2 にまとめた。

表 3-2: K_x, K_y, K_z の値

	$K_x - K_{\text{iso}}$	$K_y - K_{\text{iso}}$	$K_z - K_{\text{iso}}$
KOs ₂ O ₆ (80K 以上)	10.9	-4.8	-6.1
KOs ₂ O ₆ (80K 以下)	-4.0	5.1	-1.1
RbOs ₂ O ₆	-1.65	1.8	-0.15

表 3-2 から 80K 以下の KOs_2O_6 と RbOs_2O_6 では y 方向のシフトが一番大きく、 z 方向で一番小さいことがわかる。これは二つの Os を結ぶ軸に垂直な面に広がった p 軌道にスピン密度が存在することを意味し、Os の t_{2g} 軌道と酸素の p 軌道が π 結合していることとコンシステントな結果になっている(図 3-8)。80K 以上の KOs_2O_6 についてはどのような解釈をしたらよいかはよくわからない。100K 以上の温度領域で RbOs_2O_6 の測定を行い、比較検討をする必要がある。

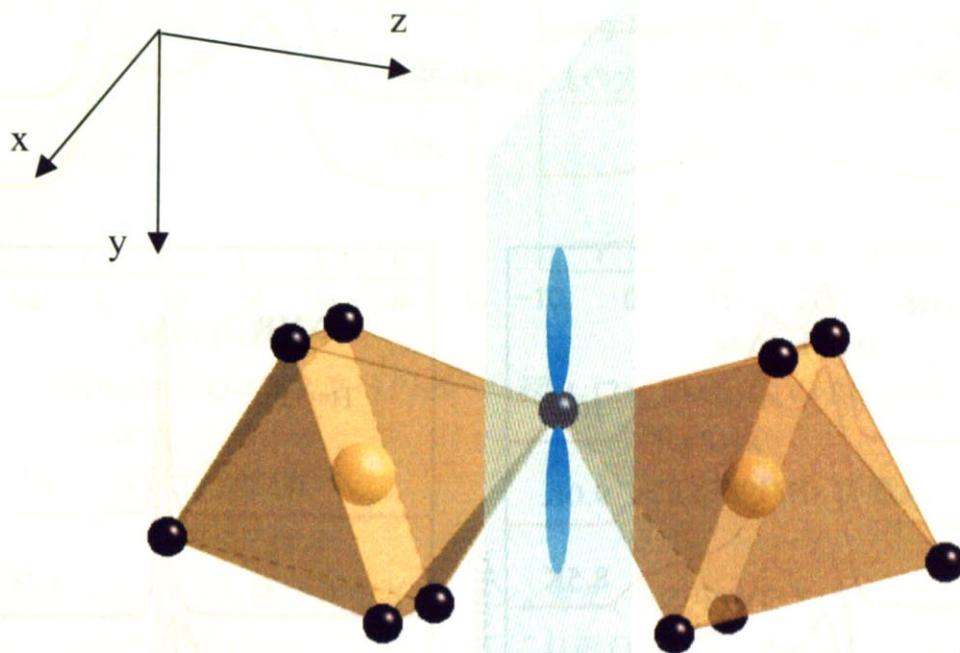


図 3-8: OsO_6 八面体と π 結合の様子

3.2 超伝導相における酸素サイトのシフト

図 3-9、10、11、12 はそれぞれ超伝導転移温度付近の KOs_2O_6 の O サイト、K サイト、 RbOs_2O_6 の O サイト、Rb サイトのスペクトルである。両物質で A サイトのスペクトルは T_c 以下で反磁性の効果とスピン帯磁率の減少によって大きく低周波数側に移動しているのがわかる。その一方で O サイトのスペクトルは両物質とも T_c 以下でほとんど移動していない。この実験事実から次のようなことが考えられる。

O サイトも A サイトと同様に反磁性電流の影響を受けるはずである。したがって、O サイトの等方的なシフトが T_c 以下で増大し、反磁性の効果と相殺しているためにスペクトルがほとんど移動していないと考えることができる。

これを定量的に考察するために次のような解析を行った。

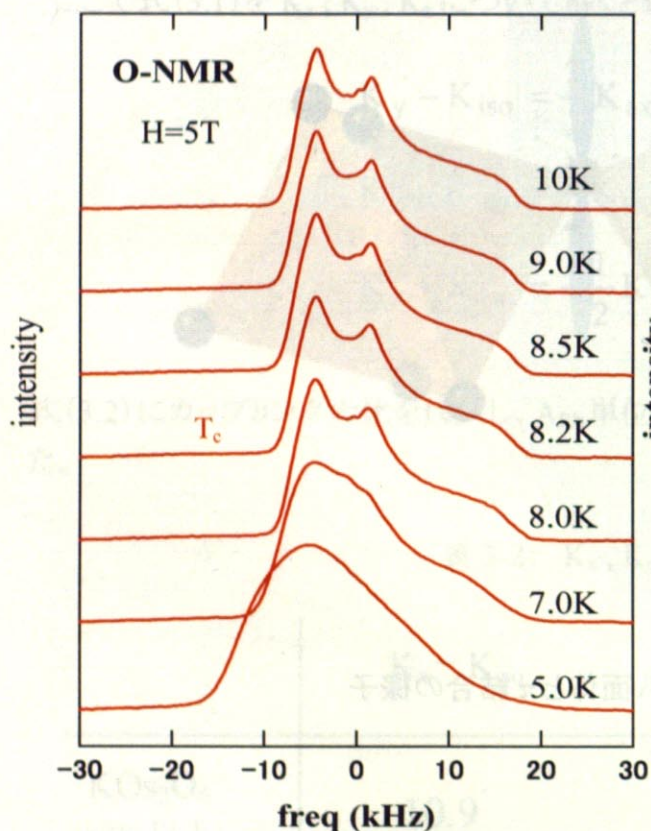


図 3-9: KOs_2O_6 の O-NMR スペクトル
 $T_c=8.2\text{K}$
 28.914MHz が原点

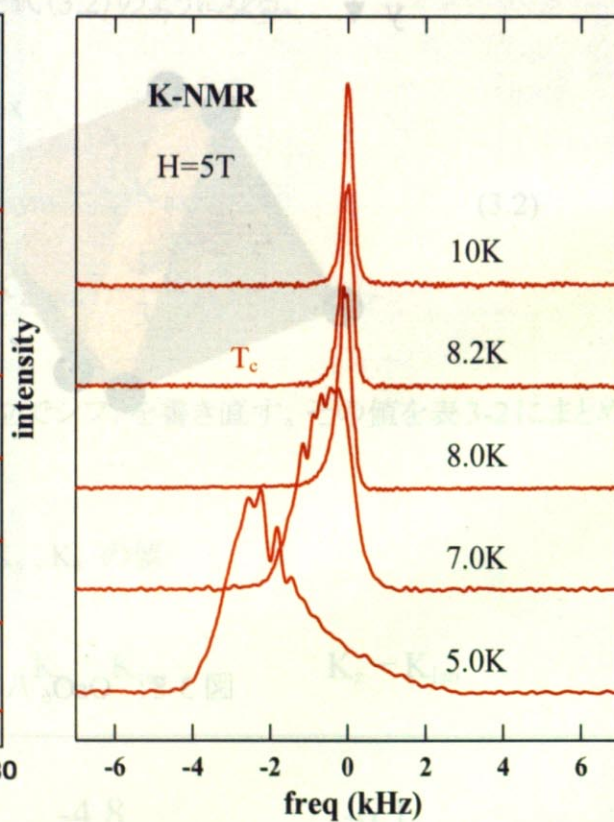


図 3-10: KOs_2O_6 の K-NMR スペクトル
 $T_c=8.2\text{K}$
 9.94496MHz が原点

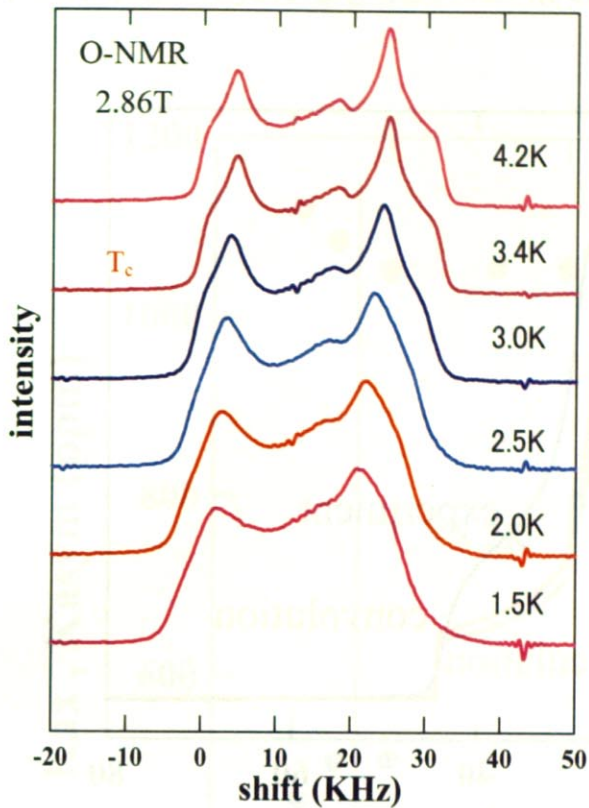


図 3-11: RbOs₂O₆ の O-NMR スペクトル
 $T_c=3.4\text{K}$
 16.5058MHz が原点

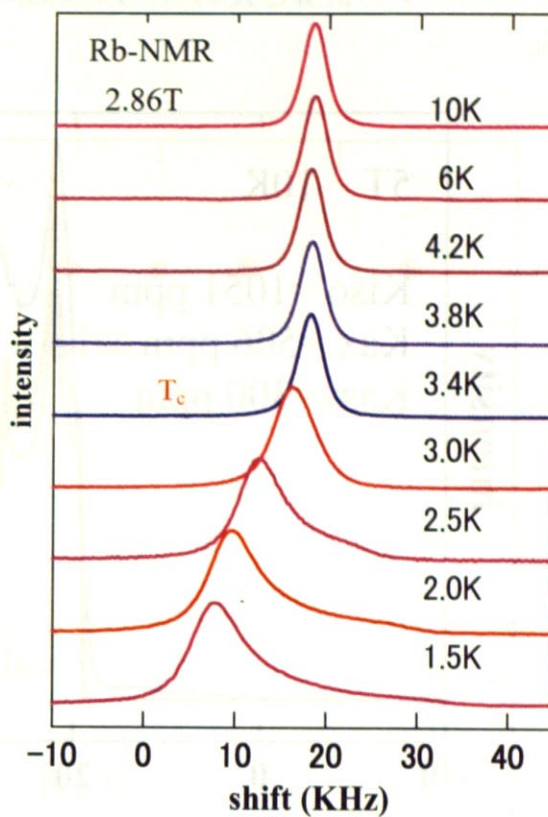


図 3-12: RbOs₂O₆ の Rb-NMR スペクトル
 $T_c=3.4\text{K}$
 39.8389MHz が原点

常伝導相の A サイトのスペクトルをガウシアンと考え、その中心をゼロにすると転移後の A サイトのスペクトルの頂点はマイナス側にでる。これを O サイトの計算と Convolution すれば、反磁性電流の寄与をキャンセルすることができる。

まずは KO_2O_6 の解析をする。スペクトルの幅は γ に比例するので、A サイトのスペクトルに γ の比を掛けて O のスペクトルに合わせる必要がある。それが図 3-13 である。

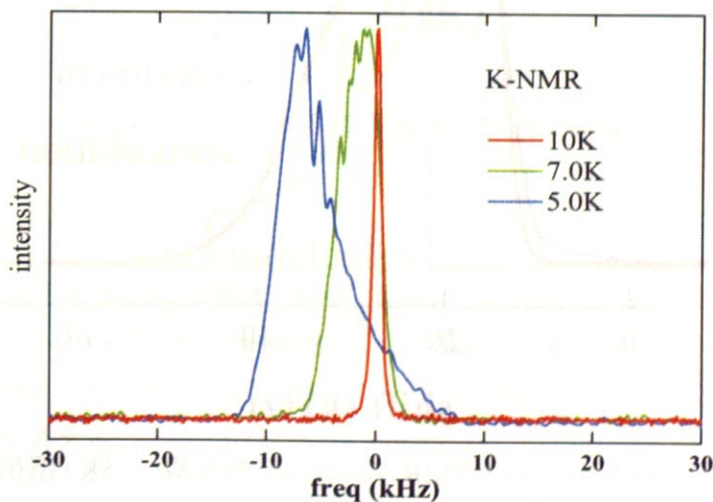


図 3-13: γ の比を掛けた K-NMR スペクトル

パウダーパターン計算とKのスペクトルのコンボリューションを取ったものが図 3-14 , 15
 である。

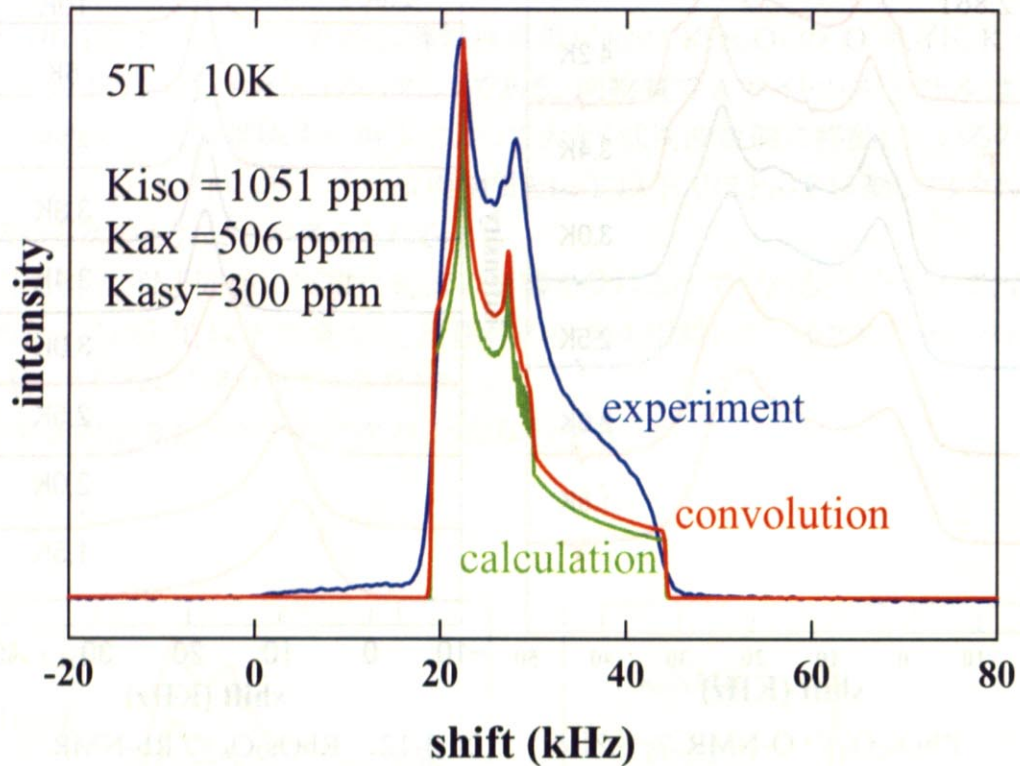


図 3-14: KOs_2O_6 の O-NMR スペクトルの計算 10K (常伝導相)

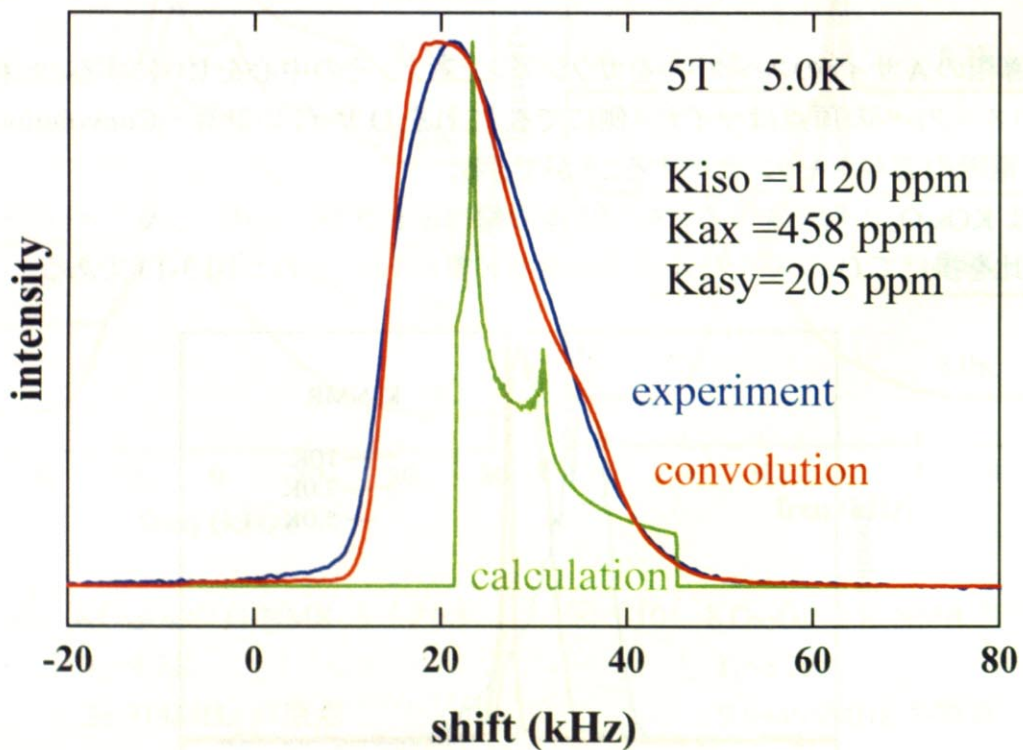


図 3-15: KOs_2O_6 の O-NMR スペクトルの計算 5K (超伝導相)

図 3-16 は超伝導転移温度前後でのシフトの温度依存性である。

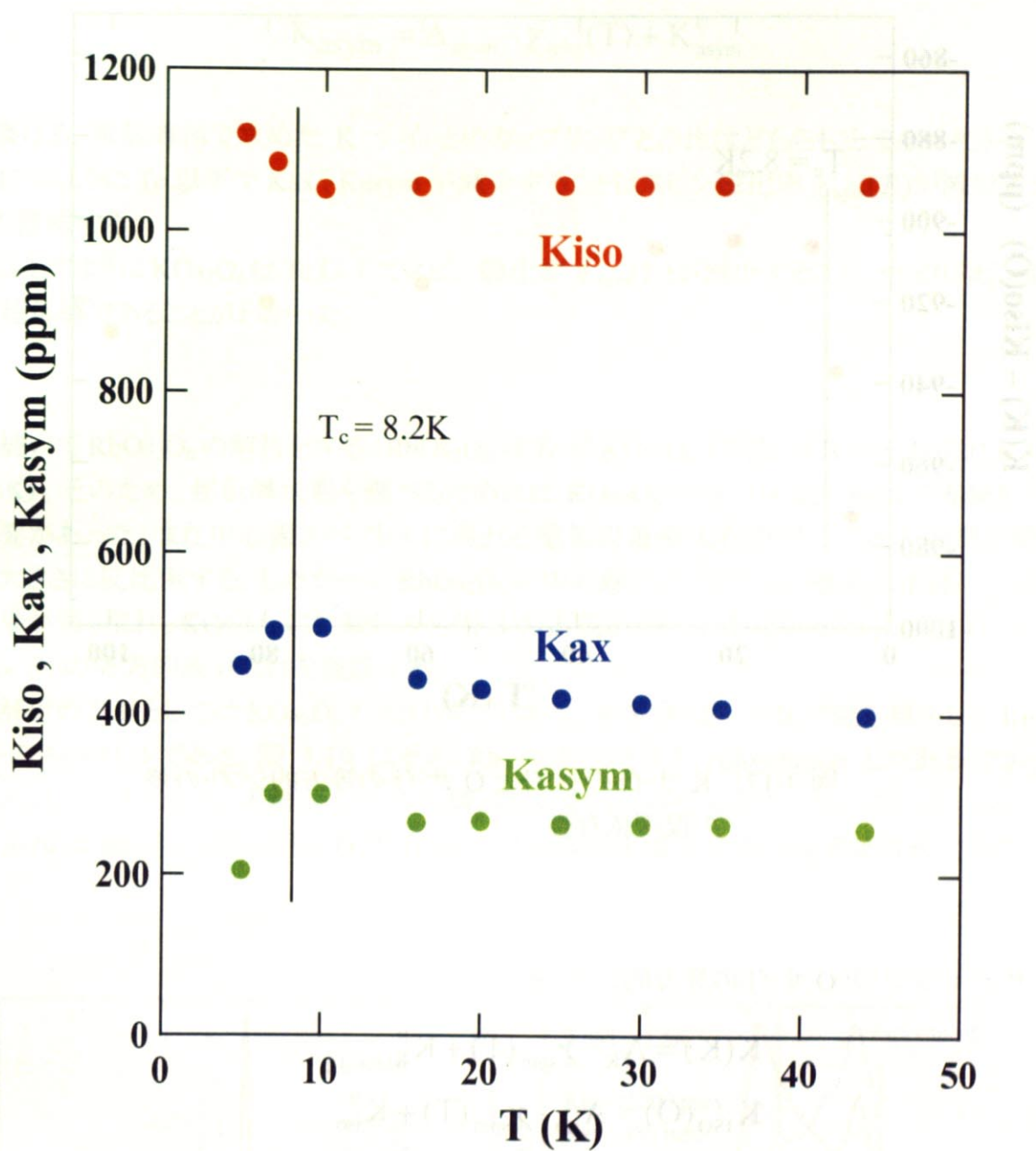


図 3-16: シフトの温度依存性 (KOs_2O_6)

超伝導転移温度以下で Kiso は増大、Kax , Kasym は減少しているのがわかった。次に K サイトのシフトと O サイトの等方的なシフト Kiso の差を取ってみる(反磁性電流の寄与をキャンセルする)と図 3-17 のように Tc 以下でその値は減少することがわかった。このことが示唆することを考える。

パウダーパターンの計算と実際の観測の比較から、超伝導相転移温度は約8.2Kである。

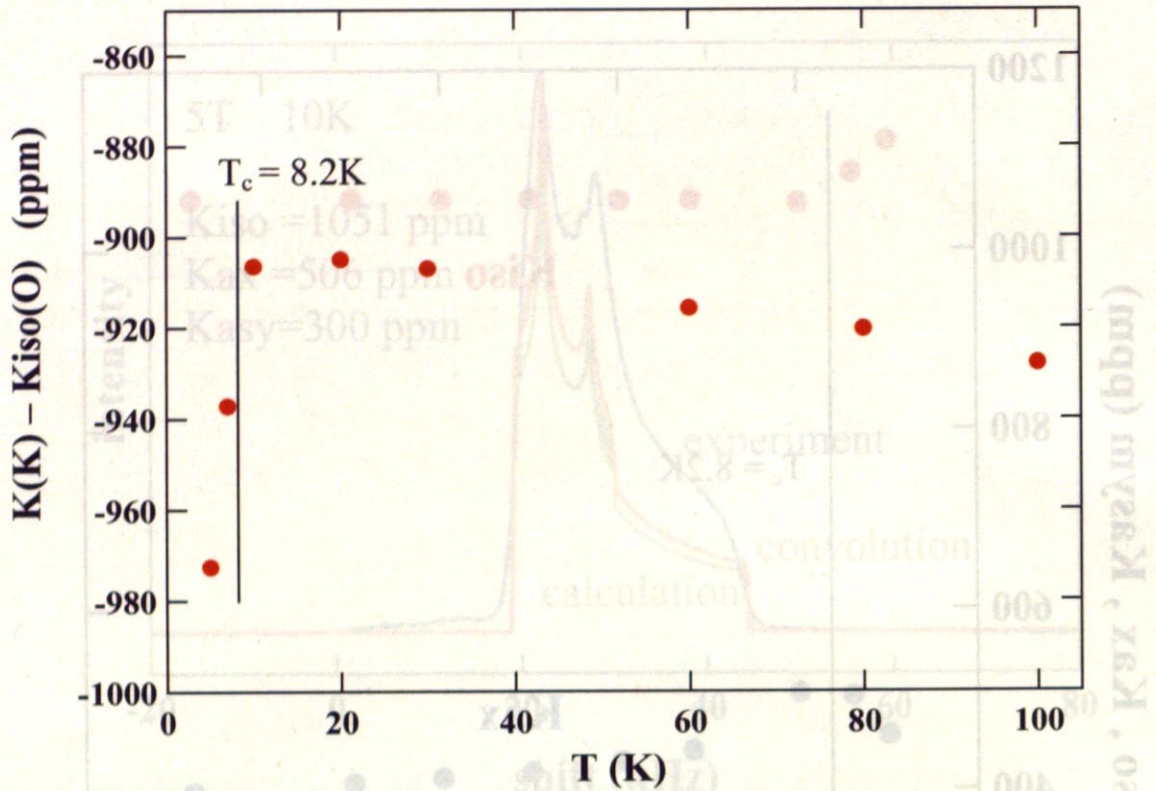


図 3-17: K サイトのシフトと O サイトの等方的シフトの差の温度依存性

K サイトのシフトと O サイトの等方的シフトを

$$K(K) = A_K \cdot \chi_{\text{spin}}(T) + K_K^0$$

$$K_{\text{iso}}(O) = A_{\text{iso}} \cdot \chi_{\text{spin}}(T) + K_{\text{iso}}^0$$

のように書いて差を取ると

$$K_K - K_{\text{iso}} = (A_K - A_{\text{iso}}) \cdot \chi_{\text{spin}}(T) + (K_K^0 - K_{\text{iso}}^0)$$

常伝導相で求めたカップリングの比 $A_{\text{iso}} = -1.4A_K$ を代入すると

$$K_K - K_{\text{iso}} = 2.4A_K \cdot \chi_{\text{spin}}(T) + (K_K^0 - K_{\text{iso}}^0)$$

となる。K のカップリング A_K は正であることがわかっているので、 $K(K) - K_{\text{iso}}(O)$ が T_c 以下で減少することはスピン磁化率 $\chi_{\text{spin}}(T)$ が減少することを意味する。

今度はシフトの異方的成分について考える。反磁性電流の効果を考えなくてよい K_{ax} , K_{sym} は K サイトのシフトとの差をとる必要はない。それぞれシフトは

$$K_{ax} = A_{ax} \cdot \chi_{spin}(T) + K_{ax}^0$$

$$K_{asym} = A_{asym} \cdot \chi_{spin}(T) + K_{asym}^0$$

と書ける。常伝導相で求めた K サイトとのカップリングとの比はどちらも正であったから、図 3-17 のように Tc 以下で K_{ax} , K_{asym} が減少することはスピン磁化率 $\chi_{spin}(T)$ が減少することを意味する。

以上のように KOs_2O_6 は Tc 以下でスピン磁化率 $\chi_{spin}(T)$ が減少すること、つまりスピン1重項超伝導であることがわかった。

続いて $RbOs_2O_6$ の解析をする。 $RbOs_2O_6$ は Tc が KOs_2O_6 より低い (Tc はそれぞれ 6.3K, 9.6K)。そのため、超伝導状態を調べるためには KOs_2O_6 の時よりも低い磁場で実験をする必要があった。また中心線スペクトルに現れる電気四重極相互作用の二次の効果は磁場の大きさに反比例する。したがって $RbOs_2O_6$ の中心線のスペクトルに電気四重極の二次の効果が強く現れ、 KOs_2O_6 に比較しスペクトルの再現がうまくいかなかった。よって O サイトのシフトの等方的成分だけを議論する。

解析の方針としては KOs_2O_6 のときと同じである。図 3-18 は γ の比で幅を補正した Rb サイトのスペクトルである。図 3-19 はその Rb のスペクトルと convolution した計算である。 KOs_2O_6 のときと比べ、実験スペクトルの構造をあまりよく再現できていないことがわかる。図 3-20 は Rb サイトのシフトと O サイトのシフトの等方的成分の差の温度依存性である。

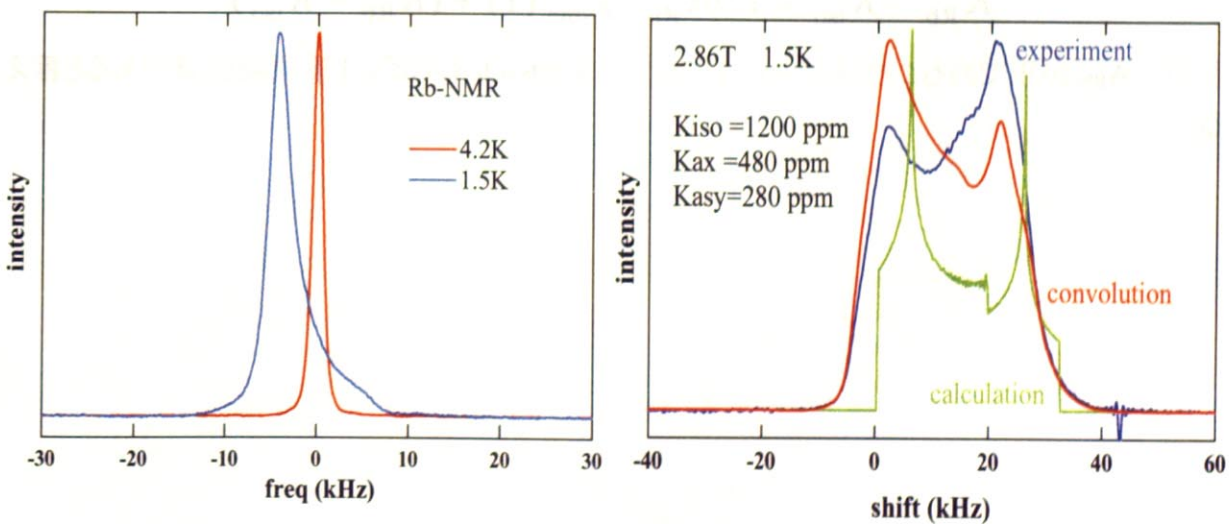


図 3-18: γ の比を掛けた Rb-NMR スペクトル 図 3-19: $RbOs_2O_6$ の O-NMR スペクトル

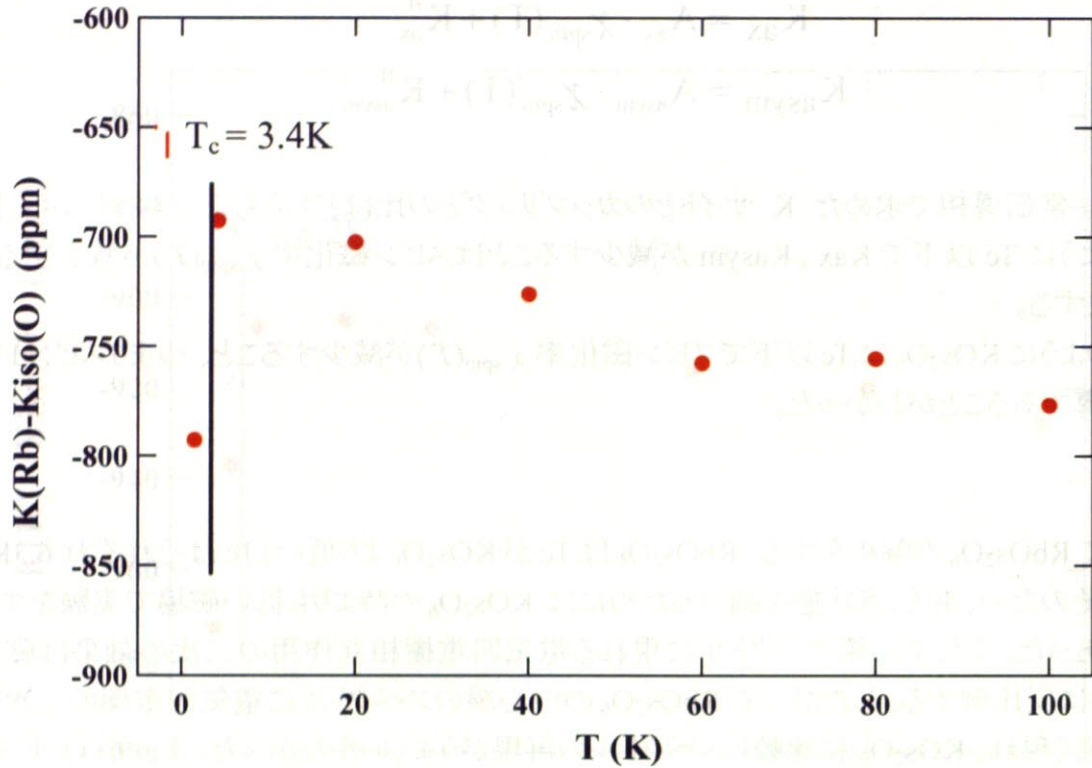


図 3-20: Rb サイトのシフトと O サイトの等方的シフトの差の温度依存性

KOs_2O_6 と同様に T_c 以下で $K(\text{Rb})-K_{\text{iso}}(\text{O})$ は減少している。シフトの差に常伝導相で求めたカップリングの比 $A_{\text{iso}} = -0.9A_{\text{K}}$ を代入すると

$$K_{\text{Rb}} - K_{\text{iso}} = 1.9A_{\text{Rb}} \cdot \chi_{\text{spin}}(T) + (K_{\text{Rb}}^0 - K_{\text{iso}}^0)$$

となり、 A_{Rb} が正であることもわかっているので RbOs_2O_6 もスピン1重項超伝導であると言える。

3.3 Os-NQR のスペクトル

図 3-21 は KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 の Os サイトの 10K における NQR スペクトルである。 KOs_2O_6 では 98.6MHz に RbOs_2O_6 では 103.5MHz にピークを発見し、それぞれその周波数で緩和率の測定をした。緩和率の測定結果は上述のとおりである。図 3-22 は RbOs_2O_6 の Os-NQR スペクトルの温度変化であるが、10K と 50K ではスペクトルの形はほとんど変化していないことがわかった。NQR 信号が弱く測定が困難だったため KOs_2O_6 はスペクトルの裾までは測定していないがピークの位置はほとんど変化しなかった。50K 以上ではスペクトルの測定はしていないが恐らくスペクトルの形状、ピーク位置は大きく変化することはないと思われる。

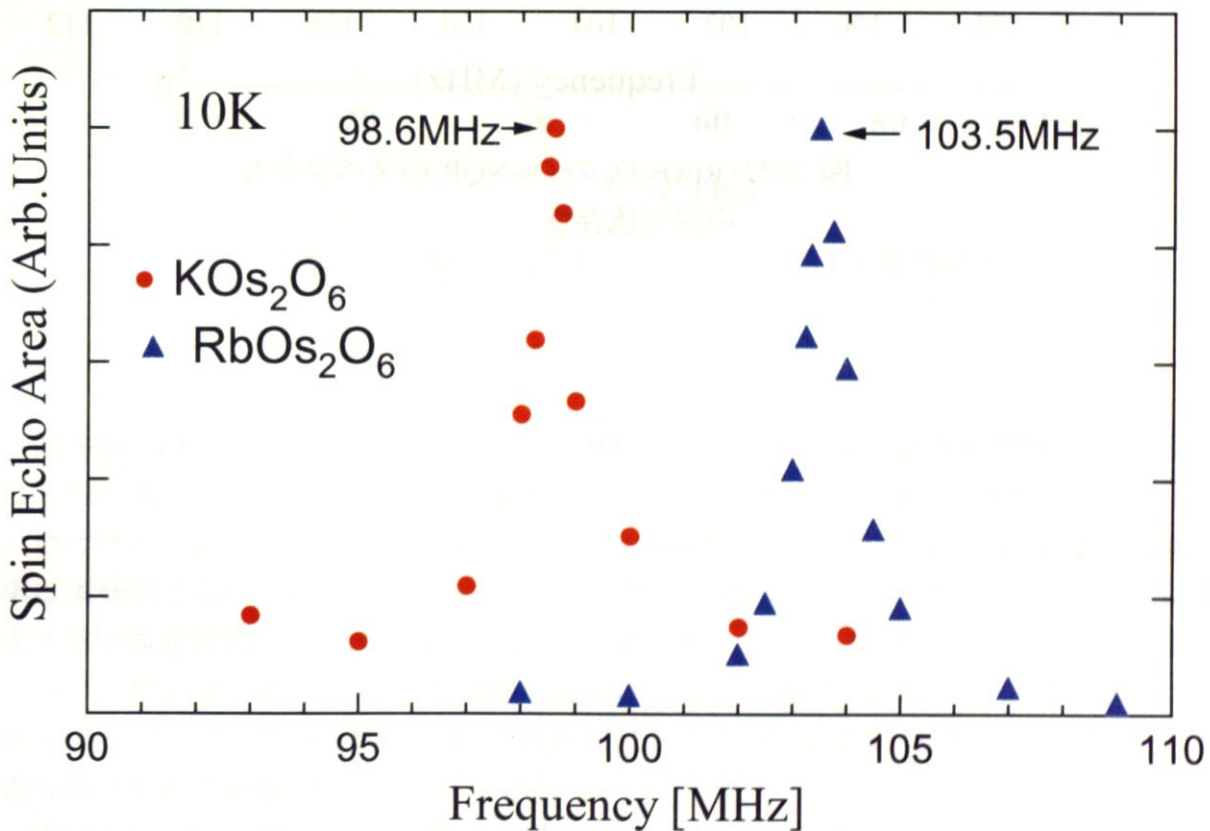


図 3-21: Os-NQR のスペクトル

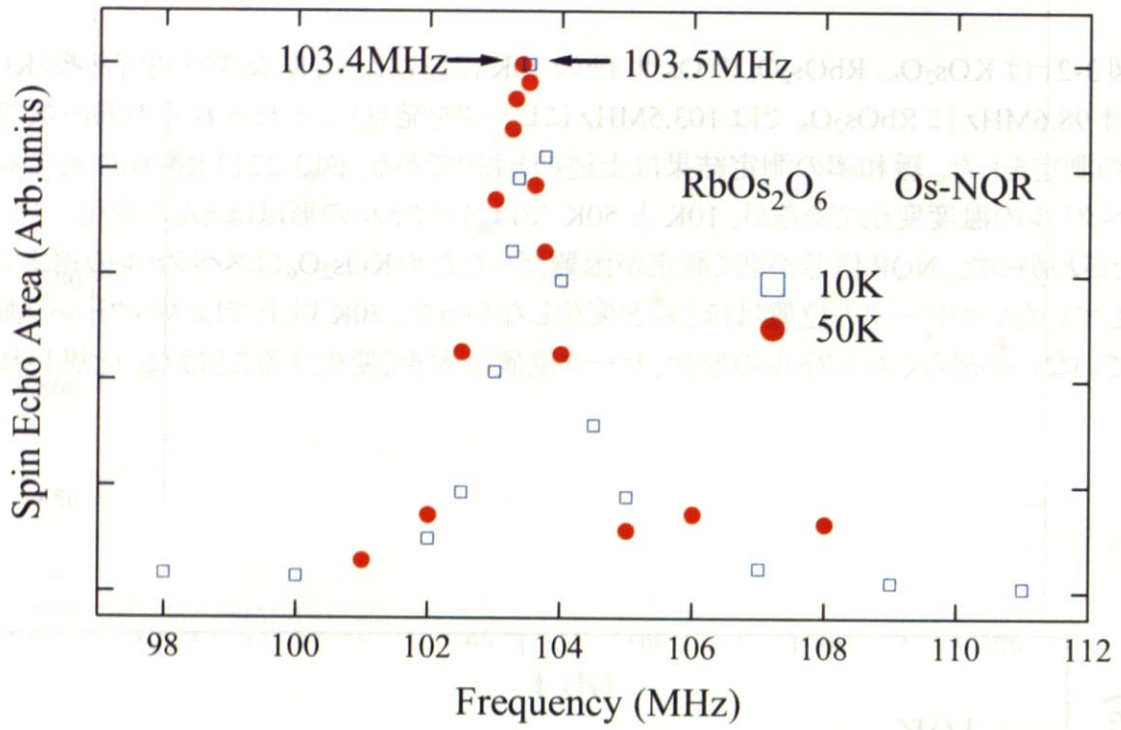


図 3-22: RbOs₂O₆ の Os-NQR のスペクトルの温度依存性

3.4 常伝導相の緩和率

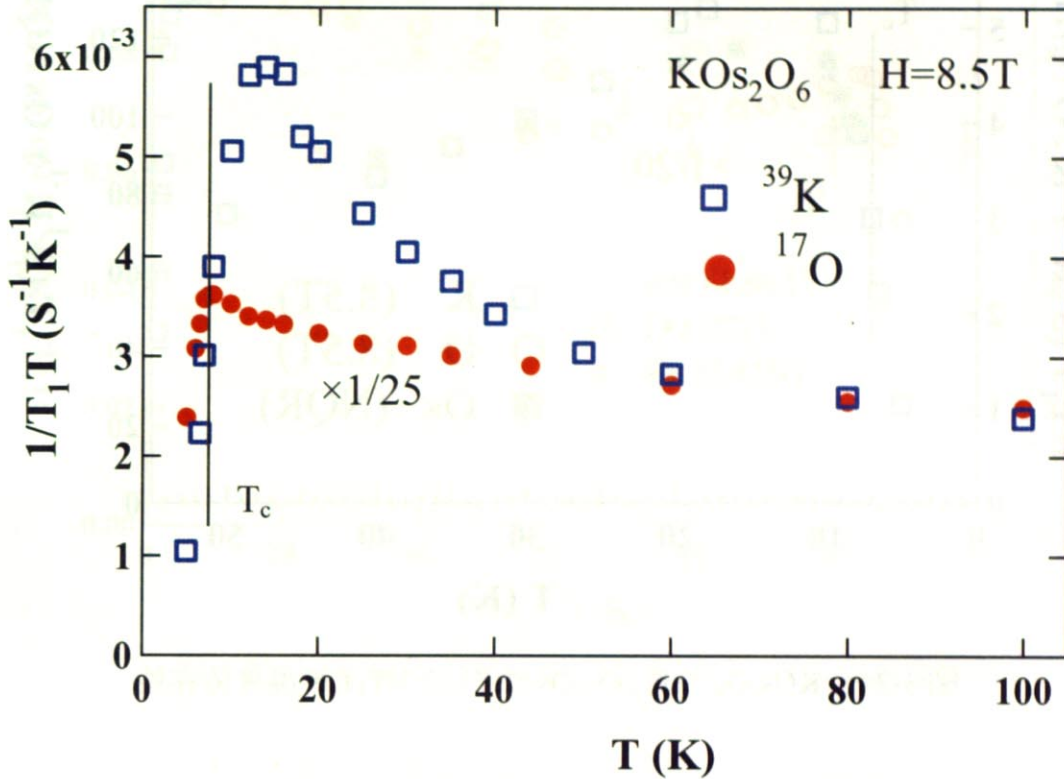


図 3-23: KOs_2O_6 の K, O サイトの $1/T_1T$ の温度依存性

図 3-23 は KOs_2O_6 の K, O サイトの常伝導相における緩和率の温度依存性である(磁場は 8.5T)。K サイトでは 100K から 15K あたりに向かって緩和率が著しく増大している。しかし O サイトでは K サイトのような緩和率の増大は観測されなかった。K サイトにおける緩和率は本研究が始まる前に測定されていて、緩和率の増大はフェルミ面のネスティングに由来する反強磁性的な揺らぎが成長しているためと考えていた。K サイトの緩和に磁気的な寄与が支配的ならば O サイトでも同様な緩和率の増大が期待されるがそのような増大は観測されなかった。したがって K サイトの緩和にはラットリングが関与した電場勾配の揺らぎの寄与が支配的であると考えることができる。

次に KOs_2O_6 の Os サイトの NQR による緩和率を K, O サイトの緩和率と比較する(図 3-24)。NQR 信号が弱く測定が困難だったため、緩和率は 40K までしか測定できなかった。

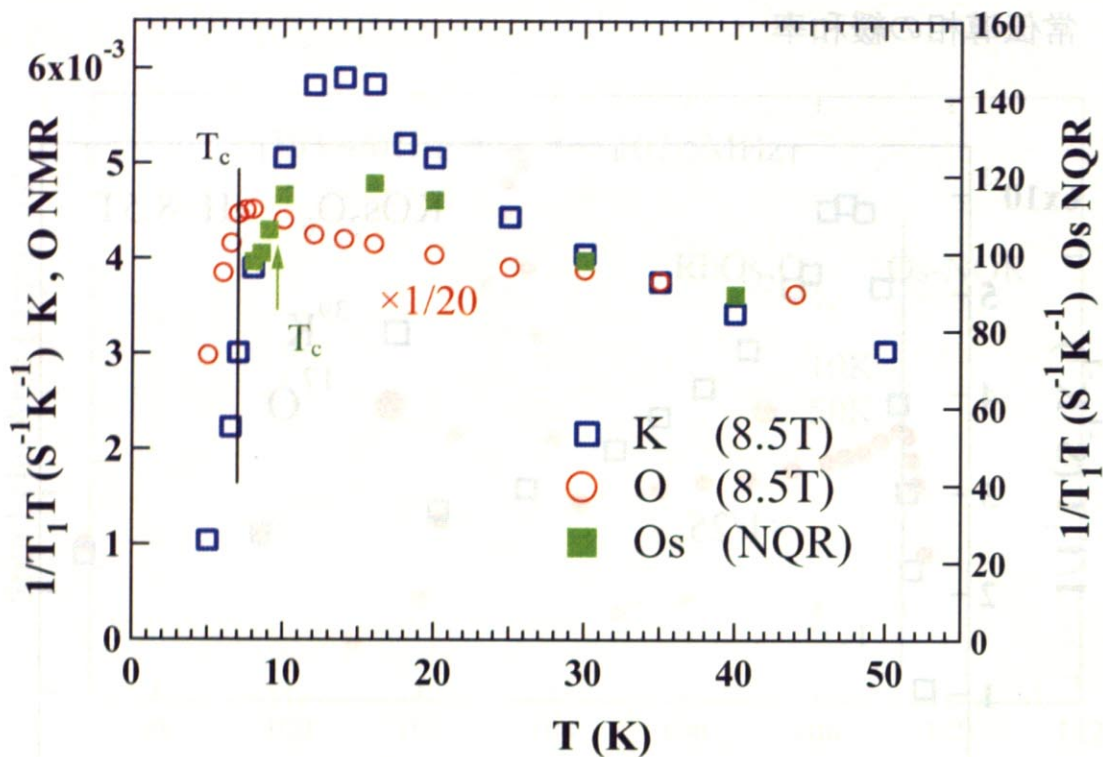


図 3-24: KOs_2O_6 の K, O, Os サイトの $1/T_1T$ の温度依存性

Os サイトの緩和率は O サイトより温度変化が大きく、K サイトのように T_c より高い 16K でピークを持っている。しかし K サイトではピークから T_c までで緩和率が 5 割程度減少しているのに対し、Os サイトでは 1 割程度しか減少していないという違いもある。したがって Os サイトでも電場勾配の揺らぎの影響があると考えられることもできるが、より幅広い温度領域で測定してみない限り、確かなことは言えない。

次に RbOs_2O_6 の緩和率について考察する。図 3-25 は常伝導相における RbOs_2O_6 の緩和率の温度依存性である。 RbOs_2O_6 は試料の量が多く (KOs_2O_6 は 70mg, RbOs_2O_6 は 200mg) Os-NQR は 120K まで測定できた。

RbOs_2O_6 の緩和率は KOs_2O_6 と違い、どのサイトも似かよった温度変化をしている。Rb サイトは 25K 付近にピークが見られたが K サイトの温度依存性と比較すればその変化は小さいものである。

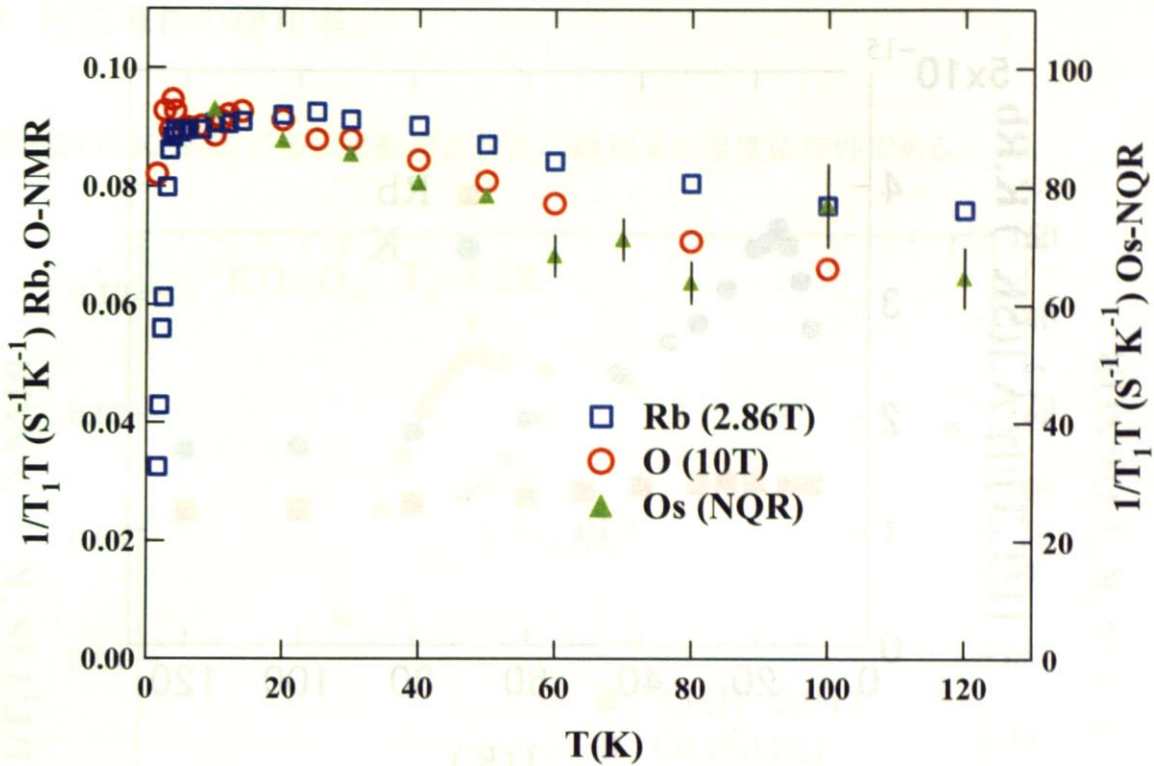


図 3-25: RbOs₂O₆ の Rb , O , Os サイトの 1/T₁T の温度依存

次に KOs₂O₆、RbOs₂O₆ の両物質の緩和率を同一サイトで比較してみる。
第 2 章で示したように、一般に 1/T₁T は動的帯磁率に比例する。

$$\frac{1}{T_1 T} \propto \gamma_n^2 A^2 \chi''$$

その比例係数である核磁気回転比 γ の二乗と結合定数 A の二乗で割って 1/T₁T を規格化すると二つの物質の動的帯磁率を比較することができる。K、Rb サイト NMR の 1/T₁T を規格化し温度に対してプロットしたものが図 3-26 である。Rb のほうは値を十倍したものをプロットしているので、A サイトでは 1/T₁T を規格化した値に大きな差があることがわかる。

一方、図 3-27, 28 は O サイト、Os サイトの 1/T₁T を並べたものである。温度依存性は O サイト、Os サイト共に、KOs₂O₆、RbOs₂O₆ 間で多少の違いはあるものの、1/T₁T の値自体はあまり違いがない。O サイト、Os サイトでは緩和率の大きさがほとんど同じであったのに対して、A サイトでは K のほうが 10 倍以上緩和率の大きいということは、K サイトの緩和にはラットリングが寄与しているというという予想を支持するものである。

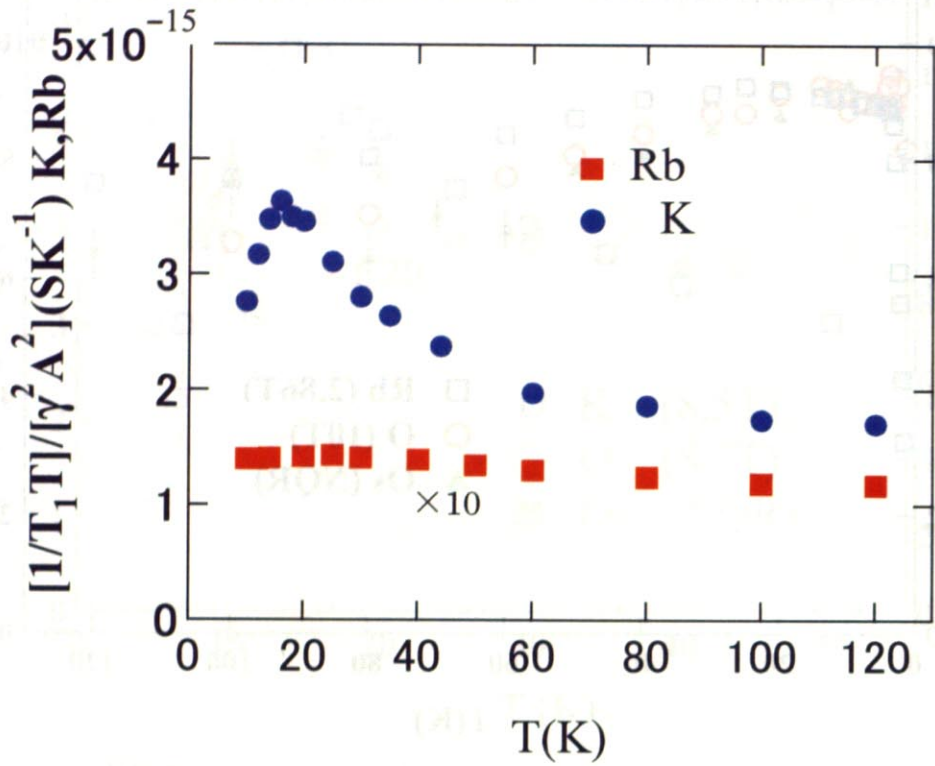


図 3-26: 規格化した A サイトの $1/T_1T$ の温度依存性

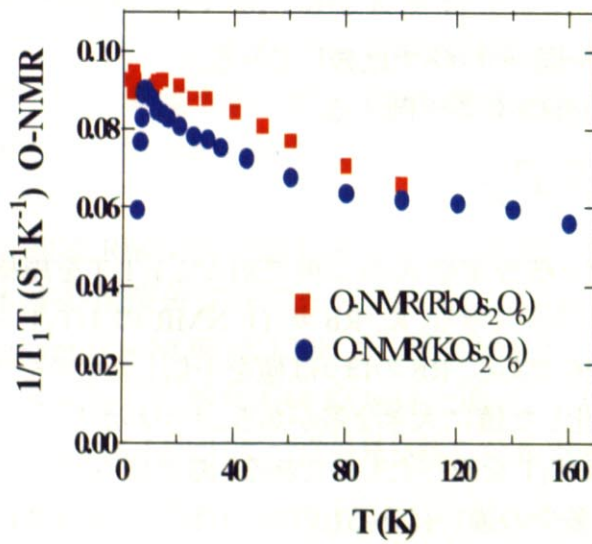


図 3-27: O サイトの $1/T_1T$ の温度依存性

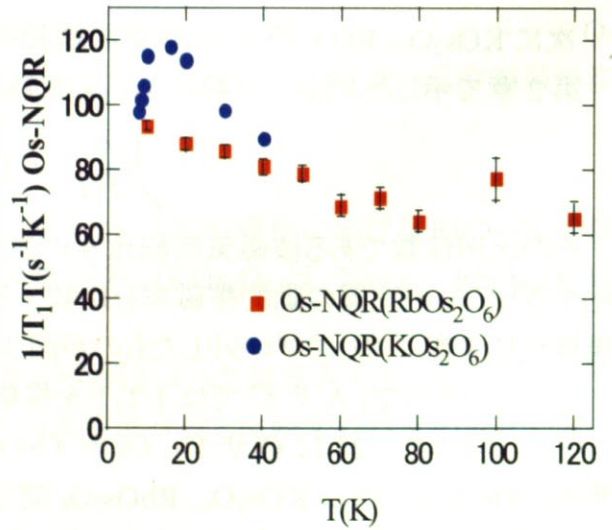


図 3-28: Os サイトの $1/T_1T$ の温度依存性

3.5 超伝導相の緩和率

図 3-29 は KOs_2O_6 の超伝導転移点付近の緩和率の温度依存性である。

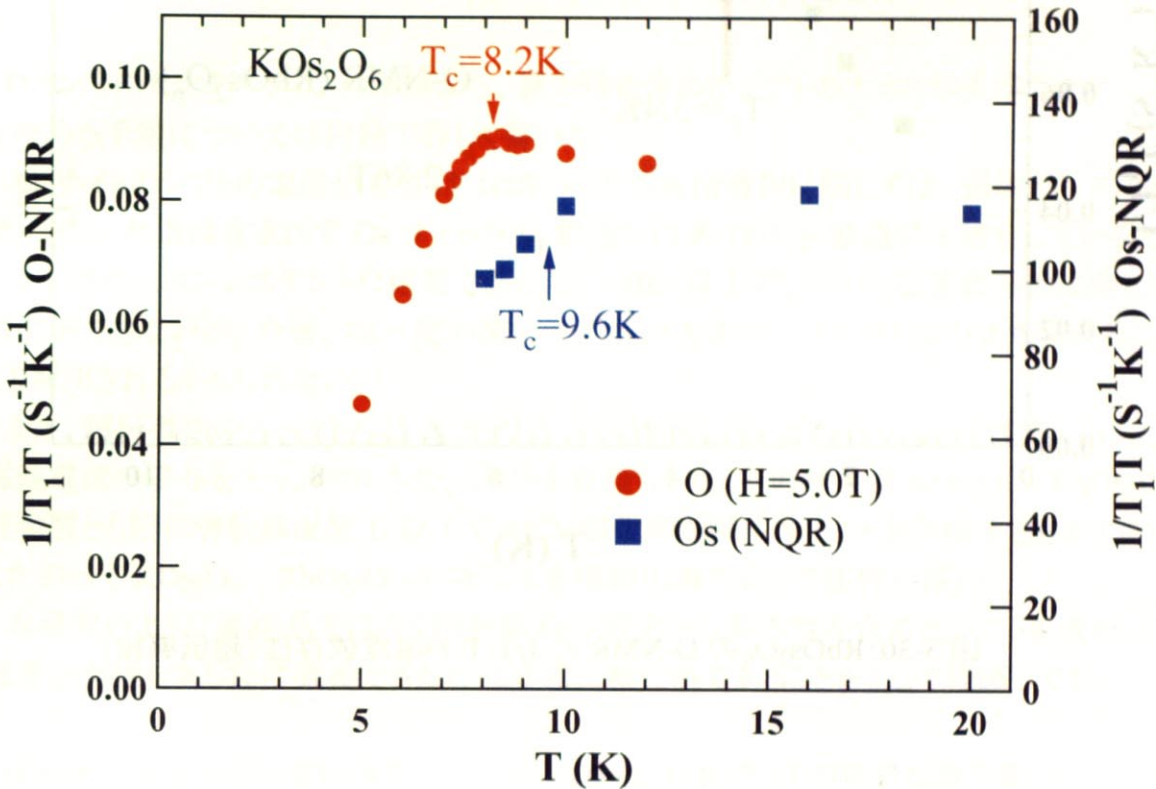


図 3-29: KOs_2O_6 の $1/T_1T$ の温度依存性(超伝導相)

O-NMR、Os-NQR 共に T_c 以下でコヒーレンスピークは観測されなかった。O-NMR は T_c 以下での緩和率の落ち方が小さいため、もっと弱い磁場で緩和率の測定を行えば、コヒーレンスピークが現れるかもしれない。第 2 章で記述したように、緩和率は低温で超伝導ギャップの種類を反映した特徴的な温度依存性を示す。今回は残念ながら Os-NQR はサンプルの heating の影響から 8K 程度までしか信頼のおける緩和率の測定ができなかったため、低温まで緩和率の測定ができなかった。したがって、低温における緩和率の温度依存性という観点からの議論はできなかった。

図 3-30 は RbOs_2O_6 の O サイトの緩和率の T_c 付近の温度依存性である。 RbOs_2O_6 の O サイトでもコヒーレンスピークは観測されなかったが、 KOs_2O_6 の酸素の緩和率と同様に T_c 以下での緩和率の落ち方が小さいため、もっと弱い磁場で緩和率の測定を行えば、コヒーレンスピークが現れるかもしれない。

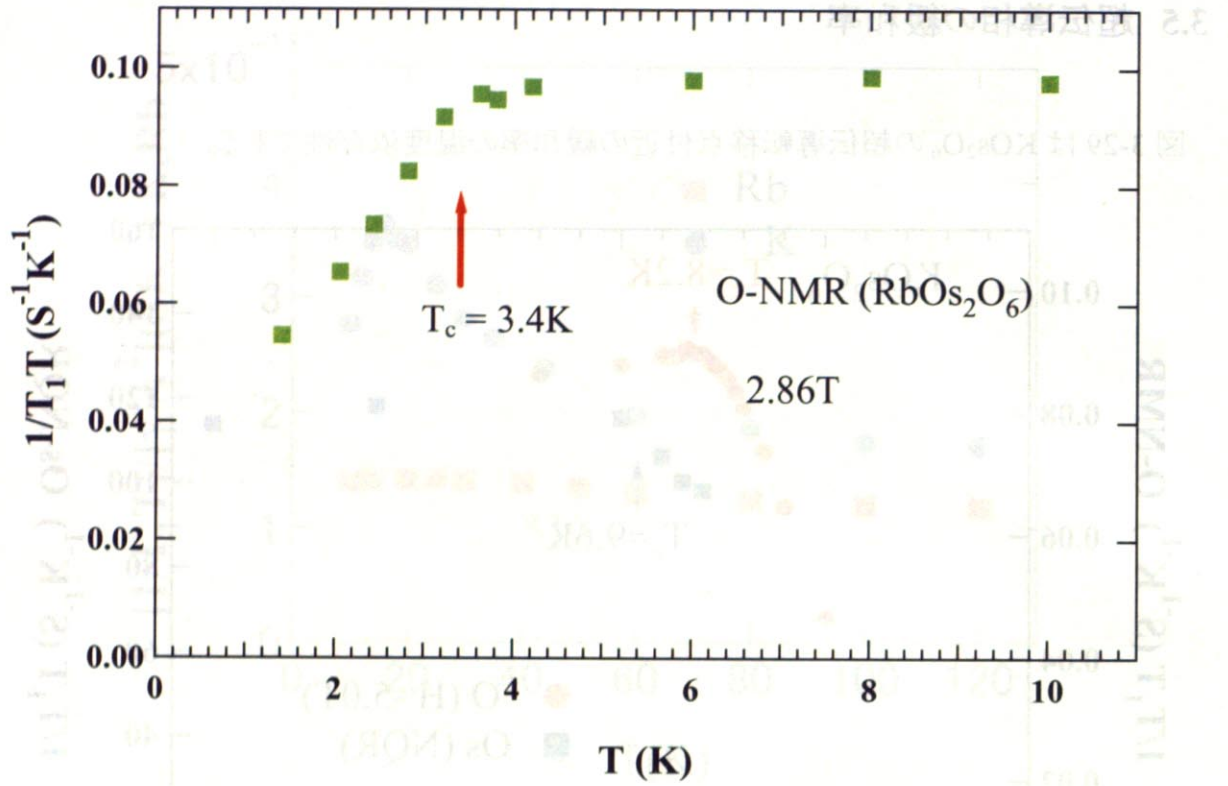


図 3-30: $RbOs_2O_6$ の O-NMR の $1/T_1T$ の温度依存性 (超伝導相)

第4章 まとめ

本研究はパイロクロア酸化物超伝導体 KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 の超伝導機構の解明を目的とし、粉末試料を用いて Os サイトの NQR、O サイトの NMR 測定を行った。

O サイトのセンターラインの解析から、異方性を含めたシフトの大きさが決定できた。シフトを決める手順については付録で詳しく書いた。

O サイトのシフトの温度依存性は 100K 以下の常伝導相に関しては、伝導バンドには A サイトの s 軌道は含まれず Os サイトの t_{2g} 軌道と O サイトの p 軌道が π 結合しているというバンド描像にコンシステントな結果であった。100K 以上のシフトの温度依存性に関しては説明ができないが、今後、均一度の高いマグネットを用いてスペクトルの測定をすることにより解明されるかもしれない。

また、超伝導相のスペクトルは A サイトのスペクトルとコンボリューションをすることにより反強磁性電流の寄与をキャンセルさせ、シフトを見積もった。その結果は KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 の両物質とも超伝導転移温度 T_c 以下でスピン磁化率が減少することを示唆するものであった。したがって KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 はスピン1重項超伝導である可能性が高い。

本研究のように単結晶ではなく粉末試料の測定から異方性を含めたシフトを求め、その温度依存性をある程度議論できたのは非常に稀な例であることをここで強調しておく。

緩和率の測定からは常伝導相における KOs_2O_6 の K サイトの特異な振る舞いが、反強磁性的な揺らぎによるものではなく、K 原子のラットリングによるものであると考えたほうが妥当であるということがわかった。Rb サイトの緩和率の振る舞いからはラットリングの影響があるようには見えなかった。Rb 原子がまったくラットリングしていないとは考えにくいので、K 原子に比べラットリングが小さく緩和率への影響がほとんどないと考えられる。

KOs_2O_6 の Os-NQR では T_c 以下でコヒーレンスピークは観測されなかった。しかしサンプルの heating の影響から 8K 程度までしか信頼のおける緩和率の測定ができなかったため、低温における緩和率の温度依存性から超伝導性を議論することはできなかった。両物質とも O-NMR でもコヒーレンスピークは観測されなかったが T_c 以下での緩和率の落ち方が小さいため、もっと弱い磁場で緩和率の測定を行えば、コヒーレンスピークが現れるかもしれない。

本研究から KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 の超伝導状態のスピン関数は 1 重項状態である可能性が高いことがわかった。したがって超伝導ギャップは s 波、もしくは d 波であるということになる。銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップについては、ほぼ d 波であると言われている。クーパー対の引力の起源としては磁氣的な相互作用(反強磁性的なスピン揺らぎ)が考えられている。パイロクロア酸化物超伝導体では、 KOs_2O_6 において K サイトの緩和率が低温で増大し 16K 付近でピークを取ったあと急激に減少していることが、本研究が始まる前に

見出されていた。これは銅酸化物高温超伝導体で見られるような、いわゆる擬ギャップ的な振る舞いだとされていたが、本研究で測定した O サイトの緩和率の温度依存性からそれは K 原子のラットリングによるものであることがわかった。したがってこのパイロクロア酸化物超伝導体の超伝導機構はスピンの磁気的な相互作用によるものではなく、ラットリングが何らかの形で絡んだものであるということができよう。

付録 粉末パターンの解析

多結晶や粉末試料の場合、外部磁場の方向とナイトシフトの主軸、電場勾配の主軸のなす角はランダムに分布し、そのスペクトルはいわゆる粉末パターンを形成する。電気四重極相互作用による一次のエネルギーシフトによってサテライトが出現する。中心線の遷移は一次ではシフトしない。二次摂動で中心線はシフトし、粉末試料では特有の左右非対称なスペクトルが得られる。ナイトシフトを求めるには、この四重極相互作用の2次の効果によるシフトを考慮する必要がある。ナイトシフトは外部磁場に比例し、四重極は反比例するので、高磁場側では、ナイトシフトが、低磁場側では四重極が優位になる。

本研究では酸素サイトのスペクトルの解析から異方性を含めたナイトシフトを求めることに成功した。以下で粉末パターンの解析方法について詳細に記述する。

A.1 ν_q と η の導出

まずはサテライトスペクトル(幅が広いので磁場スイープで測定)から ν_q と非対称パラメータ η を求める。ここで ν_q 、 η は

$$\nu_q = \frac{3}{20} \frac{eQ}{h} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) / \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad \left(\left| \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right| \leq \left| \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right| \leq \left| \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right| \right)$$

である。

文献[20]によると各特異点のアサインメントは図 A-1 のようになる。

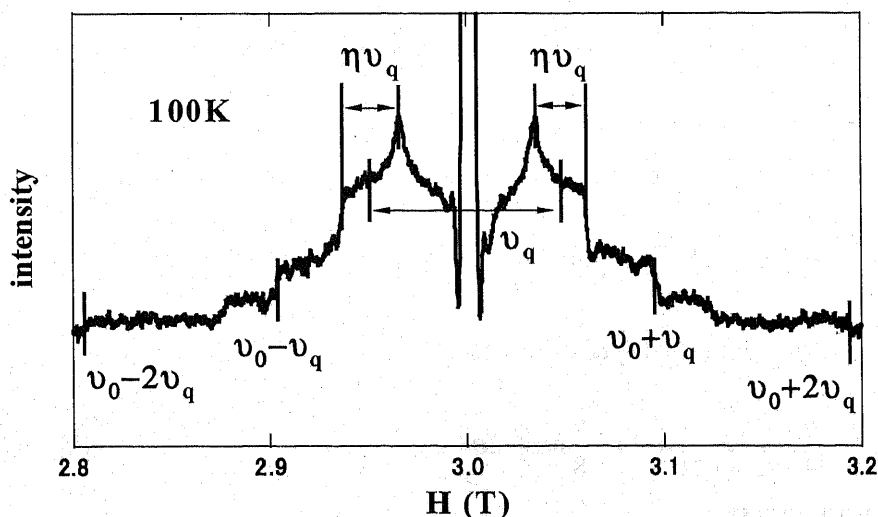


図 A-1: サテライトスペクトル(O-NMR, RbOs₂O₆)

図 A-1 のようなアサインメントから求めた ν_q , η の温度依存性は図 A-2 のようになった。
 ν_q , η 共に KOs_2O_6 , RbOs_2O_6 の両物質でほぼ同程度の値であり、10K 程度から 250K 程度まで大きな温度変化はしていないことがわかった。

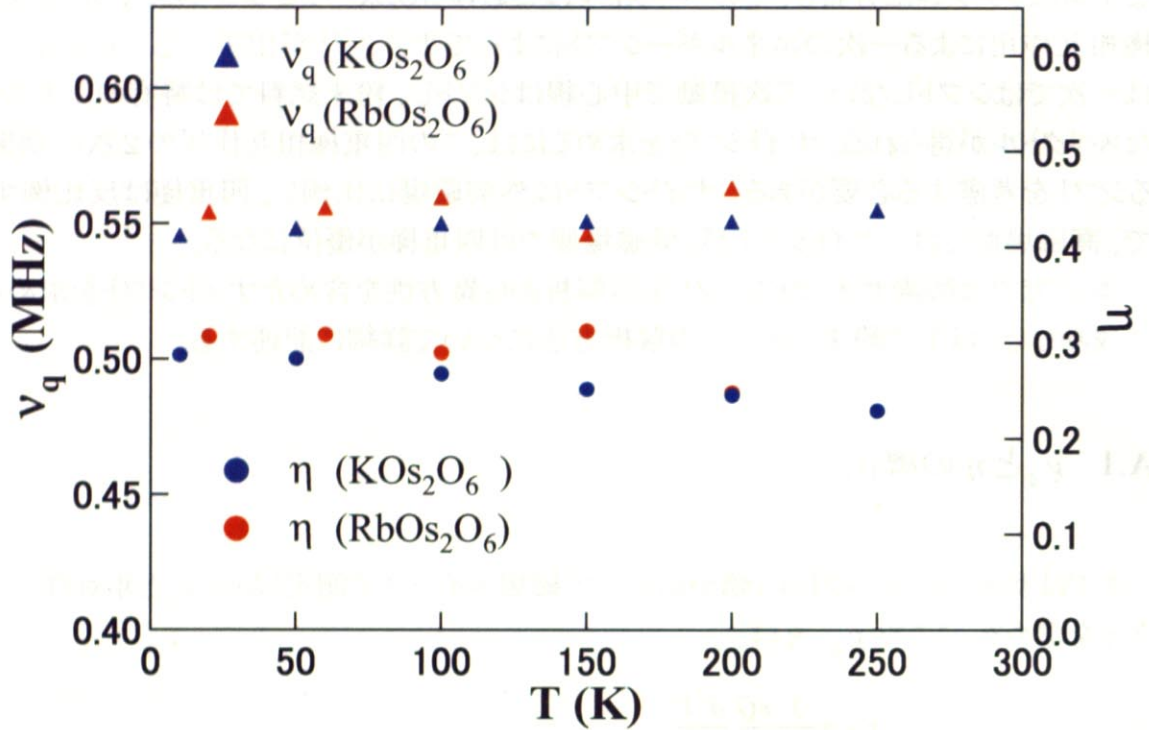


図 A-2: ν_q , η の温度依存性

A.2 中心線の計算 (四重極相互作用のみ)

電気四重極相互作用による中心線のシフト (2 次摂動) は $\mu = \cos \theta$ として

$$\nu \left(m = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \right) = -\frac{\nu_q^2}{6\nu_0} \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \{ A\mu^4 + B\mu^2 + C \} \quad (\text{A.1})$$

$$A = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta \cos 2\phi - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2 2\phi$$

$$B = \frac{30}{8} - 2\eta \cos 2\phi + \frac{\eta^2}{2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 2\phi - 1 \right)$$

$$C = -\frac{3}{8} - \frac{\eta}{4} \cos 2\phi + \frac{1}{3}\eta^2 \left(1 - \frac{9}{8} \cos^2 2\phi \right)$$

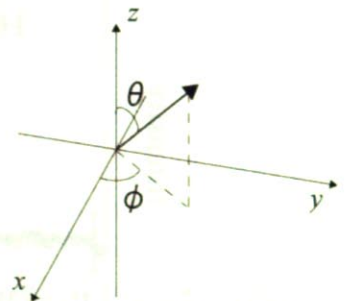


図 A-2: 電場勾配の主軸と外部磁場の関係

である[20,21,22,23,24]。

粉末試料では θ 、 ϕ がランダムに分布する。全立体角をカバーするように $\cos \theta$ を $0 \sim 1$ 、 ϕ を $0 \sim \pi$ の範囲で細かく振り(A.1)を計算すると図 A-3 のようになる。 ν_q 、 η にはサテライトスペクトルから求めた値を代入する。

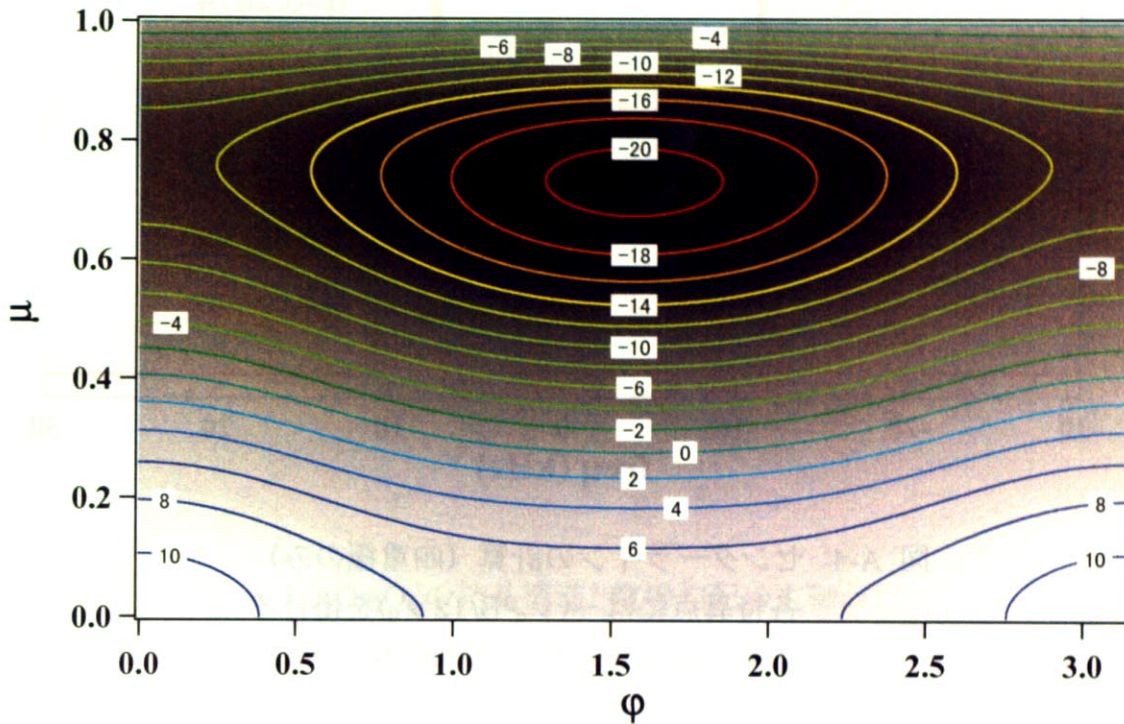


図 A-3: 電気四重極相互作用に対する ϕ 、 μ 面内における一定振動数の曲線

図 A-3 のヒストグラムを取れば、スペクトルを再現できる。それが図 A-4 である。スペクトルの各特異点は

$$\left[-\frac{8}{3}(1+\eta) \right] \times \left[-\left(\nu_q^2 B / 12 \nu_0 \right) \right] \quad \left(B = \frac{1}{4} [6m(m-1) - 2I(I+1) + 3] \right)$$

などで与えられる[22] (図 A-4 では $-\left(\nu_q^2 B / 12 \nu_0 \right)$ を省略して書いてある)。

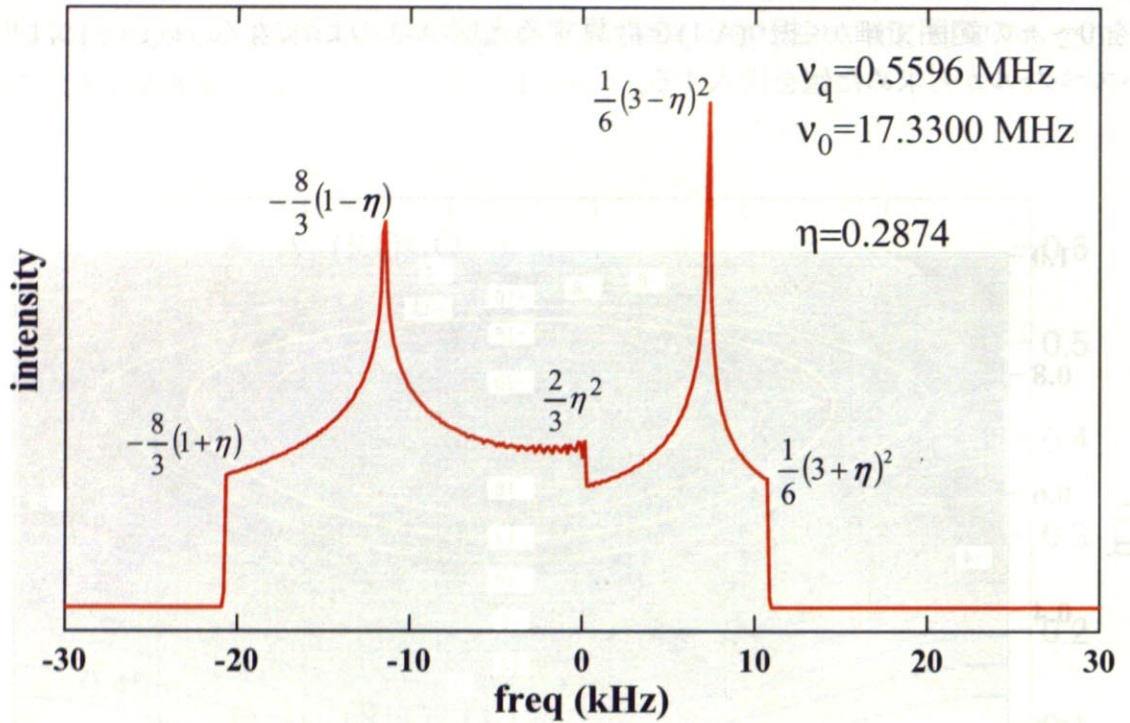


図 A-4: センターラインの計算 (四重極のみ)
 各特異点には $-(\nu_q^2 B / 12 \nu_0)$ を掛ける
 ($B = (1/4)[6m(m-1) \cdot 2I(I+1) + 3]$)

電場勾配の結晶軸に対する主軸の方向と主値に関しては神戸大理学部の播磨先生によって計算されている。その計算結果を以下に示す。

結晶軸に対する電場勾配の値は、

$$V_{XX} = -2.8960938660D+21 \text{ (V/m}^2\text{)}$$

$$V_{YY} = 1.4480469330D+21 \text{ (V/m}^2\text{)}$$

$$V_{ZZ} = 1.4480469330D+21 \text{ (V/m}^2\text{)}$$

$$V_{XY} = 0.0000000000D+00 \text{ (V/m}^2\text{)}$$

$$V_{YZ} = -2.6115111359D+21 \text{ (V/m}^2\text{)}$$

$$V_{ZX} = 0.0000000000D+00 \text{ (V/m}^2\text{)}$$

主軸変換したあとの主値と主軸の方向余弦は

$V(3,3) = 4.0595580689E+21 \text{ (V/m}^2\text{)}$	for	0.00000000	-0.70710678	0.70710678
$V(1,1) = -2.8960938660E+21 \text{ (V/m}^2\text{)}$	for	1.00000000	0.00000000	0.00000000
$V(2,2) = -1.1634642030E+21 \text{ (V/m}^2\text{)}$	for	0.00000000	-0.70710678	-0.70710678

$$\eta = 0.42680253$$

である[25]。この計算結果より、電場勾配の主軸の方向は図 A-5 のようになっていることがわかる。

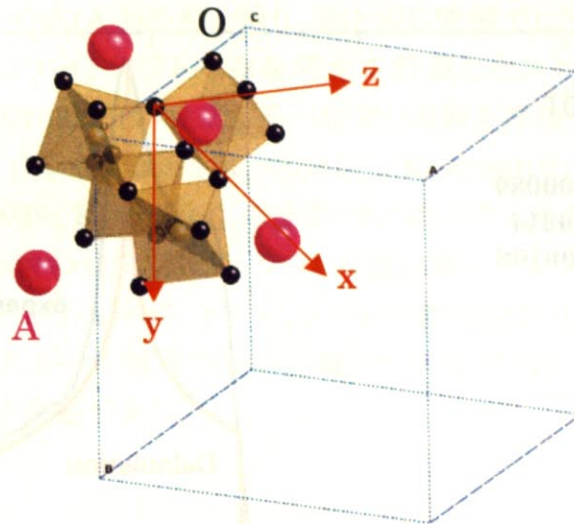


図 A-5: AOs₂O₆ の結晶構造と電場勾配の主軸:

xy 面と yz 面がミラー面になっている。

電場勾配の主軸の方向は理論計算(神戸大理学部の播磨先生
の計算)による。

A.3 中心線の計算(ナイトシフトのみ)

実際の中心線のスペクトルは前述したように、四重極だけでなくナイトシフトの影響を受ける。異方性を考慮したナイトシフトは次のようにかける。

$$\nu = \gamma H_0 \left\{ K_x (1 - \mu^2) \cos^2 \phi + K_y (1 - \mu^2) \sin^2 \phi + K_z \mu^2 \right\}$$

(A.2)

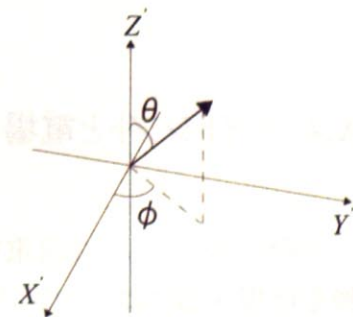


図 A-6: ナイトシフトの主軸と外部磁場の関係

K_x , K_y , K_z をパラメータとして細かく振り、実験を再現できるような値を探した。ナイトシフトのみを考えた場合で、最も実験を再現できたのが図 A-7 である。しかし電気四重極相互作用を考慮していないため、十分にスペクトルの再現ができていない。そこで次にナイトシフトと電気四重極相互作用の両方を考慮し計算することを試みた。

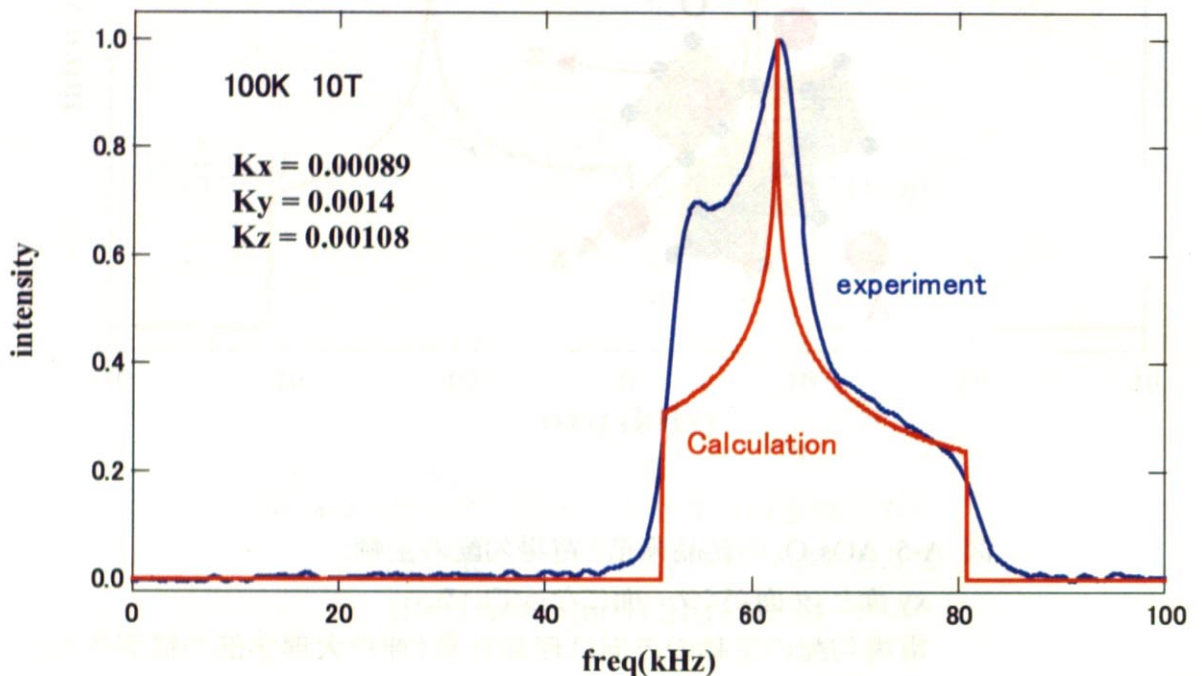


図 A-7: センターラインの計算 (ナイトシフトのみ)
青線は RbOs_2O_6 の実験スペクトル。

A.4 ナイトシフトと電場勾配の主軸の関係の決定

実際のスペクトルは四重極相互作用とナイトシフトの両方の影響を受けるので、計算で実験を再現するにはその両方を計算しなければならない。 AOs_2O_6 における酸素の対称性は $2mm$ で二つのミラー面が直交しているため(図 A-5 参照)、ナイトシフトと電場勾配の主軸が共通である。しかし、電場勾配の主軸 x, y, z とナイトシフトの主軸 x', y', z' の組み合わせは

$$\begin{array}{ll}
x = x', y = y', z = z' & x = x', y = z', z = y' \\
x = y', y = x', z = z' & x = y', y = z', z = x' \\
x = z', y = x', z = y' & x = z', y = y', z = x'
\end{array}$$

の 6 通りあるので正しい組み合わせを見つけなければならない。そこでとりあえず 6 通りすべての組み合わせでスペクトルの計算を試してみた。具体的には電気四重極相互作用である式(A.1)とナイトシフトの式(A.2)の和を取り、前と同じ要領でヒストグラムを計算した。その際、 K_x , K_y , K_z にはナイトシフトのみを考えて計算したスペクトルから見積もった値 (0.00089, 0.0014, 0.00108) を代入した。その結果、実験を再現できそうな組み合わせが $x = x', y = y', z = z'$ ($K_x=0.00089$, $K_y=0.0014$, $K_z=0.00108$) と $x = z', y = x', z = y'$ ($K_x=0.00108$, $K_y=0.00089$, $K_z=0.0014$) の 2 通り見つかった (図 A-7)。

次にこの二つの組み合わせに対して、シフトの値は変えずにスペクトルの磁場変化を再現できるか試してみたところ、 $x = x', y = y', z = z'$ の組み合わせが磁場変化を再現できていることがわかった。したがって電場勾配の主軸とナイトシフトの主軸の組み合わせが $x = x', y = y', z = z'$ であると決定できた。

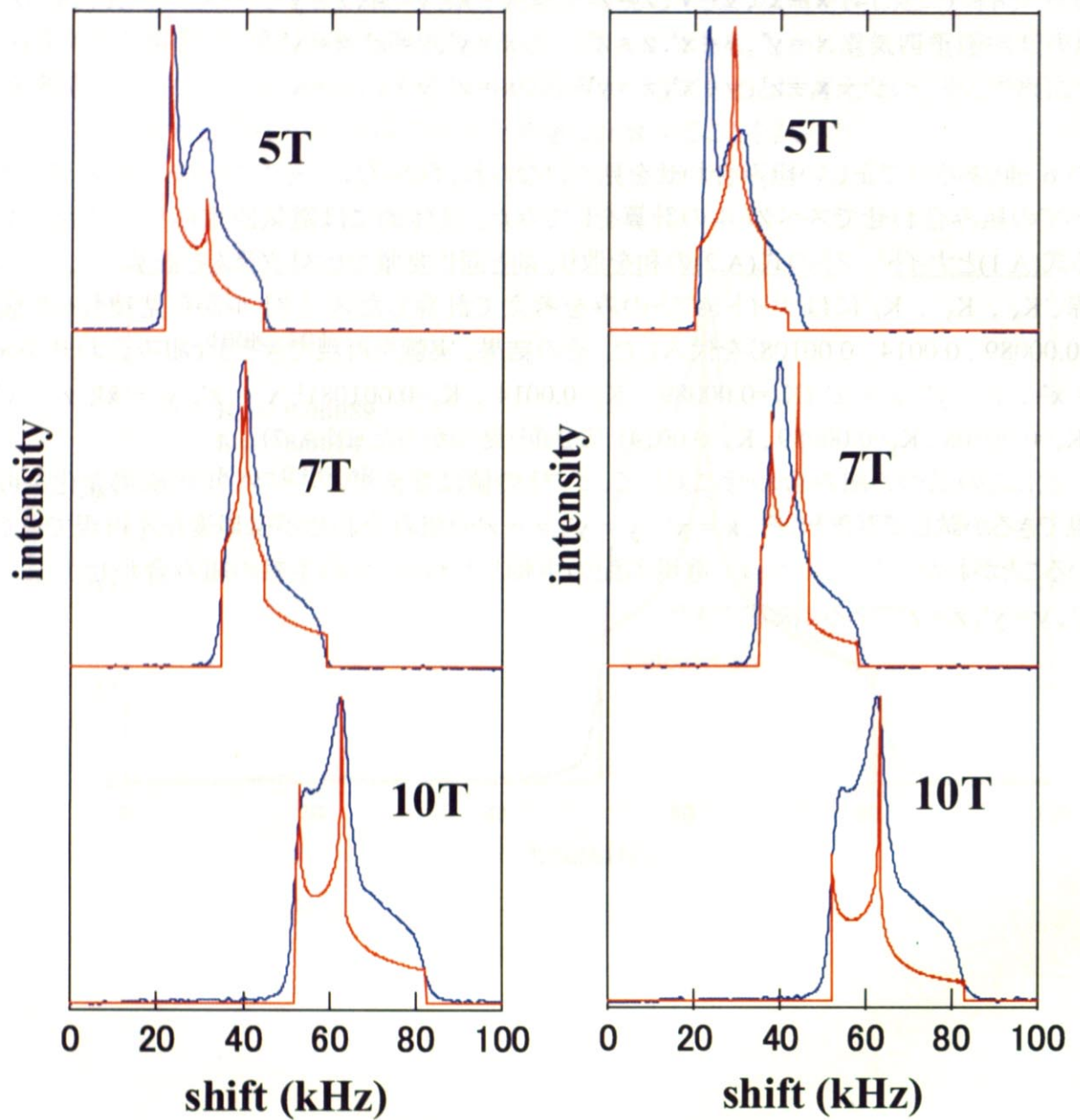


図 A-7: センターラインの磁場変化
 青線が実験、赤線が計算
 実験は RbOs_2O_6 であるが KOs_2O_6
 でもほぼ同様な磁場変化であった。

電場勾配の主軸とナイトシフトの主軸の組み合わせが決まったので、最適なシフトの値を最終的に見積もる。ここでシフトを新たに

$$K_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(K_x + K_y + K_z)$$

$$K_{\text{ax}} = K_y - \frac{1}{2}(K_x + K_z)$$

$$K_{\text{asym}} = K_z - K_x$$

のように定義し直す。等方的シフト K_{iso} はスペクトルの重心の移動させ、異方的シフト K_{ax} , K_{asym} はスペクトルに幅や非対称な構造を作る。 K_{iso} , K_{ax} , K_{asym} の値を細かく振り、ガウシアンで幅を付け、実験スペクトルとのカイ二乗が最小となるようなシフトを求めた。図 A-8 はその一例である。

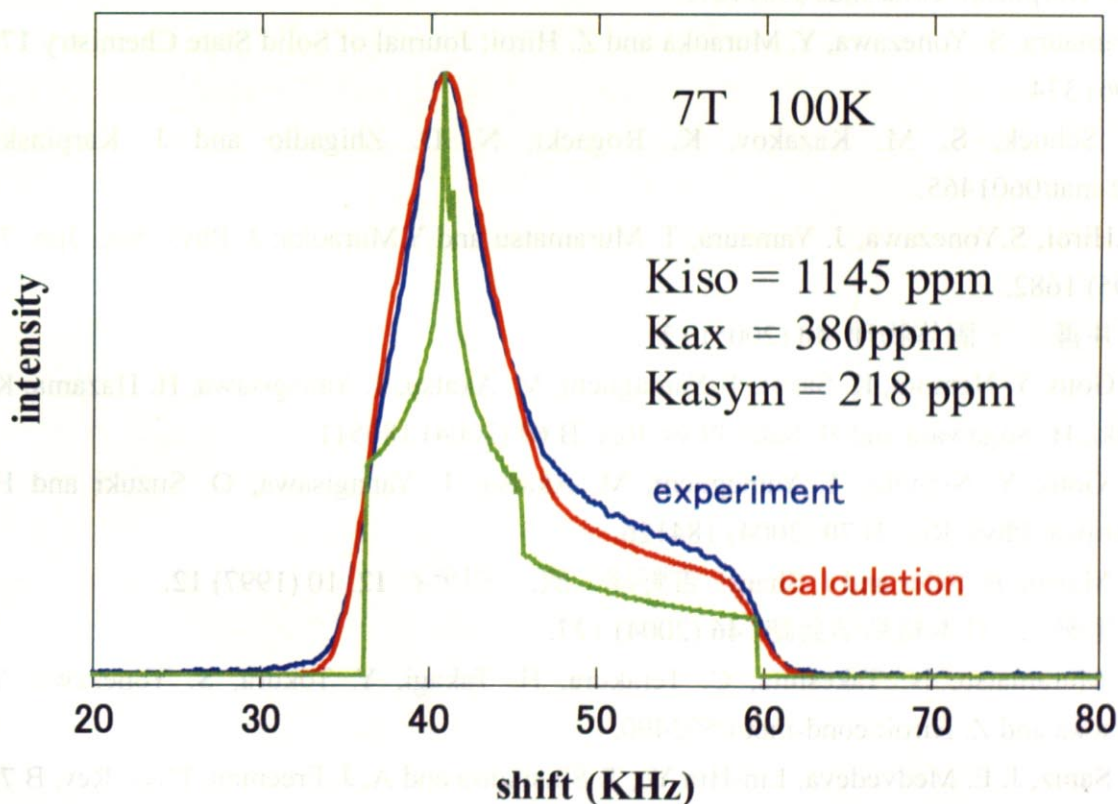


図 A-8: センターラインの計算 (四重極+シフト)

参考文献

- [1] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita and Z. Hiroi: *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) L9.
- [2] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 819.
- [3] S. Yonezawa, Y. Muraoka and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1655.
- [4] Z. Hiroi, S. Yonezawa and Y. Muraoka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1651.
- [5] O. Vyaselev, K. Arai, K. Kobayashi, J. Yamazaki, K. Kodama, M. Takigawa, M. Hanawa and Z. Hiroi: *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002) 017001.
- [6] Z. Hiroi and M. Hanawa: *J. Phys. Chem. Solids* **63** (2002) 1021.
- [7] A. Koda, W. Higemoto, K. Ohishi, S. R. Saha, R. Kadono, S. Yonezawa, Y. Muraoka and Z. Hiroi: *cond-mat/0402400*.
- [8] K. Magishi, J. L. Gavilano, B. Pedrini, J. Hinderer, M. Weller, H. R. Ott, S. M. Kazakov and J. Karpinski: *cond-mat/0409169*.
- [9] J. Yamaura, S. Yonezawa, Y. Muraoka and Z. Hiroi: *Journal of Solid State Chemistry* **179** (2006) 334.
- [10] G. Schuck, S. M. Kazakov, K. Rogacki, N. D. Zhigadlo and J. Karpinski: *cond-mat/0601465*.
- [11] Z. Hiroi, S. Yonezawa, J. Yamaura, T. Muramatsu and Y. Muraoka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 1682.
- [12] 広井善二 : *固体物理* **40** (2005) 121.
- [13] T. Goto, Y. Nemoto, K. Sakai, T. Yamaguchi, M. Akatsu, T. Yanagisawa, H. Hazama, K. Onuki, H. Sugawara and H. Sato: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 180511.
- [14] T. Goto, Y. Nemoto, T. Yamaguchi, M. Akatsu, T. Yanagisawa, O. Suzuki and H. Kitazawa: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184126.
- [15] R. Mahan, B. Sales and J. Sharp: 吉野淳二訳, *パリテイ* **12**, 10 (1997) 12.
- [16] 谷垣勝己: *日本結晶学会誌* **46** (2004) 127.
- [17] T. Muramatsu, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, Y. Tokura, S. Yonezawa, Y. Muraoka and Z. Hiroi: *cond-mat/0502490*.
- [18] R. Saniz, J. E. Medvedeva, Lin-Hin Ye, T. Shishidou and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 100505.
- [19] J. Kunes, T. Jeong and T. Pickett: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 174510.
- [20] G. C. CARTER, L. H. BENNETT and D. J. KAHAN: PERGAMON PRESS, *Metallic Shifts in NMR*.
- [21] VOLKOFF, G. H., *Can. J. Phys.* **31** (1953) 820.
- [22] STAUSS, G. H., *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1988.
- [23] BAUGHER, J. F., KRIZ, H. M., TAYLOR, P. C. and BRAY, P. J., *J. Mag. Res.* **3** (1970)

415.

[24]NARITA, K., UMEDA, J. and KUSUMOTO, H., *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 2719.

[25]H. Harima : private communication

謝辞

学生生活を締めくくる修士課程の二年間を、この瀧川研究室で過ごせたことは大変幸せだったように思います。すばらしい研究装置を用いて物理の研究に打ち込むことができたこと、また優秀でもあり愉快でもある瀧川研究室の皆様と楽しく研究生活を過ごせたことは幸せでした。

指導教官である瀧川仁先生には NMR の基本的な原理から、実験手法、実験データの解析の仕方やその物理的な意味、プレゼンテーションにおける注意点など、数多くのことを懇切丁寧にご指導していただきました。心から感謝しております。

東京大学物性研究所廣井研究室博士三年の米澤茂樹には、ご自身の研究でお忙しいにもかかわらず、本研究で使用した試料のすべてを作ってくださいました。心からお礼申しあげます。

修士一年のときに助手であった樹神克明さんには実験装置の使い方 NMR プローブの直し方などたくさんのごことを教わりました。研究員であった菊地淳さんにはスリクターのゼミをやっていただきました。2005年12月から助手になられた吉田誠さんには、修士論文を書かなければいけない時期に実験を手伝っていただきました。秘書の川井明子さんには、出張の際の書類作りなどいろいろとお世話になりました。スタッフの皆様にも心から感謝いたします。

博士三年の新井浩一さんは研究テーマが私と同じパイロクロア超伝導ということもあり、数多くのことを教えていただきました。何日も研究室に泊まり続け、熱心に研究に取り組む姿には感動すら覚えました。その姿勢からたくさんのごことを教わりました。博士二年の松原信一さんには、スリクターのゼミ、磁性のゼミをやっていただきました。また私がこの研究室に入って初めての実験は松原さんが一緒にやっていただき装置の使い方など丁寧に教えていただきました。同期の宮腰有人君とは、この研究室に入ってきたばかりで NMR についてほとんど何もわかっていない頃からいろんな議論をし、私が理解していないような物理的に深いことを教えていただきました。後輩である修士一年の尾形誠之君、原洋太君とは物理的な話のほかにもいろいろな楽しい話をしました。研究室の学生の皆様にも心から感謝いたします。

この四月からは社会にでて働くこととなりますが、この二年間の研究生活で学んだことを存分に活かしていこうと思います。