


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

核磁気共鳴による
Pr系充填スクッテルダイト化合物の研究

指導教員：瀧川 仁 教授 

学籍番号：46139

氏名：宮腰 有人

平成18年1月

目次

第1章	序論	3
1.1	はじめに	3
第2章	充填スクッテルダイト化合物	4
2.1	充填スクッテルダイト化合物の結晶構造	4
2.2	充填スクッテルダイト化合物の基礎物性	6
2.3	T_h 対称性結晶場中での $4f^2$ 電子配置	7
2.4	Pr 系充填スクッテルダイト化合物の基礎物性	8
2.4.1	PrRu ₄ P ₁₂	8
2.4.2	PrFe ₄ P ₁₂	10
2.5	本研究の目的	13
2.5.1	PrRu ₄ P ₁₂	13
2.5.2	PrFe ₄ P ₁₂	13
第3章	核磁気共鳴の原理	14
3.1	核磁気共鳴	14
3.2	超微細相互作用	15
3.2.1	超微細磁場	15
3.2.2	超微細結合テンソルとナイトシフト	16
3.2.3	電気四重極子相互作用	17
3.3	核磁気緩和	19
3.3.1	核スピン-格子緩和時間 T_1	19
3.3.2	核スピン-核スピン緩和時間 T_2	21
第4章	測定手法	22
4.1	試料	22
4.2	測定装置	22
4.3	測定	23
第5章	実験結果と考察	24
5.1	PrRu ₄ P ₁₂	24
5.1.1	PrRu ₄ P ₁₂ の帯磁率	24
5.1.2	³¹ P-NMR スペクトル	25

5.1.3	スピナー格子緩和率 $1/T_1$	40
5.2	$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$	50
5.2.1	^{31}P -NMR スペクトル	50
5.2.2	スピナー格子緩和率 $1/T_1$	54
第6章 まとめ		63
参考文献		64
謝辞		66

第1章 序論

1.1 はじめに

希土類化合物の中には、希土類イオンの4f軌道が不完全に充填されていることに起因し、様々な磁性現象を示すものが数多く存在する。4f軌道の電子は、他の軌道に比べ原子核の近くに位置しているため、 $5s^25p^6$ 軌道の電子により遮蔽され局在性が強い。したがって、4f電子は、Hund則、LS結合の順で幾つかの多重項に分裂し、更に結晶場により結晶場固有状態に分裂する。その分裂の過程で電子のエネルギー準位の縮退は除かれるが、高対称の結晶においては縮退した基底状態が存在し得る。また、縮退度の大きな状態は、電子が持つ内部自由度の数も多い。この電子の内部自由度が低温における電子状態及び秩序状態の形成に大きな影響を及ぼす。ただし、4f電子を1つ含むCe化合物では、Kramars縮退のため一重項を形成できないが、本論分で取り上げるPr系充填スクッテルダイト化合物では、4f電子を2つ含むためKramars縮退がなく、基底状態が一重項となる場合がある。

4f電子は、局在性が強いいため隣接する希土類イオンの4f軌道との重なりは小さく、隣接する希土類イオンの4f電子間に働く直接交換相互作用は小さい。しかし、局在4f電子は、磁気自由度を持っているため伝導電子と相互作用することで、間接的に他の4f電子間に交換相互作用が働く。この伝導電子を媒介とした相互作用は、RKKY相互作用と呼ばれ、局在モーメントを安定化させ磁気秩序を出現させる。また、局在電子が伝導電子と相互作用することにより生じる現象として抵抗極小の現象、すなわち近藤効果が挙げられる。近藤効果は、c-f交換相互作用により伝導電子のスピンが局在モーメントを遮蔽しようとし、一重項を形成する過程で見られる現象である。一般に4f電子系では、RKKY相互作用と近藤効果の競合により興味深い多彩な物性を示す。その一つに重い電子状態が挙げられる。重い電子状態とは、高温においては局在的であった4f電子が、低温において強い電子相関を保ちながら伝導電子と混成することで有効質量が自由電子のそれに対し数百から数千倍に増大する状態をいう。本論文で取り上げる $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ においても電子比熱や電気抵抗などから重い電子状態が観測されている。

第2章 充填スクッテルダイト化合物

2.1 充填スクッテルダイト化合物の結晶構造

充填スクッテルダイト化合物は、一般式が RT_4X_{12} (R: 希土類元素 T: Fe, Ru, Os 等の遷移金属 X: P, As, Sb 等のプニクトゲン) で表される3元系化合物である。以下に充填スクッテルダイト化合物の結晶構造を示す。この結晶構造は、希土類元素が体心立方格子を組み、遷移金属とプニクトゲンがそれを囲む構造となっている。また、希土類サイトでの点群の対称性が立方対称群 O_h から4回対称を除いた T_h であるため、空間群は $Im\bar{3} (T_h^5)$ に属する [1]。ここで、図2.1のように希土類元素を原点にとると、遷移金属は $(1/4, 1/4, 1/4)$ に位置し、そのまわりをプニクトゲンが歪んだ八面体を形成するように位置する。また、希土類元素を中心とした位置関係では、図2.2のように12個のプニクトゲンが希土類元素を囲み20面体を形成するように位置している。これより、希土類の4f電子とプニクトゲンのp電子との混成が大きいと考えられ、従来の希土類化合物とは異なる物性を示すことが期待される。

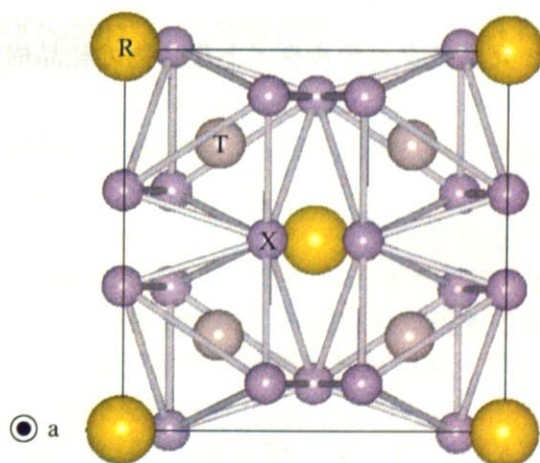


図 2.1: 充填スクッテルダイト化合物の結晶構造-1

第1 結合型 下ミセルマで入射光 章 5 第

1.1 結合型 下ミセルマで入射光 1.1

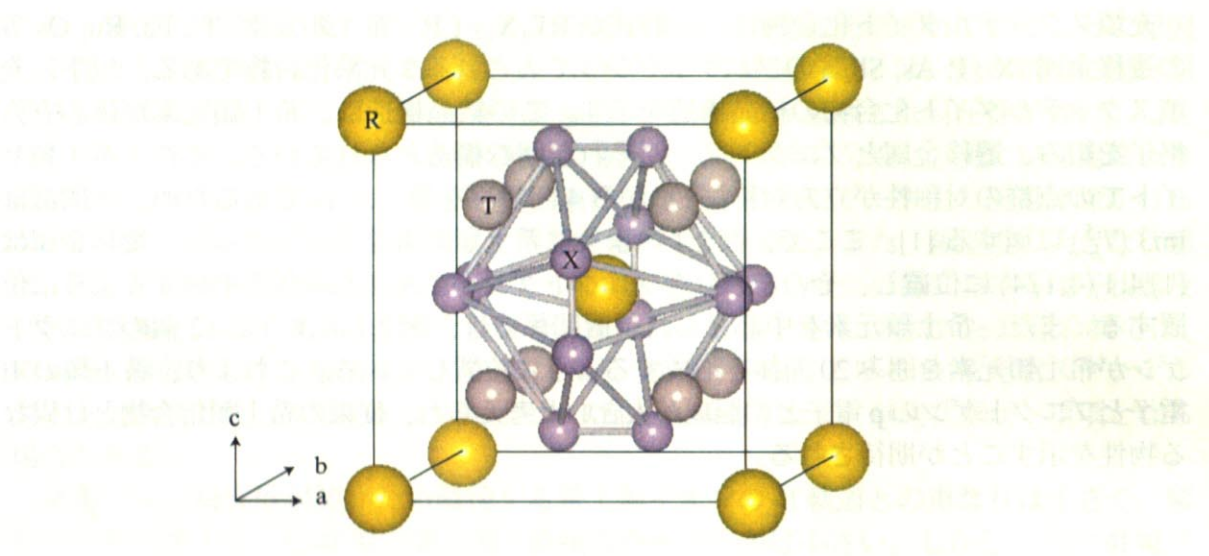


図 2.2: 充填スクテルダイト化合物の結晶構造-2

2.2 充填スクッテルダイト化合物の基礎物性

充填スクッテルダイト化合物は、1996年にフォノンによる熱伝能率への寄与が小さく、非常に良い熱電特性を示すことが発見された。以来新しい熱電変換材料としての応用が期待され、精力的に研究が行われてきた。また一方で、超伝導、重い電子状態、多極子秩序等の多彩な物性を示すことが明らかとなり、強相関電子系としての基礎研究も盛んになってきている。ここで、表 2.1 に主な充填スクッテルダイト化合物の基礎物性を示す。

表 2.1: 充填スクッテルダイト化合物の基礎物性 [2-13]

化合物	物性	転移温度
LaRu ₄ P ₁₂	超伝導	7.0 K
LaFe ₄ P ₁₂	超伝導	4.2 K
LaOs ₄ Sb ₁₂	超伝導	0.74 K
CeRu ₄ P ₁₂	半導体	...
CeFe ₄ P ₁₂	半導体	...
CeOs ₄ Sb ₁₂	半導体	...
PrRu ₄ P ₁₂	金属-絶縁体転移	63 K
PrFe ₄ P ₁₂	反強四極子 重い電子状態	6.4 K ($H = 0$)
PrOs ₄ Sb ₁₂	重い電子超伝導	1.85 K
NdRu ₄ P ₁₂	反強磁性	1.9 K
NdFe ₄ P ₁₂	反強磁性	1.6 K
NdOs ₄ Sb ₁₂	反強磁性	0.8 K

これらから、La系化合物では超伝導、Ce系化合物では半導体、そしてNd系化合物では反強磁性を示す傾向にあることが分かる。また、La、Ce、Nd系化合物においては、配位子が換わっても物性が大きく変化しないという特徴がある。しかし、Pr系化合物では一定の傾向はなく配位子の種類によりその物性が大きく変化している。また、4f電子系における重い電子状態は、Ce、Yb化合物にのみ見られる現象であったが、Pr系化合物では初めてPrFe₄P₁₂において重い電子状態が観測された [14]。さらにPrOs₄Sb₁₂においては、重い電子超伝導を示すことが発見された [15]。

一般に局在と遍歴の二面性を持った振る舞いは、多くのCe系化合物で観測されているが、充填スクッテルダイト化合物においては、Ce系ではまったく見られず、Pr系で見られている。この点がPr系充填スクッテルダイト化合物の非常に興味深い点である。本研究で対象としたのは、PrRu₄P₁₂とPrFe₄P₁₂であり、次項からは、Pr系充填スクッテルダイト化合物に話を絞って説明する。

2.3 T_h 対称性結晶場中での $4f^2$ 電子配置

Pr イオンの $4f^2$ 電子配置は、まずフント則により $S=1, L=5$ なる状態をとる。 $4f$ 電子は、局在性が強い結晶場に比べ遥かに強いスピン・軌道相互作用を受ける。そのため $J=L+S$ がよい量子数となり、 J によって状態が指定される。Pr イオンの場合、 J 多重項のうち $J=4(^3H_4)$ が基底状態となり、状態は 9 重に縮退している。この縮退した状態は、結晶の対称性を反映した結晶場によってさらに分裂する。立方対称群 O_h の対称性を持つ結晶場中では、 Γ_1 一重項、 Γ_3 非クラマース二重項、そして Γ_4 、 Γ_5 三重項に分裂する。一方、充填スクッテルダイト構造の希土類サイトは、立方対称群 O_h から 4 回対称性を除いた群 T_h の対称性を持ち、この対称性を持つ結晶場中では、 Γ_4 と Γ_5 は互いに混じり合う。そこでこの対称性では、 O_h での規約表現 Γ_4 を多く含む方を $\Gamma_4^{(1)}$ 、 Γ_5 を多く含む方を $\Gamma_4^{(2)}$ と表す。また、この対称性では Γ_3 を Γ_{23} と呼ぶ。以下に O_h 及び T_h 対称性結晶場中での $4f^2$ 電子配置を示す [16]。ただし図 2.3 に示すエネルギー準位は、クーロン相互作用のみを考慮したものであり、実際の系では準位の順序が異なる。

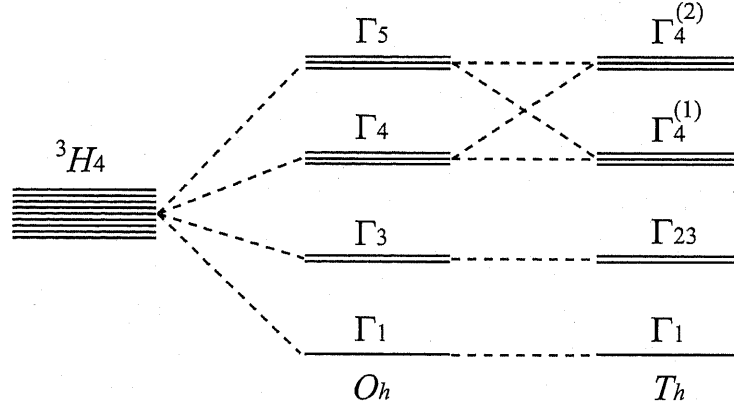


図 2.3: O_h 及び T_h 対称性結晶場中での $4f^2$ 電子配置

ここで、 $J=4$ における O_h 対称性下での結晶場固有状態は、 $|J_z\rangle$ を用いて次のように表せる。

$$|\Gamma_1\rangle = \sqrt{\frac{5}{24}}|+4\rangle + \sqrt{\frac{7}{12}}|0\rangle + \sqrt{\frac{5}{24}}|-4\rangle \quad (2.1)$$

$$|\Gamma_4, \pm\rangle = \mp \sqrt{\frac{1}{8}}|\mp 3\rangle \mp \sqrt{\frac{7}{8}}|\pm 1\rangle \quad (2.2)$$

$$|\Gamma_4, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}(|+4\rangle - |-4\rangle) \quad (2.3)$$

$$|\Gamma_5, \pm\rangle = \mp \sqrt{\frac{7}{8}} |\pm 3\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{8}} |\mp 1\rangle \quad (2.4)$$

$$|\Gamma_5, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (|+2\rangle - |-2\rangle) \quad (2.5)$$

2.4 Pr系充填スクッテルダイト化合物の基礎物性

2.4.1 PrRu₄P₁₂

PrRu₄P₁₂ は、図 2.1 において R、T、X をそれぞれ Pr、Ru、P に置き換えた結晶構造をとり、格子定数は 8.0420 Å である [1]。図 2.4 に PrRu₄P₁₂ の電気抵抗を示す [8]。PrRu₄P₁₂ の電気抵抗は、 $T > 63\text{K}$ において典型的な金属的温度依存性を示すが、 $T \leq 63\text{K}$ では指数関数に増加する。この測定結果から、 $T_{\text{MI}} = 63\text{K}$ において金属-絶縁体転移を示すことが明らかとなった。

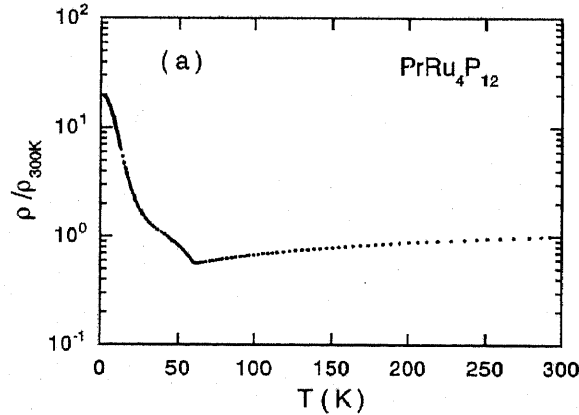


図 2.4: PrRu₄P₁₂ の電気抵抗 [8]

次に、PrRu₄P₁₂ の帯磁率 [8] を図 2.5 に示す。150K ≤ T ≤ 300K では、キュリーワイス的な温度依存性が観測されており、 χ^{-1} から有効磁気モーメントを見積もると、 $3.84\mu_B$ となる。フント則より計算された Pr³⁺ の有効磁気モーメントが $3.58\mu_B$ であることから、高温で Pr は 3 価であると考えられる。ここで、転移温度付近で帯磁率に異常がないため、この転移は磁気秩序によるものではないと考えられる。また、磁化曲線 ($T=2\text{K}$ 、 $H=5\text{T}$) より、飽和磁化が $1.1\mu_B/\text{Pr}$ であると報告されている [8]。ここで、自由イオンの Pr の飽和磁化が $3.2\mu_B/\text{Pr}$ であることを考慮すると、実験より得られた磁化が小さな値であることが分かる。

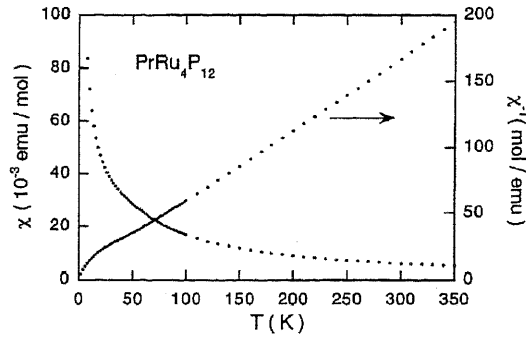


図 2.5: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の帯磁率 [8]

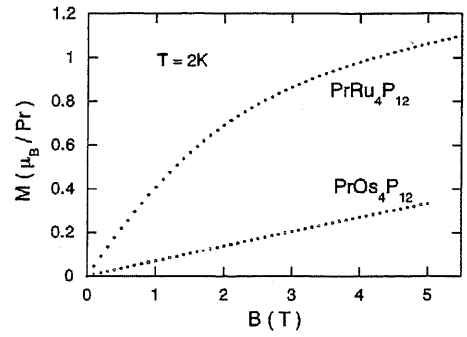


図 2.6: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の磁化曲線 [8]

磁場中の比熱測定においても転移温度付近で異常が観測されているが、異常を示す温度に磁場依存性はなく、他の実験結果と同様にこの転移は、磁気秩序によるものではないと考えられる。さらに、4f 電子による比熱への寄与から磁気エントロピーを求めると、低温において $S \cong R \log 2$ となる。この結果と飽和磁化の値から結晶場基底状態は 2 重縮退している Γ_{23} であると考えられる [17]。

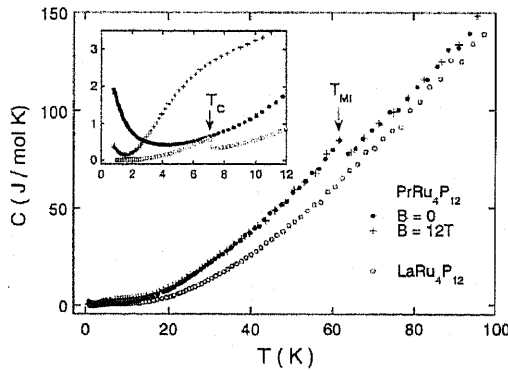


図 2.7: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の比熱 [17]

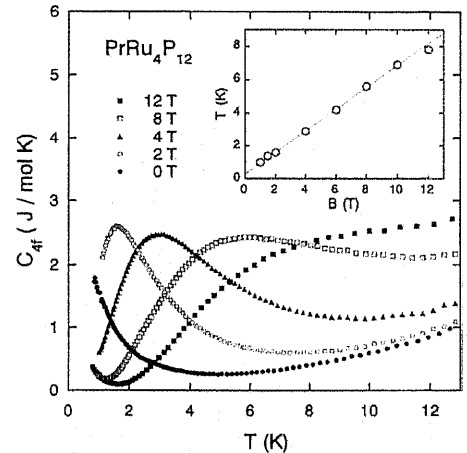


図 2.8: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の 4f 電子による比熱 [17]

次に、図 2.9 及び図 2.10 にそれぞれ、電子線回折による指数 (0,0,11) における超格子反射の強度と指数 (6,1,0) における超格子反射の強度の温度依存性を示す。転移温度以下において指数 (0,0,11) の超格子反射の強度が強くなっていることから、転移温度以下で対称性が低下していると考えられる。また、詳細な解析から転移点以下で結晶構造は、立方晶のまま、単純立方格子位置にある Pr サイトと体心立方格子位置にある Pr サイトが結晶学的に非等価になることが確認された。(図 2.11 参照) 以上から、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は、 $T = T_{\text{MI}}$ において構造相転移を示し、結晶構造が $Im\bar{3}$ から $Pm\bar{3}$ へと低下する [18]。

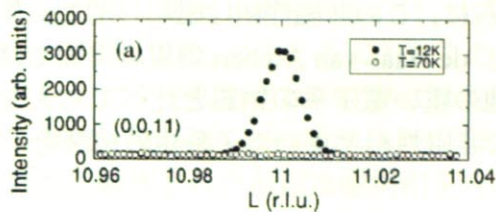


図 2.9: 指数 (0,0,11) における超格子反射の強度 [18]

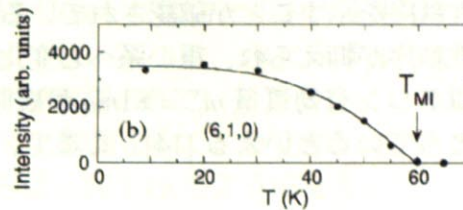


図 2.10: 指数 (6,1,0) における超格子反射の強度の温度依存性 [18]

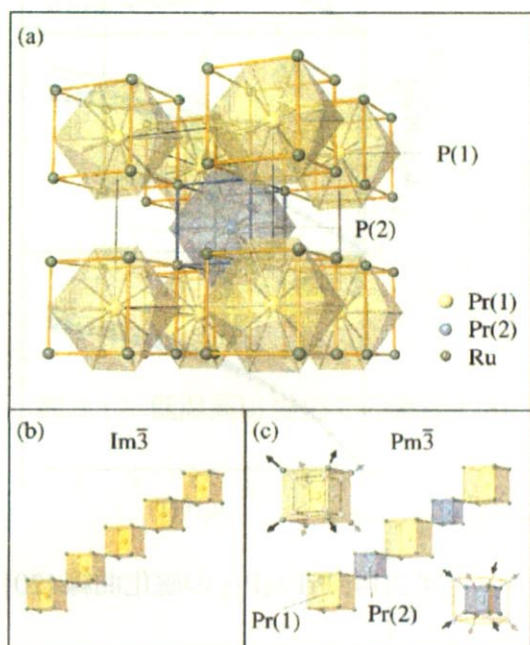


図 2.11: 結晶構造の変化 [18]

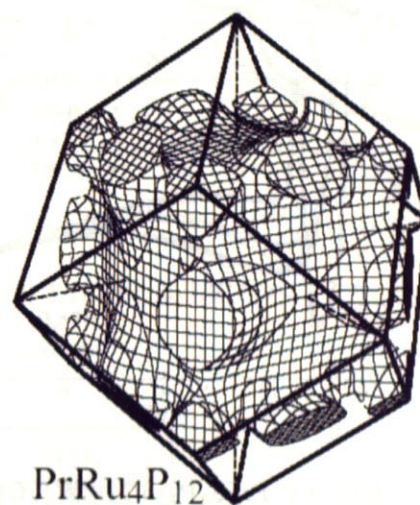


図 2.12: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ のフェルミ面 [19]

ここで、バンド計算より、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ のフェルミ面は、ネスティングベクトル $\mathbf{q} = (1,0,0)$ を持つことが分かっている [19]。フェルミ面のネスティングと構造相転移から、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ が示す金属-絶縁体転移は、電荷密度波を伴うパイエルス転移であると考えられる。しかし、同様のフェルミ面の形状をしている $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ では、このような転移はみられない。したがって、Pr の 4f 電子がこの転移に関与していると考えられる。

2.4.2 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ は、図 2.1 において R、T、X をそれぞれ Pr、Fe、P に置き換えた結晶構造をとり、格子定数は 7.8126 \AA である [1]。この物質は、比熱や磁化などから $T_A = 6.5 \text{ K}$ で非

磁性秩序を示すことが確認されている [20]。さらに、この非磁性相は磁場の増加に伴い非磁性秩序が抑えられ、重い系へと変化していく。de Haas-van Alphen 効果の実験ではサイクロトン有効質量 $m_c^* = 81m_0$ が観測され、他の重い電子系の物質と比べても大きな値をとっているといえる [14]。ここで、図 2.16 に非磁性相と重い電子系相の相図を示す。

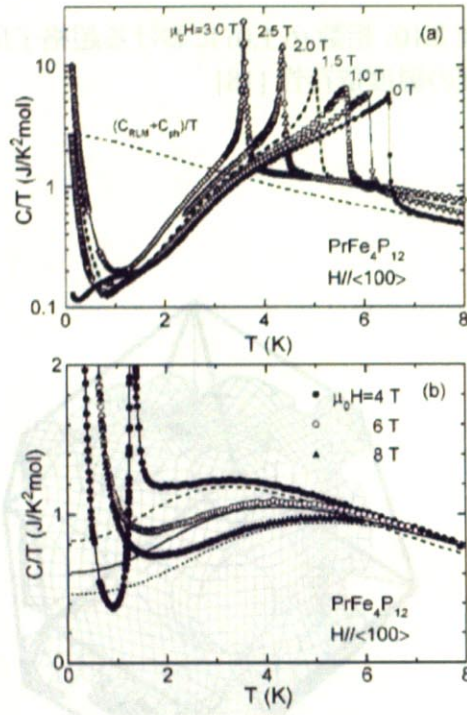


図 2.13: $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の比熱 [20]

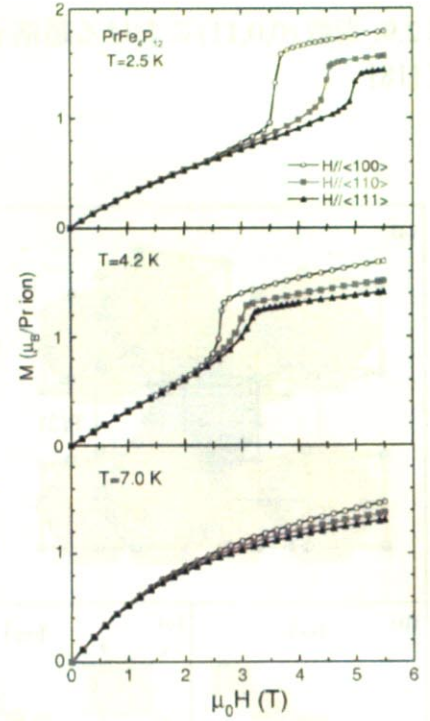


図 2.14: $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の磁化曲線 [20]

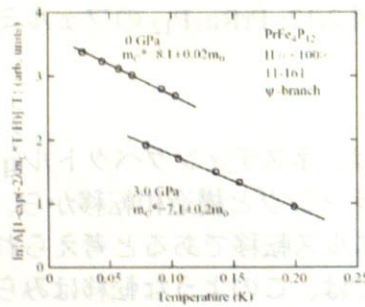


図 2.15: $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ のサイクロトン有効質量 [21]

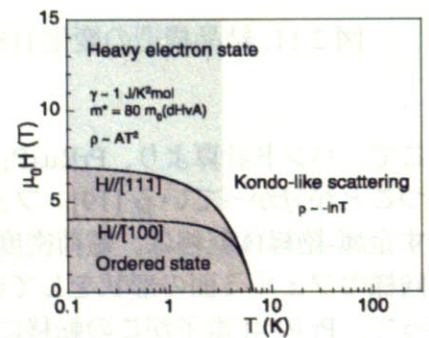


図 2.16: $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の相図 [23]

また、比熱や磁場の測定から、[111] 方向に磁場を印加した場合にのみ、高磁場に新たな相 (低温高磁場相) が生じる [23]。この相の転移点では、図 2.17、18 に示すように磁化に小さなキックが観測され、比熱には明瞭なピークが観測されている。また、この相は、磁場方向依存性が強く、磁場が [111] 方向からずれると観測することができない。ここで、この新たに観測された低温高磁場相を含めると相図は、図 2.19 のようになる。

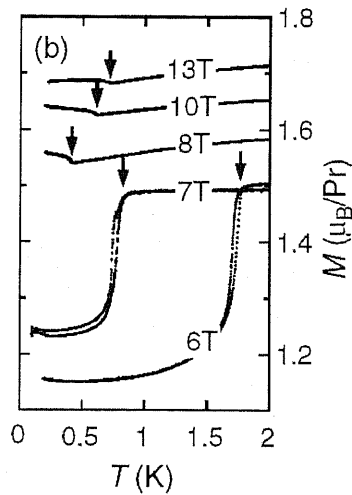


図 2.17: 低温高磁場相での磁化 [23]

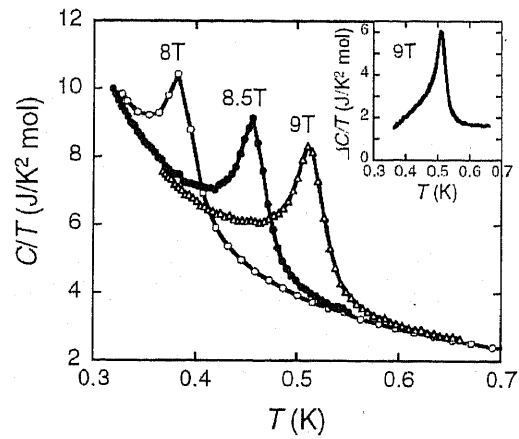


図 2.18: 低温高磁場相での比熱 [23]

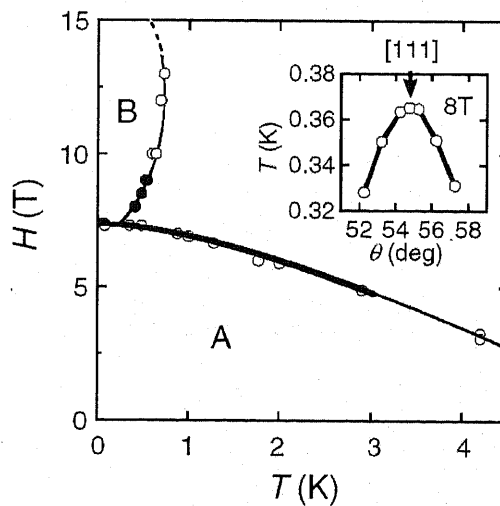


図 2.19: 低温高磁場相を含めた $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の相図 [23]

2.5 本研究の目的

2.5.1 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は、 $T_{\text{MI}} = 63\text{K}$ において構造相転移を示し、原点位置の Pr サイトと $[1/2, 1/2, 1/2]$ 位置の Pr サイトが結晶学的に非等価となる。そこで研究では、NMR により異なる Pr サイトごとに 4f 電子の状態を測定し、局所的な電子状態を明らかにすることを目的とした。また、Pr の 4f 電子が金属-絶縁体転移に寄与していると考えられることから、転移点前後における 4f 電子の状態の変化を測定し、この転移の起源を明らかにしたいと考えた。

2.5.2 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ は、磁場を $[111]$ 方向にかけた場合のみ新たな相 (低温高磁場相) が生じる。そこで本研究では、低温高磁場相において NMR 測定を行ない、転移点前後における 4f 電子状態の変化を微視的に観測し、この相における秩序の起源が磁気自由度、または軌道自由度に由来するものなのかを明らかにしたいと考えた。また、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ と $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の NMR 測定の結果を比較し、Pr 系充填スクッテルダイト化合物が示す異常物性の起源についても言及したい。

第3章 核磁気共鳴の原理

3.1 核磁気共鳴

原子核の核スピンを I とすると、核の磁気モーメント μ_n は次のように表される。

$$\mu_n = \gamma \hbar I \quad (3.1)$$

γ は核磁気回転比と呼ばれ、原子核により異なる値をとる。

ここで、核スピン I を持つ原子核に対して大きさが H_0 の静磁場 H を z 方向にかけると、原子核と磁場とのゼーマン相互作用により、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_z = -\mu_n \cdot H = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad (3.2)$$

となる。とりうるエネルギーは

$$E = -\gamma \hbar H_0 m \quad (m = I, I-1, \dots, -I) \quad (3.3)$$

である。すなわち、磁場によって縮退していた $(2I+1)$ 個の状態は、等間隔 $\Delta E = \gamma \hbar H$ を持つゼーマン準位に分裂する。これらの準位間に遷移を起こさせるために $H_1 \cos \omega_0 t$ なる振動磁場を用いる。この振動磁場と核スピンとの相互作用は

$$\mathcal{H}' = -\gamma \hbar H_1 I_x \cos \omega_0 t \quad (3.4)$$

と表され、演算子 I_x の m, m' 状態間の行列要素 $\langle m' | I_x | m \rangle$ が $m' = m \pm 1$ の時以外は 0 であることから、隣接準位間の遷移のみが許される。その遷移エネルギーは

$$\hbar \omega_0 = \gamma \hbar H_0 \quad (3.5)$$

となり、振動磁場の振動数は

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (3.6)$$

で与えられる。この共鳴周波数のことをラーモア周波数という。核スピン $I = 1/2$ の場合を例にとると、図 3.1 のようにエネルギー準位間隔 $\gamma \hbar H_0$ と等しいエネルギー $\hbar \omega_0$ を持つ電磁波を照射すると、磁場方向を向いた核磁気モーメントはエネルギーを吸収して反転し、エネルギーが高い準位へ遷移する。この現象を核磁気共鳴という。

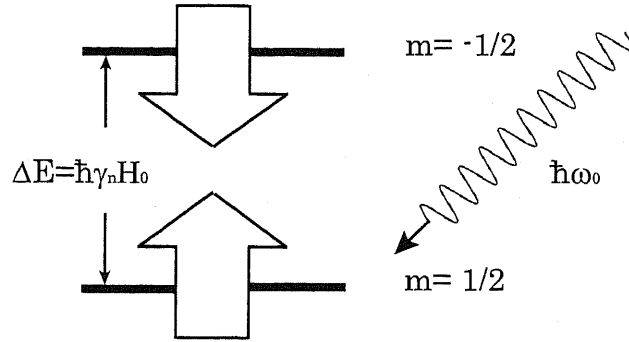


図 3.1: 核磁気共鳴 ($I = 1/2$ の場合)

3.2 超微細相互作用

電子スピンと核スピンとの間には、磁氣的相互作用と電氣的相互作用が存在し、これらの相互作用を超微細相互作用という。この超微細相互作用により、共鳴周波数に変化が生じる。以下この節においては、超微細相互作用による共鳴周波数の変化の機構について説明する。

3.2.1 超微細磁場

核スピンは、物質中において超微細相互作用通じ電子のスピン磁気モーメントや軌道磁気モーメントと結合する。そのため、これらの磁気モーメントの偏極による余分な局所磁場を核スピンは受ける。この余分な局所磁場を超微細磁場という。超微細磁場を \mathbf{H}_{hf} とすると磁氣的な超微細相互作用によるハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}} = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}} \quad (3.7)$$

となる。また、超微細磁場は以下のように熱平均値と揺らぎの成分からなる。

$$\mathbf{H}_{\text{hf}}(t) = \langle \mathbf{H}_{\text{hf}} \rangle + \delta \mathbf{H}(t) \quad (3.8)$$

超微細磁場の熱平均値である $\langle \mathbf{H}_{\text{hf}} \rangle$ は、共鳴線の位置をシフトさせる原因となる。一方、揺らぎ成分である $\delta \mathbf{H}(t)$ は、スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の主な原因となる。

3.2.2 超微細結合テンソルとナイトシフト

先にも述べたように核スピンは、物質中において超微細相互作用を通じて電子の磁気モーメントと結合し、モーメントが偏極することで超微細磁場を受ける。よって電子のスピン磁気モーメントによって生じる超微細磁場は

$$\mathbf{H}_{\text{hf}}^s = \bar{\mathbf{A}}_{\text{hf}} g \langle S_z \rangle \quad (3.9)$$

と表せる。ここで、 $\bar{\mathbf{A}}_{\text{hf}}$ 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。また、軌道磁気モーメントの場合も同様にして考えられることから、磁気的な超微細相互作用は、超微細結合テンソルを用いて以下のように表せる。

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -\mu_n \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}} = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{hf}} = -\gamma \hbar g_J \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{A}} \mathbf{J} \quad (3.10)$$

次に、超微細磁場と共鳴周波数の関係について説明する。外部磁場の大きさが H_0 のとき、相互作用のない孤立した核スピン系での共鳴条件は $\omega_0 = \gamma H_0$ である。しかし、電子系と相互作用している核スピン系では、外部磁場に加えて超微細磁場を受けるため、共鳴条件は ω_0 からずれる。超微細磁場の外部磁場に平行な成分が共鳴条件に寄与するため、物質中での共鳴条件は

$$\omega = \omega_0 + \gamma \langle \mathbf{H}_{\text{hf}} \rangle \cdot \frac{\mathbf{H}_0}{H_0} \quad (3.11)$$

となる。 ω_0 からの相対的なずれは、非磁性、非金属物質の場合ではケミカルシフト、金属の場合ではナイトシフトと呼ばれ

$$K \equiv \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \langle \mathbf{H}_{\text{hf}} \rangle \cdot \frac{\mathbf{H}_0}{H_0^2} \quad (3.12)$$

と定義する。ここで、電子のスピン磁気モーメントの帯磁率は、

$$\chi^s = \frac{g \mu_B \langle S_z \rangle N_A}{H_0} \quad (3.13)$$

と表される。よってスピン磁気モーメントによるシフト¹は、

$$\begin{aligned} K_s &= \langle \mathbf{H}_{\text{hf}} \rangle \cdot \frac{\mathbf{H}_0}{H_0^2} \\ &= \frac{H_0}{H_0} \cdot \left(\bar{\mathbf{A}}_{\text{hf}} \cdot \frac{\mathbf{H}_0}{H_0} \right) \frac{\chi_s}{\mu_B N_A} \end{aligned} \quad (3.14)$$

となり、軌道磁気モーメントによるシフトも同様にして求められることから、ナイトシフトは帯磁率に比例する。また、一般に磁性イオンの帯磁率は、スピン帯磁率 χ^s 、軌道帯磁率 χ^{orb} 、そして反磁性帯磁率 χ^{dia} からなる。すなわち、

$$\chi = \chi^s(T) + \chi^{\text{orb}} + \chi^{\text{dia}} \quad (3.15)$$

¹(2.13) から分かるように、本来ナイトシフトは2階のテンソル量である。静磁場とテンソルの主軸の一つが一致するとき、(2.13) は対角成分のうちの一つを求めたことになる。詳細は、実験と解析にて説明する。

である。ナイトシフトは、帯磁率に比例することから

$$\begin{aligned} K &= K^s(T) + K^{\text{orb}} + K^{\text{dia}} \\ &= A_{\text{hf}}^s \chi^s(T) + A_{\text{hf}}^{\text{orb}} \chi^{\text{orb}} + A_{\text{hf}}^{\text{dia}} \chi^{\text{dia}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

となる。(2.15) のように各成分に分離するには、 $K-\chi$ プロットという解析法を用いる。まず、反磁場の補正を行い反磁場によるシフトへの寄与を除く。次に $K-\chi$ プロットにより得た直線の傾きを求める。一般に軌道帯磁率の温度依存性はほとんどないので、直線の傾きがスピン磁気モーメントによる超微細構造定数²である。すなわち

$$A_{\text{hf}}^s = \mu_B N_A \frac{dK^s}{d\chi^s} \quad (\text{G}/\mu_B) \quad (3.17)$$

である。この物理的意味は、磁性イオン1個あたりのスピン磁気モーメントが $1\mu_B$ 磁化したときに生じる超微細構造磁場の値である。超微細構造定数の大きさや符号などから電子状態の静的知見を得ることができる。

3.2.3 電気四重極子相互作用

超微細相互作用には、磁気的な相互作用の他に電気的な相互作用がある。それが電気四重極子相互作用である。核スピン I が $I \geq 1$ の場合、核の電荷分布は球対称ではなくなるため、原子核は四極子モーメントをもつ。原子核の電荷密度(電荷分布)を $\rho(\mathbf{r})$ 、外部の電荷による静電ポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ とすると、クーロンエネルギーは

$$E = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.18)$$

と表せる。ここで、電子の広がりに対して核の大きさは十分小さいので、原子核位置を原点とし、 $V(\mathbf{r})$ を原点まわりに級数展開すると

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_{i=1}^3 x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Big|_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{r=0} + \dots \quad (3.19)$$

となる。これをクーロンエネルギーに代入すると

$$E = V(0) \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \int x_i \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \dots \quad (3.20)$$

となる。ここで、第1項は、電荷を点電荷とみなしたときのクーロンエネルギーであり定数である。第2項は、電気双極子相互作用を表している。ただし、電気双極子は空間反転

²(2.16) は、帯磁率が (emu/mol) の場合である。物理的意味を強調するため (G/μ_B) としたが、次元は $[\text{G}]$ であることに注意されたい。

操作に対して奇であるため、空間反転対称性をもつ結晶中ではゼロとなる。そして、第3項が問題となる電気四重極相互作用であり、そのハミルトニアンを \mathcal{H}_Q とする。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (3.21)$$

次に、電気四重極テンソルを以下のように定義する。

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (3.22)$$

外部の電荷による静電ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ はラプラス方程式

$$\Delta V = \sum_{i,j} V_{i,j} \delta_{i,j} = 0 \quad (3.23)$$

を満たすから、電気四重極相互作用は

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad (3.24)$$

となる。ただし、 $V_{ij} = \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j}$ である。原子核内の k 番目の陽子の位置を \mathbf{r}_k とすると

$$\rho(\mathbf{r}) = e \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (3.25)$$

と表され、電気四重極テンソルは

$$Q_{ij} = e \sum_k (3x_{ik} x_{jk} - \delta_{ij} r_k^2) \quad (3.26)$$

となる。ここで上式を量子化し、ウィグナーエッカルトの定理を用いると電気四重極相互作用は

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left\{ \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right\} \quad (3.27)$$

となる。ここで V_{ij} を電場勾配テンソルという。

以上から、超微細相互作用は、磁氣的相互作用と電氣的相互作用を合わせて以下のように表される。

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -\gamma \hbar g_J \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{A}} \mathbf{J} + \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left\{ \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right\} \quad (3.28)$$

3.3 核磁気緩和

この節では、電子系の動的情報を与える核スピン-格子緩和時間 T_1 と核スピン間の結合の強さを表す T_2 の機構について説明する。はじめに T_1, T_2 の概念について述べ、後に定量的な説明を行うことにする。

熱平衡状態にある核スピン系に対して磁場の大きさや方向を変えると、核スピン系はある時間をもって熱平衡状態へ到達する。この現象を核磁気緩和といい、熱平衡状態へ到達するまでの特性時間を緩和時間という。

3.3.1 核スピン-格子緩和時間 T_1

2.1 で説明したように核磁気共鳴法では、核スピン系に対し振動磁場を照射し核スピンの状態を励起させ、共鳴周波数のずれから電子系の静的情報を抽出する。この振動磁場により励起された核スピン系は、格子系（電子系、格子振動等）とのエネルギーの交換を経て熱平衡状態へ到達する。この緩和過程を核スピン格子緩和といい、その特性時間を核スピン格子緩和時間 T_1 という。 T_1 の概念図を以下に示す。

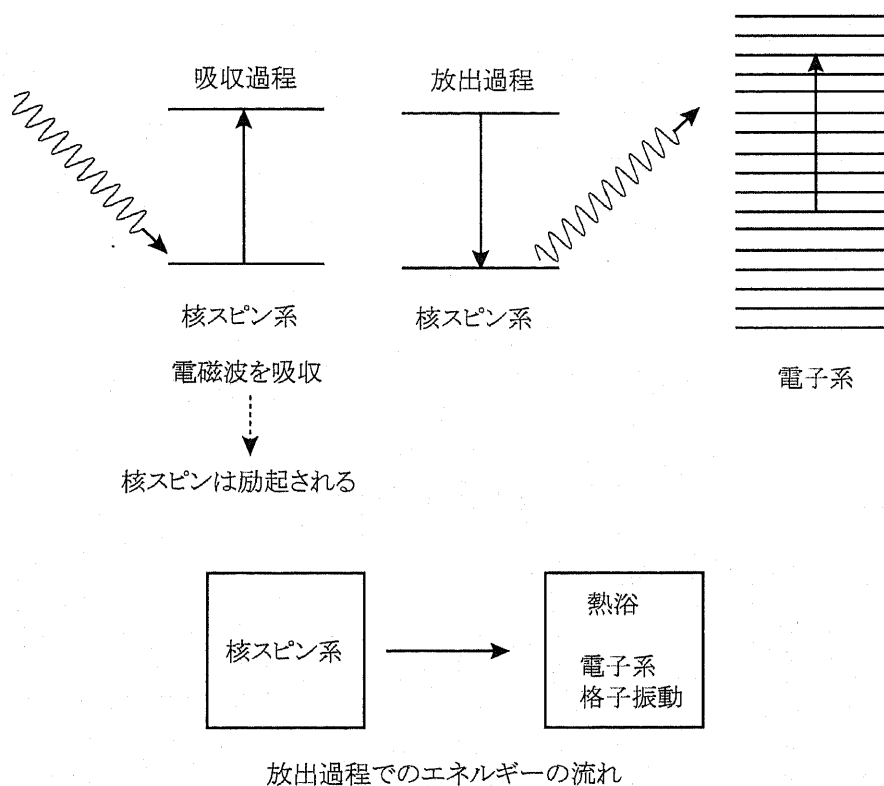


図 3.2: 核スピン-格子緩和時間の概念図

核スピン-格子緩和の主な原動力は超微細構造磁場の揺らぎ $\delta \mathbf{H}(t)$ である。そこで、超微細構造磁場の揺らぎによる隣接準位間の遷移確率から T_1 と揺らぎ $\delta \mathbf{H}(t)$ の関係を定量的に導くことにする。

揺らぎ $\delta \mathbf{H}(t)$ によるゼーマンエネルギーは

$$\mathcal{H}' = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H} \quad (3.29)$$

である。 $\mathcal{H}' = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H}$ により核スピンの状態が m から $m+1$ へ、電子系の状態が ξ から ξ' に遷移する確率を $W_{m,\xi \rightarrow m+1,\xi'}$ とすると、フェルミの黄金律より

$$W_{m,\xi \rightarrow m+1,\xi'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, \xi' | -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H} | m, \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar \omega_0) \quad (3.30)$$

となる。ここで以下の関係式を用いて

$$I_{\pm} \equiv I_x \pm iI_y, \quad \delta H_{\pm} \equiv \delta H_x \pm i\delta H_y \quad (3.31)$$

$$I_x \delta H_x + I_y \delta H_y = \frac{1}{2} (I_+ \delta H_- + I_- \delta H_+) \quad (3.32)$$

$$I_+ |m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |m+1\rangle \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} W_{m,\xi \rightarrow m+1,\xi'} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, \xi' | -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H} | m, \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar \omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, \xi' | -\gamma \hbar (I_x \delta H_x + I_y \delta H_y + I_z \delta H_z) | m, \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar \omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma \hbar}{2} \right)^2 |\langle m+1 | I_+ | m \rangle \langle \xi' | \delta H_- | \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar \omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma \hbar}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} |\langle \xi' | \delta H_- | \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar \omega_0) \end{aligned} \quad (3.34)$$

また、 δ 関数の定義式より

$$\delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar \omega_0)t} = \frac{1}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\{(E_{\xi'} - E_{\xi})/\hbar + \omega_0\}t} \quad (3.35)$$

$$W_{m,\xi \rightarrow m+1,\xi'} = \left(\frac{\gamma \hbar}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\langle \xi' | \delta H_- | \xi \rangle|^2 e^{i\{(E_{\xi'} - E_{\xi})/\hbar + \omega_0\}t} \quad (3.36)$$

ここで、電子系のハミルトニアンを \mathcal{H}_e とし、電子系について熱平均をとると

$$\begin{aligned}
\frac{W_{m \rightarrow m+1}}{I(I+1) - m(m+1)} &= \frac{\gamma^2 \sum_{\xi, \xi'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi' | \delta H_- | \xi \rangle \langle \xi | \delta H_+ | \xi' \rangle e^{i\{(E_{\xi'} - E_{\xi})/\hbar + \omega_0\}t} e^{-E_{\xi'}/kT}}{\sum_{\xi, \xi'} e^{-E_{\xi'}/kT}} \\
&= \frac{\gamma^2 \sum_{\xi'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi' | \delta H_- \delta H_+ | \xi' \rangle e^{i\{(E_{\xi'} - E_{\xi})/\hbar + \omega_0\}t} e^{-E_{\xi'}/kT}}{\sum_{\xi'} e^{-E_{\xi'}/kT}} \\
&= \frac{\gamma^2 \sum_{\xi'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi' | e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \delta H_- e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \delta H_+ | \xi' \rangle e^{i\omega_0 t} e^{-E_{\xi'}/kT}}{\sum_{\xi'} e^{-E_{\xi'}/kT}} \\
&= \frac{\gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{\xi'} \langle \xi' | \delta H_-(t) \delta H_+(0) | \xi' \rangle e^{-E_{\xi'}/kT} e^{i\omega_0 t}}{\sum_{\xi'} e^{-E_{\xi'}/kT}} \\
&= \frac{\gamma^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta H_+(t) \delta H_-(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \tag{3.37}
\end{aligned}$$

となる。 $W_{m+1 \rightarrow m}$ も同様にして求められ、スピナー格子緩和率を次の様に定義する。

$$\frac{1}{T_1} \equiv \frac{W_{m \rightarrow m+1} + W_{m+1 \rightarrow m}}{I(I+1) - m(m+1)} \tag{3.38}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\langle \frac{\delta H_-(t) \delta H_+(0) + \delta H_+(t) \delta H_-(0)}{2} \right\rangle \cos \omega_0 t \\
&= \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \{ \delta H_-(t) \delta H_+(0) \} \rangle \cos \omega_0 t \tag{3.39}
\end{aligned}$$

ただし、

$$\{AB\} \equiv \frac{AB + BA}{2} \tag{3.40}$$

である。以上からスピナー格子緩和率は、横揺らぎの相関関数のフーリエ変換により与えられる。

3.3.2 核スピナー核スピン緩和時間 T_2

T_1 が核スピン系と格子系のエネルギーの交換過程を特徴付ける量に対し、 T_2 は核スピン間のエネルギー交換過程を特徴付け、核スピン間の結合の強さを表す量である。核スピナー核スピン緩和率 $\frac{1}{T_2}$ は

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^2}{2} \left[\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \{ \delta H_-(t) \delta H_+(0) \} \rangle \cos \omega_0 t + \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \{ \delta H_z(t) \delta H_z(0) \} \rangle \right] \tag{3.41}$$

となる。(2.29) の第1項は、 z に垂直な核スピンの横成分が、これに垂直な超微細磁場の横揺らぎにより z 方向へ緩和させることを意味する。一方、第2項は、 z 軸に平行な揺らぎが z 軸方向へ緩和させることを意味する。

第4章 測定手法

4.1 試料

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ と $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の試料は、東京都立大学理学研究科物理学専攻の佐藤研究室でフラックス法により作成された単結晶試料を用いた。試料は共に $[111]$ 面を切り出した薄い平板状単結晶であり、大きさはそれぞれ、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ が $4.00\text{mm} \times 3.60\text{mm} \times 0.55\text{mm}$ 、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ が $3.60\text{mm} \times 3.00\text{mm} \times 0.25\text{mm}$ である。

4.2 測定装置

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の NMR 測定には 7T 超伝導マグネットを用いた。試料はプローブ内の 2 軸回転台につけ、 $[1\bar{1}0]$ 軸を回転軸として試料を回転し NMR 測定を行った。また、帯磁率の測定には SQUID を用いた。

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の NMR 測定には 16T 超伝導マグネットを用いた。 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の場合、測定温度が ^4He プローブで測定可能な温度よりも低かったため、 ^3He プローブを用いた。 ^3He プローブは、1 軸回転だったため、回転可能な平板状の樹脂板を 1 軸回転台の上に採りつけた。試料はその樹脂板につけ、 $[1\bar{1}0]$ 軸を回転軸として試料を回転し NMR 測定を行った。



図 4.1: ^4He 用 2 軸回転プローブ

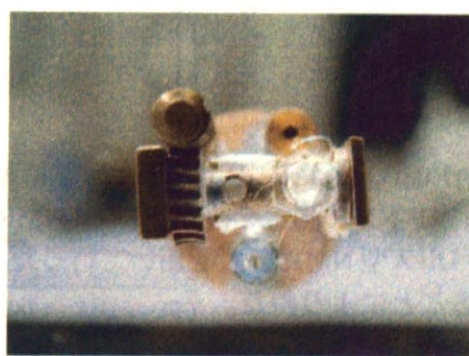


図 4.2: ^3He 用準 2 軸回転プローブ

NMR スペクトロメータのブロックダイアグラムを以下に示す。rf 信号発生器で発生した高周波とパルスジェネレータにより出力されたパルス信号は、モジュレータ内で混合され、任意のパルス型高周波へと変換される。このパルス型高周波磁場は、アテネータで出力を調整された後、パワーアンプで増幅されコイルへと送信される。コイルからの信号は、位相敏感検波器 (PSD) により位相検波され、その後ローパスフィルターなどを通りデジタルオシロスコープへ出力される。

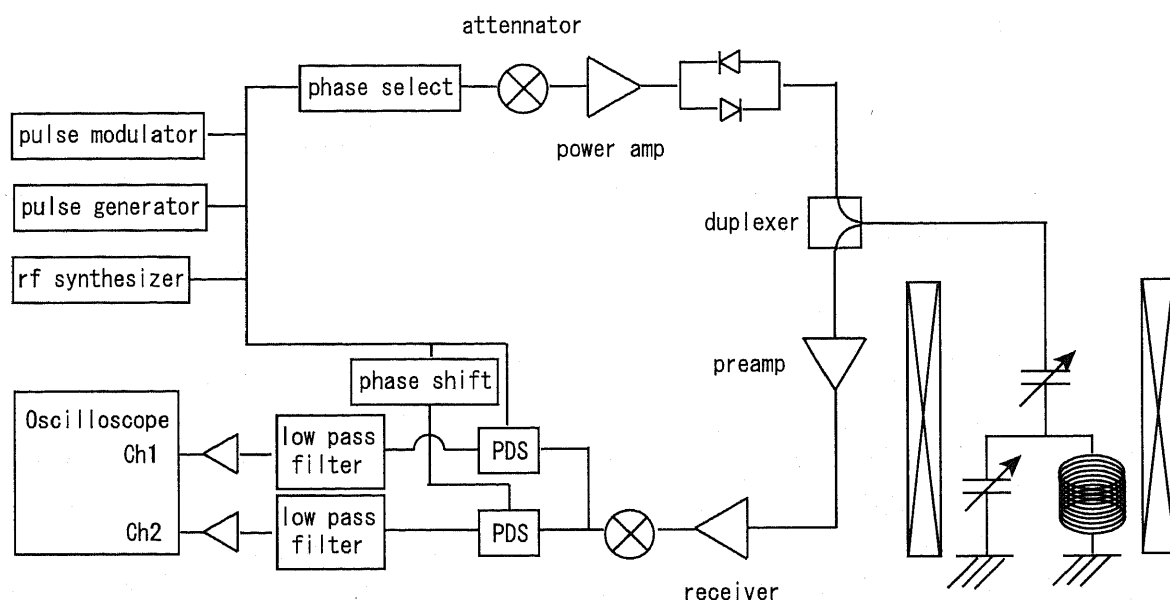


図 4.3: NMR のブロックダイアグラム

4.3 測定

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ と $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の測定は共に転移点前後における 4f 電子の状態の変化を調べるため、 ^{31}P -NMR 測定を行った。 ^{31}P -NMR 測定は、[111] 面を切り出した平板状単結晶に対してパルス型 NMR 装置を用いて行った。スペクトルは、スピンエコー信号をフーリエ変換することにより得た。

第5章 実験結果と考察

5.1 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

前述したように $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は、 $T_{\text{MI}} = 63\text{K}$ において金属-絶縁体転移を示し、また構造相転移を起こす。転移点前後における $4f$ 電子の状態を測定するため、 7.0T の磁場を $[010]$ 方向に印加し、 ^{31}P 核をプローブとして NMR 測定を行った。¹ また、 7.0T の磁場を $[001]$ 方向へ印加し帯磁率の測定を行った。以下この節では、はじめに帯磁率の測定結果について説明する。次にスペクトルの一般的議論を述べ、その後にスペクトルの測定結果について説明し、最後にスピン-格子緩和率の測定結果について説明することにする。

5.1.1 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の帯磁率

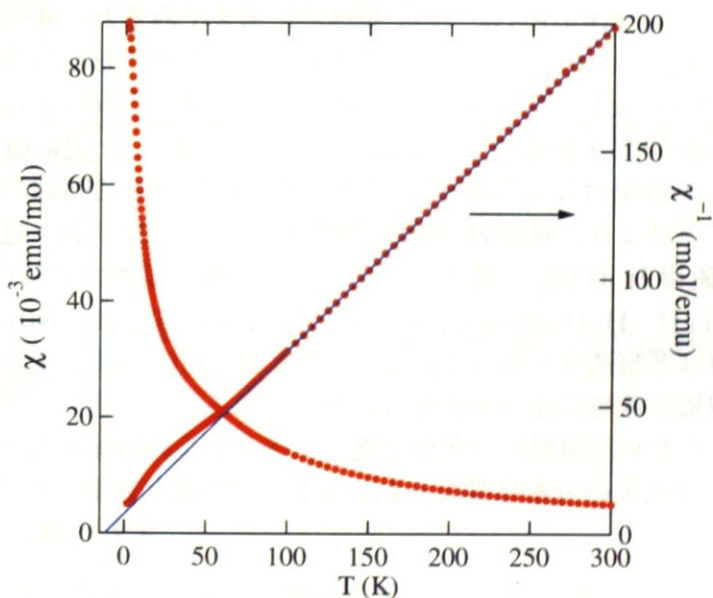


図 5.1: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の帯磁率と逆帯磁率の温度依存性. $2\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ $H = 7.0\text{T}$

¹ 立方晶であるから、 $[010]$ 方向と $[001]$ 方向は、結晶学的に等価である。敢えて区別したのは、次項で説明する超微細結合テンソルの主軸決定のためである。

帯磁率を測定した結果、先に報告されていたように転移温度付近において明瞭な異常は観測されなかった。高温でキュリーワイス的な温度依存性を示したため、逆帯磁率の温度依存性を調べたところ、 $100\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ で直線となり、その直線の傾きから有効磁気モーメントが $\mu_{\text{eff}} = 3.54\mu_{\text{B}}$ と求まった。また、キュリー・ワイス温度は、 $T_{\text{c}} = -11.54\text{K}$ となった。一方、転移温度以下では、逆帯磁率の値がフィッティング結果からずれた。ここで、先に報告された帯磁率の結果により求められた有効磁気モーメントとキュリー・ワイス温度は、それぞれ $\mu_{\text{eff}} = 3.58\mu_{\text{B}}$ 、 $T_{\text{c}} = -7\text{K}$ である。これより、本研究において得られた結果は、以前の測定結果に矛盾しないことが分かった。また、帯磁率は、後の節で説明する $K-\chi$ プロットに用いた。

5.1.2 ^{31}P -NMR スペクトル

一般的議論

^{31}P 核は核スピン I が $1/2$ であるため、ゼーマン効果のみを考慮すると原則として結晶学的に等価なサイト当たり 1 本の共鳴線が観測される。 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 中の P 原子は、立方晶空間群 $Im\bar{3}$ の単位胞中の 24g サイトを占めており、結晶学的に等価である。しかし、単結晶試料を用いて NMR を行う場合、印加される定常磁場により、各サイトが非等価となるため共鳴線の分裂が生じる。 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ について具体的に考えてみると、単位胞中 24 個の P のうち並進対称操作 $\mathbf{T}=(1/2,1/2,1/2)$ で結ばれるサイト同士は等価である。(多重度: $24 = 12 \times 2$) また、12 個の P のうち反転対称で結びつく P 原子は磁場の方向によらず等価となり、一般に 6 本の共鳴線が観測されることになる。 $(24 = (6 \times 2) \times 2)$ 更に磁場の向きが対称軸等、特別な方向にある場合には等価となるサイトの数が増え共鳴線の本数が 6 本以下となる場合がある。点群より、磁場 $\mathbf{H}||[010]$ の場合には 3 本 ($2+2+2$)、磁場 $\mathbf{H}||[111]$ の場合には 2 本 ($3+3$)、磁場 $\mathbf{H}||[110]$ の場合には 4 本の共鳴線が観測されるはずである。図 5.2 に $\mathbf{H}||[010]$ 、 $\mathbf{H}||[111]$ 、 $\mathbf{H}||[110]$ の場合のスペクトルを示す。 $\mathbf{H}||[010]$ と $\mathbf{H}||[111]$ の場合は、共鳴線の本数は考察通りとなっている。一方、 $\mathbf{H}||[110]$ の場合考察通りとなっていないが、これは分裂幅が線幅に比べ小さかったためである。この測定で用いた単結晶は、多くのすが入っていたため反磁場に分布ができ、スペクトルの線幅が増大した。より良純な試料を用いれば、反磁場の分布は抑えられ、4 本の共鳴線が観測されるはずである。

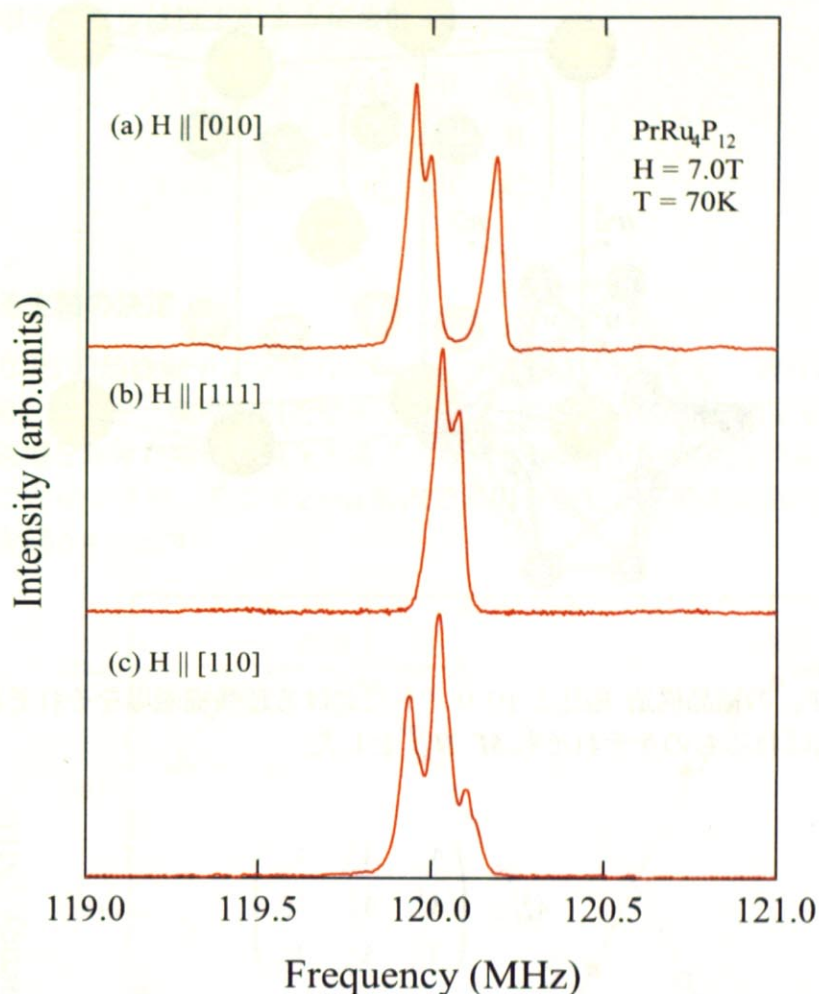


図 5.2: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における ^{31}P -NMR スペクトル. $T = 70\text{K}$ $H = 7.0\text{T}$ (a) $\mathbf{H} \parallel [010]$, (b) $\mathbf{H} \parallel [111]$, (c) $\mathbf{H} \parallel [110]$. 反磁場補正は行っていない.

超微細テンソルの主軸の決定

核磁気共鳴の原理で説明したように超微細テンソルは、2 階のテンソル量で与えられ、その主軸と結晶軸は一般には異なる。この節では、P の番号を図 5.3 のように定義し P3 を例にとって超微細テンソルの主軸の決定の仕方を説明する。まず、P3 の超微細テンソルを次のように定義する。

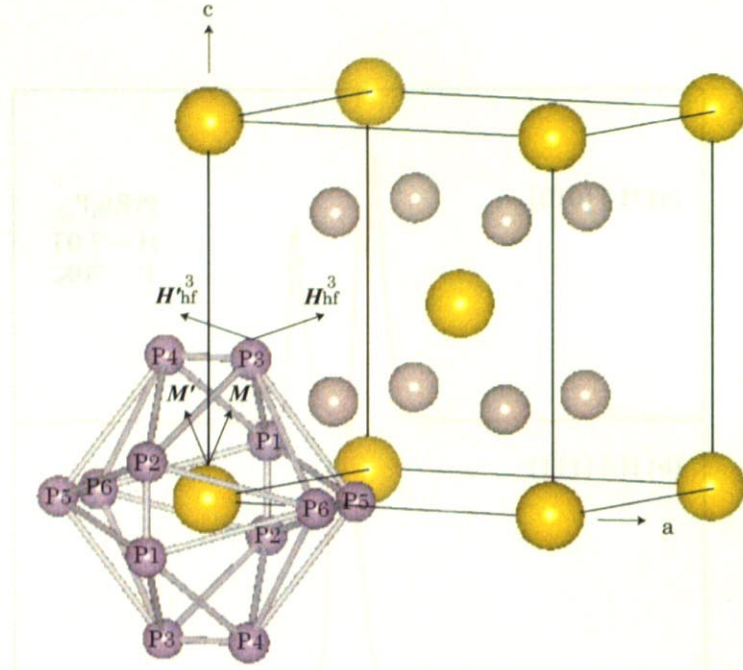


図 5.3: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の結晶構造. 磁化と P3 サイトにおける超微細磁場をそれぞれ $\mathbf{M}, \mathbf{H}_{\text{hf}}^3$ とし、鏡映操作で結ばれるものをそれぞれ $\mathbf{M}', \mathbf{H}'_{\text{hf}}^3$ とした。

$$\bar{A}_{\text{hf}}^3 \equiv \begin{pmatrix} A_{xx}^3 & A_{xy}^3 & A_{xz}^3 \\ A_{yx}^3 & A_{yy}^3 & A_{yz}^3 \\ A_{zx}^3 & A_{zy}^3 & A_{zz}^3 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

磁化 \mathbf{M} に対する超微細磁場 \mathbf{H}_{hf}^3 は

$$\mathbf{H}_{\text{hf}}^3 = \bar{A}_{\text{hf}}^3 \mathbf{M} \quad (5.2)$$

$$\begin{pmatrix} H_x^3 \\ H_y^3 \\ H_z^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{xx}^3 m_x & A_{xy}^3 m_y & A_{xz}^3 m_z \\ A_{yx}^3 m_x & A_{yy}^3 m_y & A_{yz}^3 m_z \\ A_{zx}^3 m_x & A_{zy}^3 m_y & A_{zz}^3 m_z \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

ここで、サイトシンメトリーを (5.3) に対し施す。P3 のサイトシンメトリーは、 $c-a$ 面を鏡映面とする鏡映操作であるからサイトシンメトリーを施すことにより、超微細磁場及び磁化は図 5.3 に示したように y 成分のみ符号が反転し

$$\begin{pmatrix} H_x^3 \\ -H_y^3 \\ H_z^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{xx}^3 m_x & -A_{xy}^3 m_y & A_{xz}^3 m_z \\ A_{yx}^3 m_x & -A_{yy}^3 m_y & A_{yz}^3 m_z \\ A_{zx}^3 m_x & -A_{zy}^3 m_y & A_{zz}^3 m_z \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

となる。 z, x 成分はこの鏡映操作に対して不変であるから $A_{xy}^3 = A_{yz}^3 = 0$ となる。また、立方晶であるから a, b, c 軸は等価となり $A_{ij} = A_{ji}$ となる。以上から、P3 の場合 y 軸が主軸となり、超微細テンソルは以下のように表せる。

$$\bar{A}_{\text{hf}}^3 = \begin{pmatrix} A_{xx}^3 & 0 & A_{xz}^3 \\ 0 & A_{yy}^3 & 0 \\ A_{xz}^3 & 0 & A_{zz}^3 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

角度回転による主軸の決定

先の議論より P3 の超微細テンソルの主軸の 1 つが y 軸であるから、残りの主軸は $c-a$ 面内に存在する。ここで、磁場方向を変化させシフトの角度依存性を測定すると、シフトは主軸方向に磁場をかけた時に極値をとることから、シフトの角度依存性により残りの主軸を決定することができる。そこで $c-a$ 面内で磁場を回転し共鳴周波数の角度依存性を測定し、結果を図 5.4 に示す。

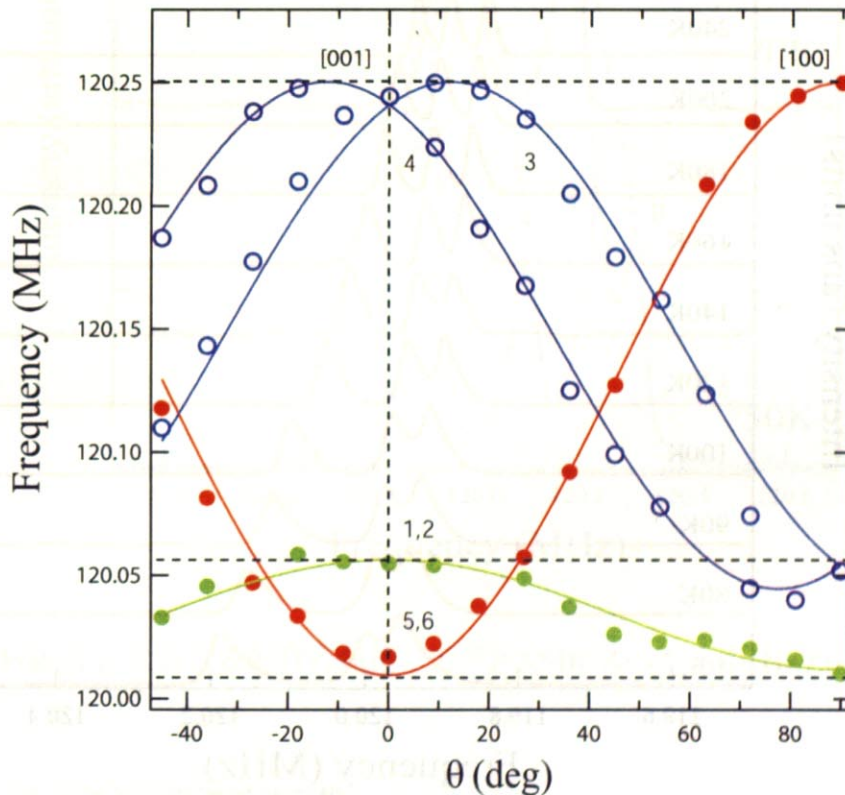


図 5.4: $c-a$ 面内で磁場を回転したときの共鳴周波数の角度依存性. $T = 70\text{K}$, $H = 7.0\text{T}$ である. 図内の数値は, 図 5.3 の P の番号に対応している. θ は c 軸と磁場のなす角である.

角度回転の結果より、c 軸 ($\theta = 0^\circ$) 及び a 軸 ($\theta = 90^\circ$) において極値をとる 2 つのラインがあるのが分かる。c 軸と a 軸を主軸とする P はそれぞれ P5,6 と P1,2 であるから、この 2 つのラインは P1,2 と P5,6 のいずれかに対応する。ここで、c 軸における P5,6 の共鳴周波数と a 軸における P1,2 の共鳴周波数は一致しなければならないので c 軸において最低周波数側にあるラインが P5,6 となり、a 軸において最低周波数側にあるラインが P1,2 と決まる。よって残りの 2 つのラインが P3,4 となる。P3 の主軸と c 軸なす角を $\alpha(\geq 0)^2$ とすると白抜きの青丸で表したサイトが P3 となり、角度回転の結果から $\alpha = 12.0^\circ$ と求まる。

金属相における ^{31}P -NMR スペクトル

次に実験結果について説明する。図に金属相における ^{31}P -NMR スペクトルを示す。3 本の共鳴線は、温度の減少に伴い共鳴線の順序が変化することなく高周波側へとシフトしている。

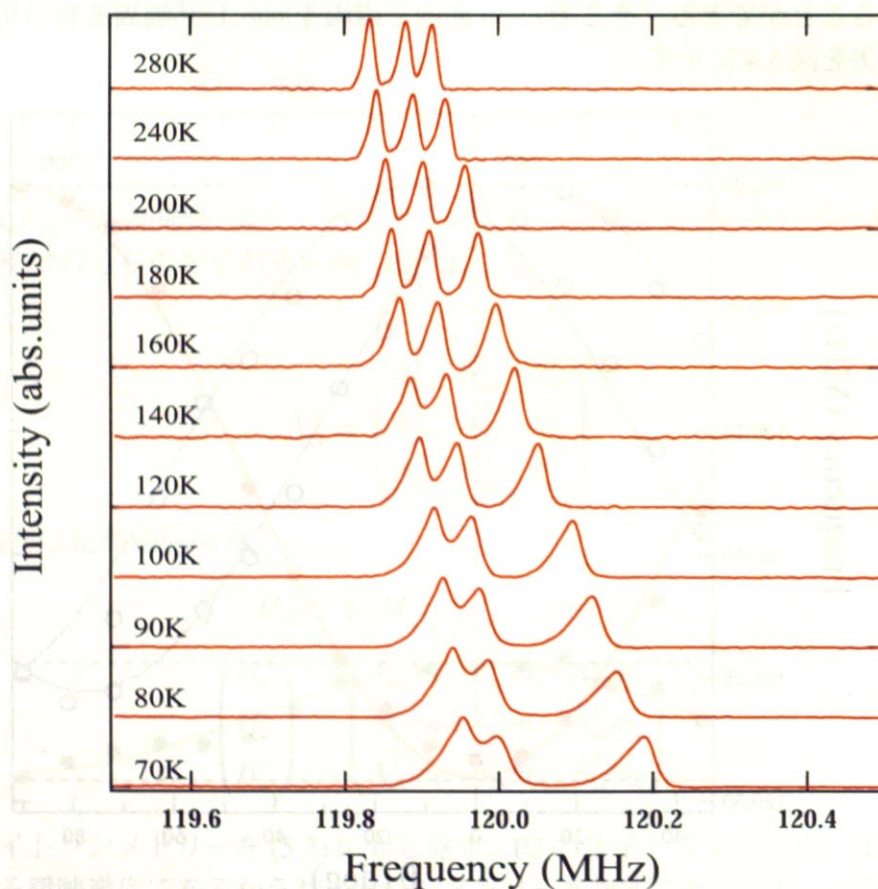


図 5.5: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における ^{31}P -NMR スペクトル, $H=7.0\text{T}||[010]$ $T > T_{\text{MI}}$

²結晶軸と主軸のなす角の正負を指定しない限り、一意的に多重度 1 の共鳴線との P の関係は定まらない。そこで $\alpha \geq 0$ とした。

転移によるスペクトルの変化

図 5.6 に転移点前後の ^{31}P -NMR スペクトルを示す。ただし、金属相でのスペクトルを赤、絶縁体相でのスペクトルを青とした。金属相 ($T = 70\text{K}$) では共鳴線の本数が3本であったが、絶縁体相 ($T = 50\text{K}$) では倍の6本に増加している。これは、構造相転移により対称性が $Im\bar{3}$ から $Pm\bar{3}$ へと低下したためである。つまり、転移温度以下で原点位置の Pr サイトと $[1/2, 1/2, 1/2]$ 位置の Pr サイトが結晶学的に非等価になったため、共鳴線の分裂が生じたと考えられる。

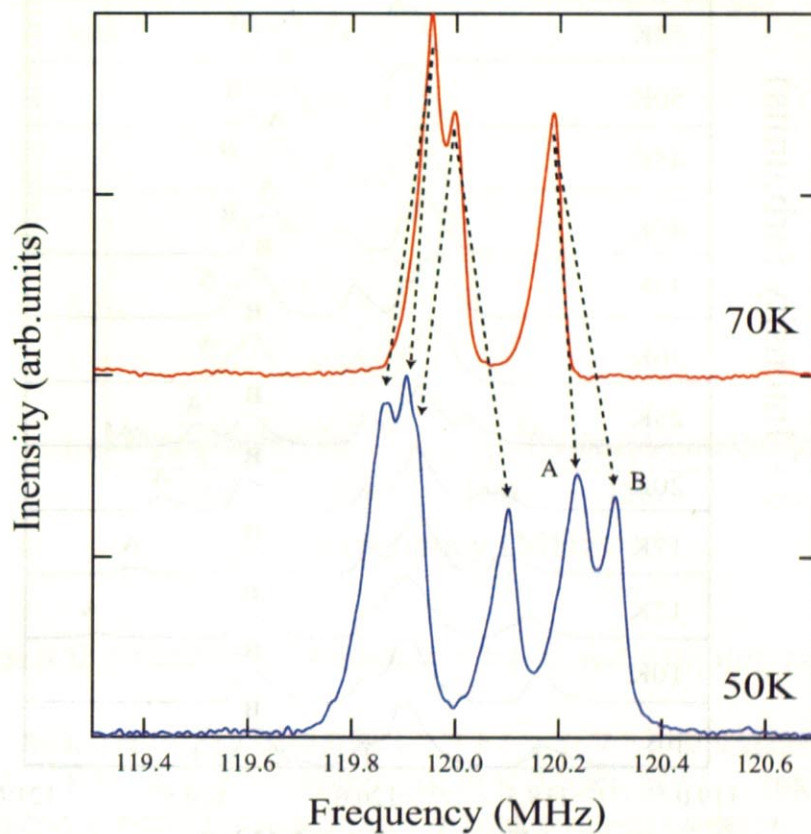


図 5.6: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における転移点前後での ^{31}P -NMR スペクトル. $H=7.0\text{T} \parallel [010]$

絶縁体相でのスペクトルの温度依存性

ここで、転移温度以下で分裂した2つのサイトをそれぞれAサイト、Bサイトとし、その挙動を調べるため転移温度以下でのスペクトルを測定した。図 5.7 に $T=70\text{K}$ 以下のスペクトルを示す。また、図 5.6 と同様に金属相でのスペクトルを赤、絶縁体相でのスペクトルを青とした。

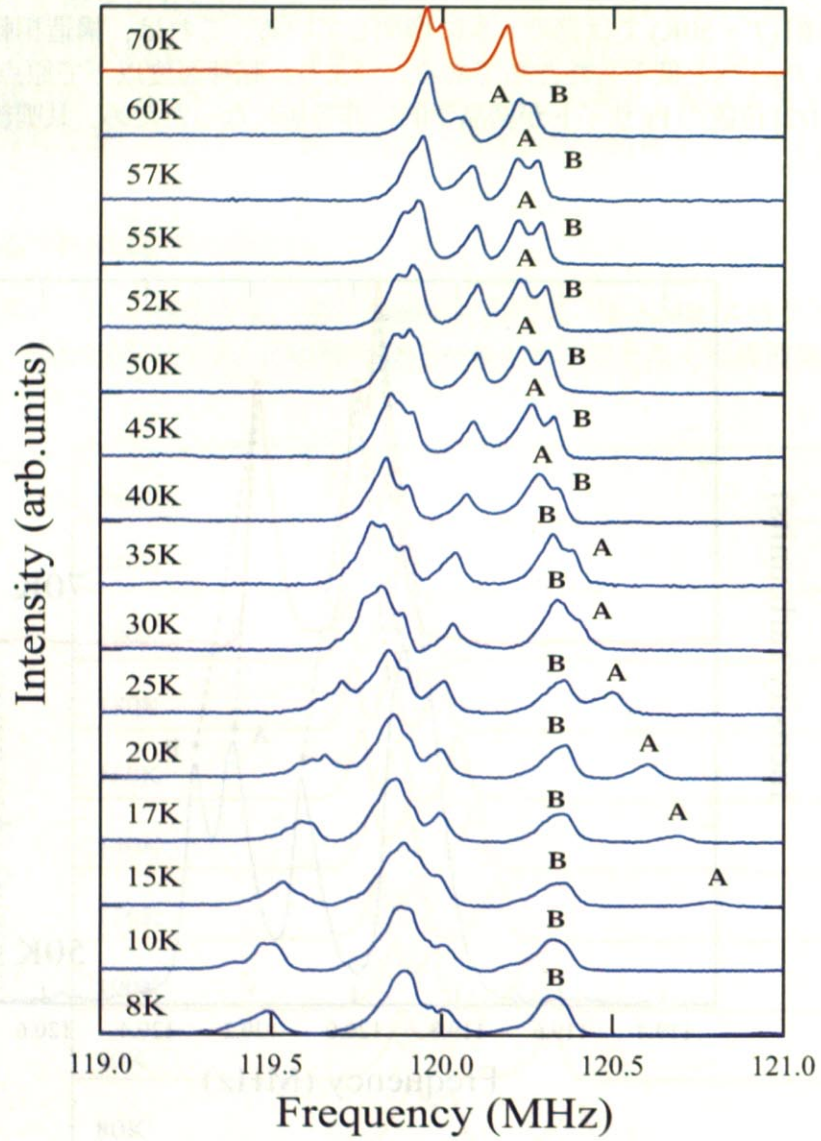


図 5.7: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における ^{31}P -NMR スペクトルの温度依存性. $H=7.0\text{T} \parallel [010]$, $T < T_{\text{MI}}$.

ここで、図 5.7 中の A と B は 50K で定義した A サイトと B サイトに対応しており、両サイトの同定は後に説明するシフトの温度依存性により決定した。

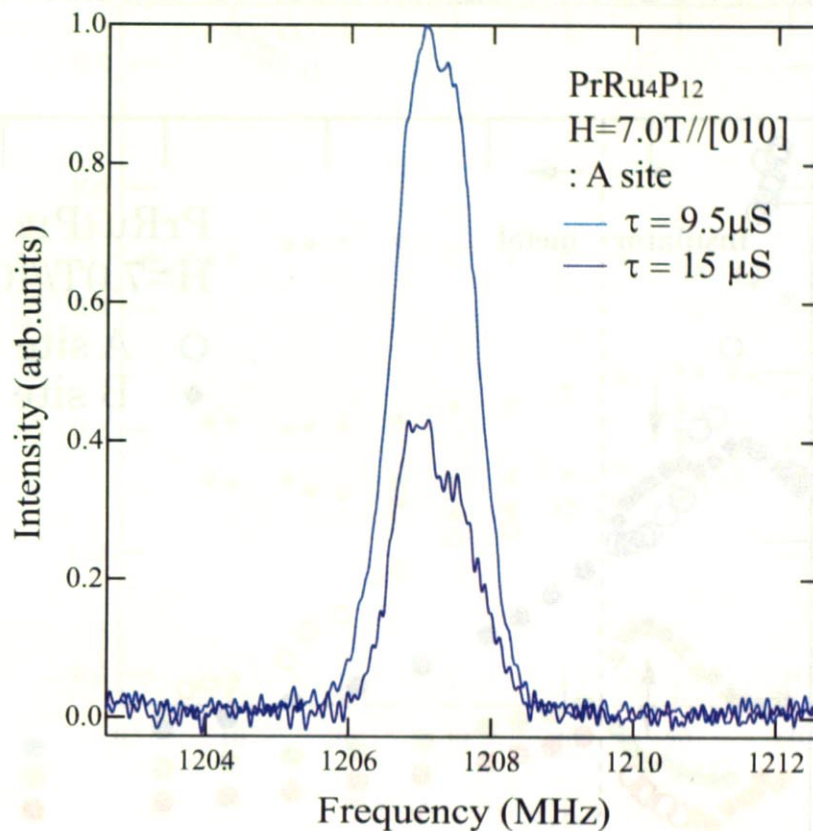


図 5.8: A サイトにおける ^{31}P -NMR スペクトル. $H=7.0\text{T}||[010]$, $T=15\text{K}$.

A サイトは、温度の減少に伴い高周波側はシフトし、シフトの温度依存性が強いということが分かった。また、A サイトの強度が 25K 以下で急激に減少し、 10K 以下で消失した。そこで、異なる τ でスペクトルを測定し、 T_2 の減少の度合いを調べた。その結果を図 5.8 に示す。ここで、 $\tau=9.5\mu\text{S}$ で測定したスペクトルを青、 $\tau=15\mu\text{S}$ で測定したスペクトルを紫とした。 τ の増加によりスペクトルの強度が減少したことから、 T_2 の減少により A サイトの強度が減少したと考えられる。一方、B サイトでは、シフトの温度依存性が弱いという測定結果になった。以上より、スペクトルの温度依存性からシフトの温度依存性が異なるサイトを観測した。

シフトの温度依存性

スペクトルの温度依存性よりシフトの温度依存性が異なるサイトの存在が明らかとなった。そこで、各サイトごとにシフトの温度依存性を調べた。結果を図 5.9 に示す。

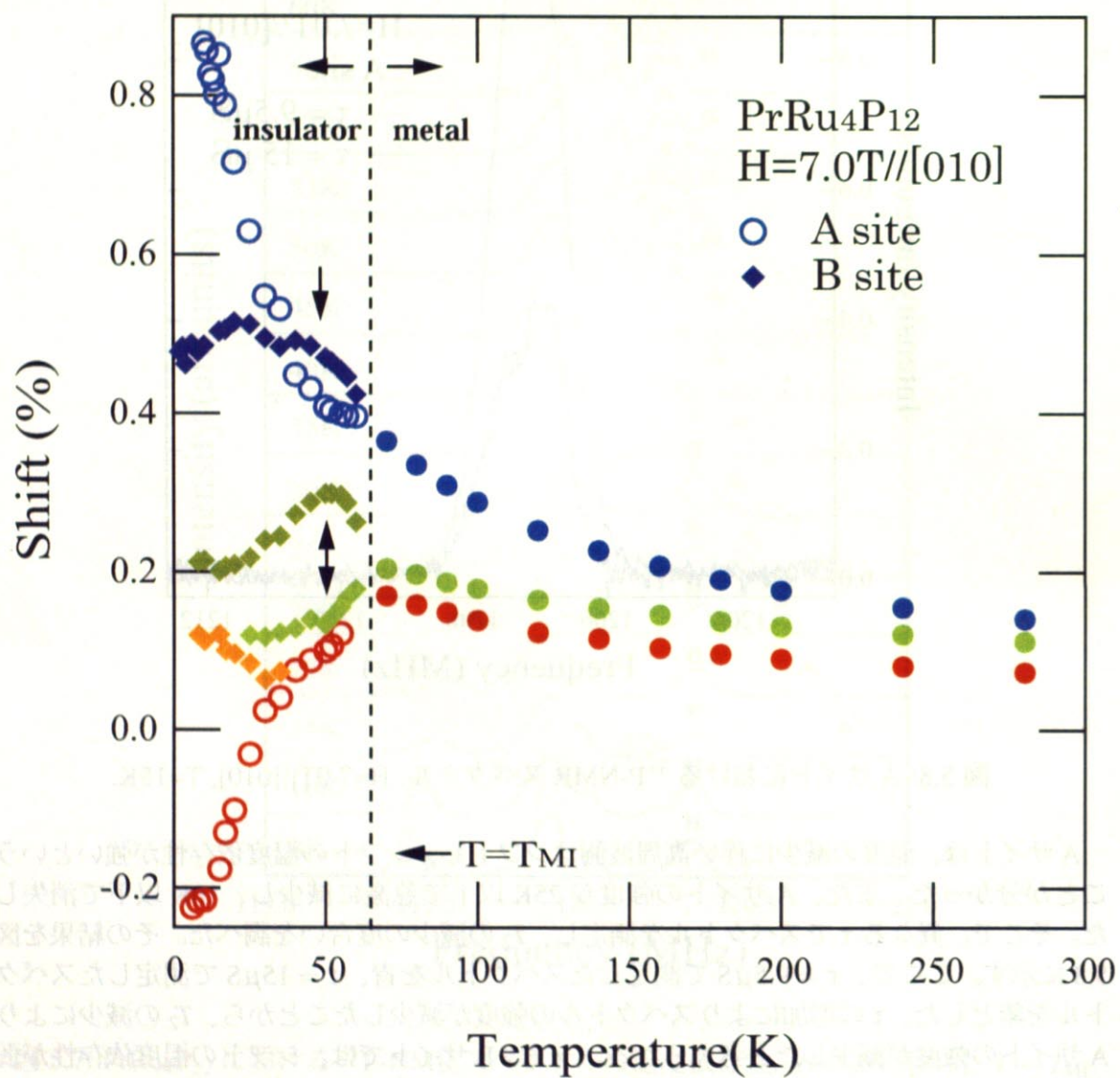


図 5.9: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ におけるシフトの温度依存性

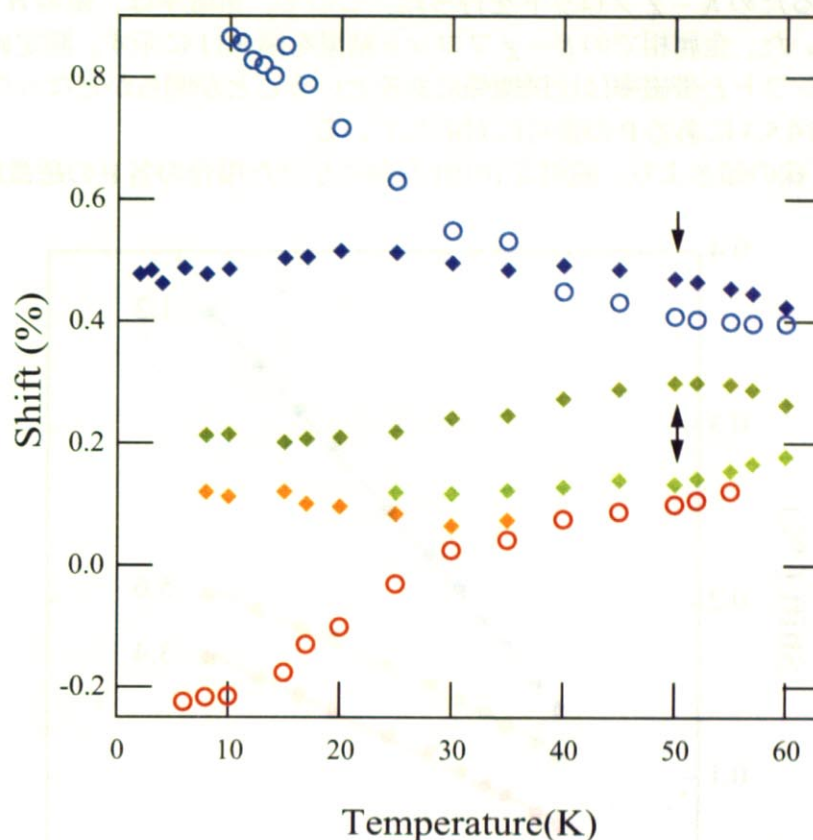


図 5.10: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の絶縁体相でのシフトの温度依存性

金属相におけるシフトの温度依存性は、温度の逆数に比例するような温度依存性を示している。また、帯磁率は、高温でキュリー・ワイス的な温度依存性を示すことから、シフトと比例関係にあると考えられる。一方、絶縁体相では、シフトの温度依存性が強いサイトと弱いサイト存在することが分かった。ここで、絶縁体相においてシフトの温度依存性が強いサイトと弱いサイトをそれぞれ白抜き丸とひし形で表した。図 5.10 よりシフトの温度依存性が強いサイトは、10K 以下で増減が抑えられ、ほぼ一定となっていることが分かる。これは、低温において磁化が飽和したためであると考えられる。一方、シフトの温度依存性が弱いサイトでは、50K 付近において極値をとるような挙動が見られる。低温でのシフトの温度依存性の違いから、シフトの温度依存性が強いサイトが磁性サイト、温度依存性が弱いサイトが非磁性サイトであると考えられる。(現段階での考察では、白抜き丸で表したサイトは、シフトの温度依存性が強く磁性サイトであると考えられるが、定量的に評価すると非磁性サイトであることが分かる。この議論に関しては、数値計算と測定結果の比較の節で詳しく説明する。)

金属相での $K-\chi$ プロット

金属相において、シフトは帯磁率に比例すると考えられるので、シフトと帯磁率の関係を明らかにするため $K-\chi$ プロットを行った。ここで、帯磁率は、磁場 $H = 7.0\text{T}$ で測定したものを利用した。金属相での $K-\chi$ プロット結果を図 5.11 に示す。測定値が直線にのったことから、シフトと帯磁率は比例関係にあるということが明らかとなった。直線の横にある数字は、図 5.3 にある P の番号に対応している。

また、この直線の傾きより、磁場を $[010]$ 方向にかけた場合の各 P の超微細結合定数は、

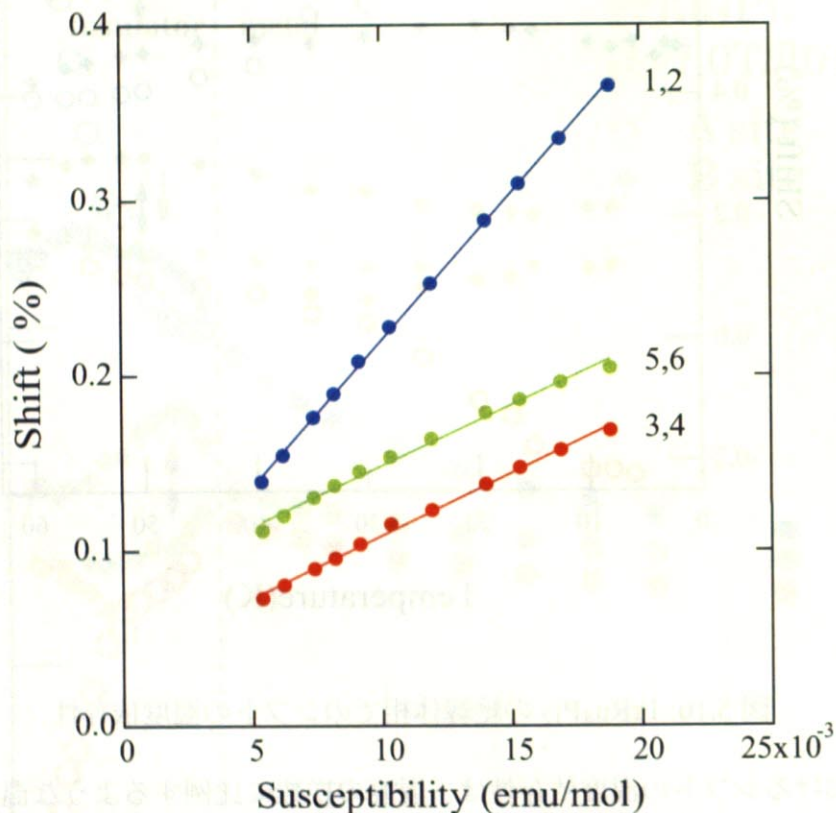


図 5.11: 金属相での $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の $K-\chi$ プロット

それぞれ以下のようになった。

$$A_{\text{hf}}^{12} = 9.33 \times 10^2 \text{ (G}/\mu_{\text{B}}\text{)} \quad (5.6)$$

$$A_{\text{hf}}^{34} = 3.98 \times 10^2 \text{ (G}/\mu_{\text{B}}\text{)} \quad (5.7)$$

$$A_{\text{hf}}^{56} = 3.85 \times 10^2 \text{ (G}/\mu_{\text{B}}\text{)} \quad (5.8)$$

金属相における超微細結合テンソル

次に、K- χ プロットより得られた結合定数の値と主軸と結晶軸とのなす角から P3 の超微細結合テンソルを求めることにする。P3 は、b 軸が主軸となるため、結晶座標系での超微細テンソルは以下のように定義される。

$$\bar{A}_{\text{hf}}^3 \equiv \begin{pmatrix} A_{xx}^3 & 0 & A_{xz}^3 \\ 0 & A_{yy}^3 & 0 \\ A_{xz}^3 & 0 & A_{zz}^3 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

実験より得られた超微細結合定数は、[010] 方向に磁場をかけた場合であるから

$$A_{\text{hf}}^{34} = A_{yy}^3 \quad (5.10)$$

となる。次に z, x 成分を求める。測定値 A_{hf}^{56} は、磁場を [010] 方向にかけた場合の P5,6 の超微細結合定数であるが、図 5.3 より磁場を [001] 方向にかけた場合の P3,4 の超微細結合定数と等しいことが分かる。よって

$$A_{\text{hf}}^{56} = A_{zz}^3 \quad (5.11)$$

となり、同様にして x 成分も以下のように求まる。

$$A_{\text{hf}}^{12} = A_{xx}^3 \quad (5.12)$$

以上から、結晶座標系での超微細結合テンソルの対角成分は求まった。最後に非対角要素を求めることにする。まず、主軸座標系での P3 の超微細テンソルを \tilde{A}_{hf}^3 とし以下のように定義する。

$$\tilde{A}_{\text{hf}}^3 \equiv \begin{pmatrix} A_{\xi}^3 & 0 & 0 \\ 0 & A_{\eta}^3 & 0 \\ 0 & 0 & A_{\zeta}^3 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

次に b 軸まわりの θ 回転操作を表すテンソルを $R_b(\theta)$ とすると

$$R_b(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

となり、以下の関係式を満足する。

$$\tilde{A}_{\text{hf}}^3 = R_b(-\theta) \bar{A} R_b(\theta) \quad (5.15)$$

以上より

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{\text{hf}}^3 &= \begin{pmatrix} A_{\xi}^3 & 0 & 0 \\ 0 & A_{\eta}^3 & 0 \\ 0 & 0 & A_{\zeta}^3 \end{pmatrix} \\ &= R_b(-\theta) \bar{A} R_b(\theta) \\ &= \begin{pmatrix} A_{xx}^3 \cos^2 \theta - 2A_{xz}^3 \sin \theta \cos \theta + A_{zz}^3 \sin^2 \theta & 0 & (A_{xx}^3 - A_{zz}^3) \sin \theta \cos \theta + A_{xz}^3 (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \\ 0 & A_{yy}^3 & 0 \\ (A_{xx}^3 - A_{zz}^3) \sin \theta \cos \theta + A_{xz}^3 (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) & 0 & A_{xx}^3 \sin^2 \theta - 2A_{xz}^3 \sin \theta \cos \theta + A_{zz}^3 \cos^2 \theta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\therefore (A_{xx} - A_{zz}) \sin \theta \cos \theta + A_{xz} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = 0 \quad (5.16)$$

となる。ここで、c軸と ζ 軸とのなす角は、図 5.4 より $\theta = 12.0^\circ$ であるから

$$A_{xz}^3 = -5.84 \times 10^2 \text{ (G}/\mu_B) \quad (5.17)$$

となる。以上より、金属相における P3 の超微細テンソルは

$$\bar{A}_{\text{hf}}^3 = \begin{pmatrix} 9.33 \times 10^2 & 0 & -5.85 \times 10^2 \\ 0 & 3.98 \times 10^2 & 0 \\ -5.85 \times 10^2 & 0 & 3.85 \times 10^2 \end{pmatrix} \text{ (G}/\mu_B) \quad (5.18)$$

と求まる。

K- χ プロット

次に絶縁体を含めた K- χ プロットの結果を図 5.12 に示す。

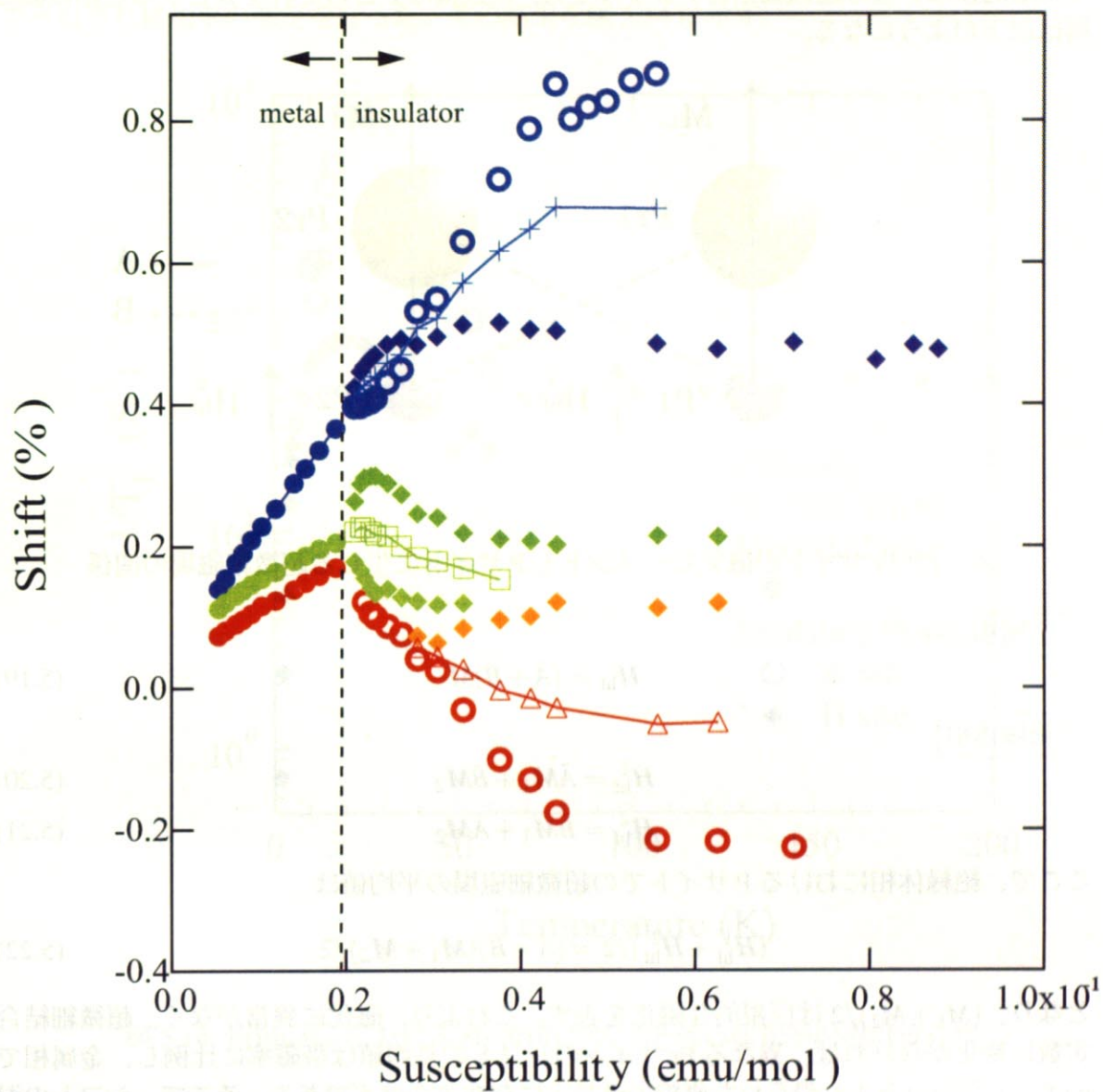


図 5.12: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の K- χ プロット

金属相においてシフトは帯磁率に比例していたが、絶縁体相では傾きは一定とはならず、金属相とは異なった温度依存性を示すということが明らかとなった。ここで、転移温度以下で磁氣的性質の異なる2つのPrサイトに分かれることから、その2種類のサイトをそれぞれPr1、Pr2とし、その磁化をそれぞれ M_1 、 M_2 とする。また、図5.13に示すように最近接のPとの超微細結合テンソルを \bar{A} 、次近接のPとのそれを \bar{B} とすると超微細磁場は以下ようになる。

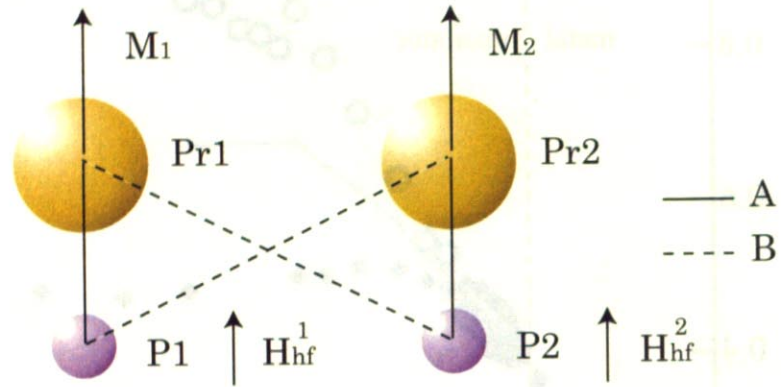


図 5.13: Pr サイトの磁気モーメントと P サイトに生じる超微細磁場の関係

金属相

$$H_{\text{hf}} = (\bar{A} + \bar{B})M \quad (5.19)$$

絶縁体相

$$H_{\text{hf}}^1 = \bar{A}M_1 + \bar{B}M_2 \quad (5.20)$$

$$H_{\text{hf}}^2 = \bar{B}M_1 + \bar{A}M_2 \quad (5.21)$$

ここで、絶縁体相における P サイトでの超微細磁場の平均値は

$$(H_{\text{hf}}^1 + H_{\text{hf}}^2)/2 = (\bar{A} + \bar{B})(M_1 + M_2)/2 \quad (5.22)$$

となり、 $(M_1 + M_2)/2$ は巨視的な磁化を表す。これより、磁化に異常がなく、超微細結合定数に変化がなければ、異なる Pr サイトのシフトの平均値は帯磁率に比例し、金属相での $K-\chi$ プロットより得られた直線の延長上に存在するはずである。そこで、シフトの温度依存性が強い Pr サイトと弱いサイトの平均値を取り、その結果を図5.12に示した。図5.12の折れ線が、磁氣的に性質の異なるサイトのシフトの平均値である。磁氣的性質の異なるシフトの平均値は、転移温度以下で傾きが変化し、金属相で得られた直線の延長上に存在しないことが分かった。また、帯磁率に異常がないことから、転移温度以下で超微細結合定数が大きく変化したと考えられる。これより、転移後 P の p 軌道と Pr の 4f 軌道の混成が変化し、4f 電子の状態が大きく変化したと考えられる。

5.1.3 スピン-格子緩和率 $1/T_1$

次に磁氣的に性質の異なる Pr サイトのダイナミクスを調べるため、 ^{31}P 核のスピン-格子緩和率を A サイトと B サイトで測定した。はじめに金属層において最も高周波側にある P サイトで緩和率の測定を行い、その後分裂した 2 つの P サイト (A サイト、B サイト) でそれぞれ緩和率の測定を行った。その結果を図 5.14 に示す。

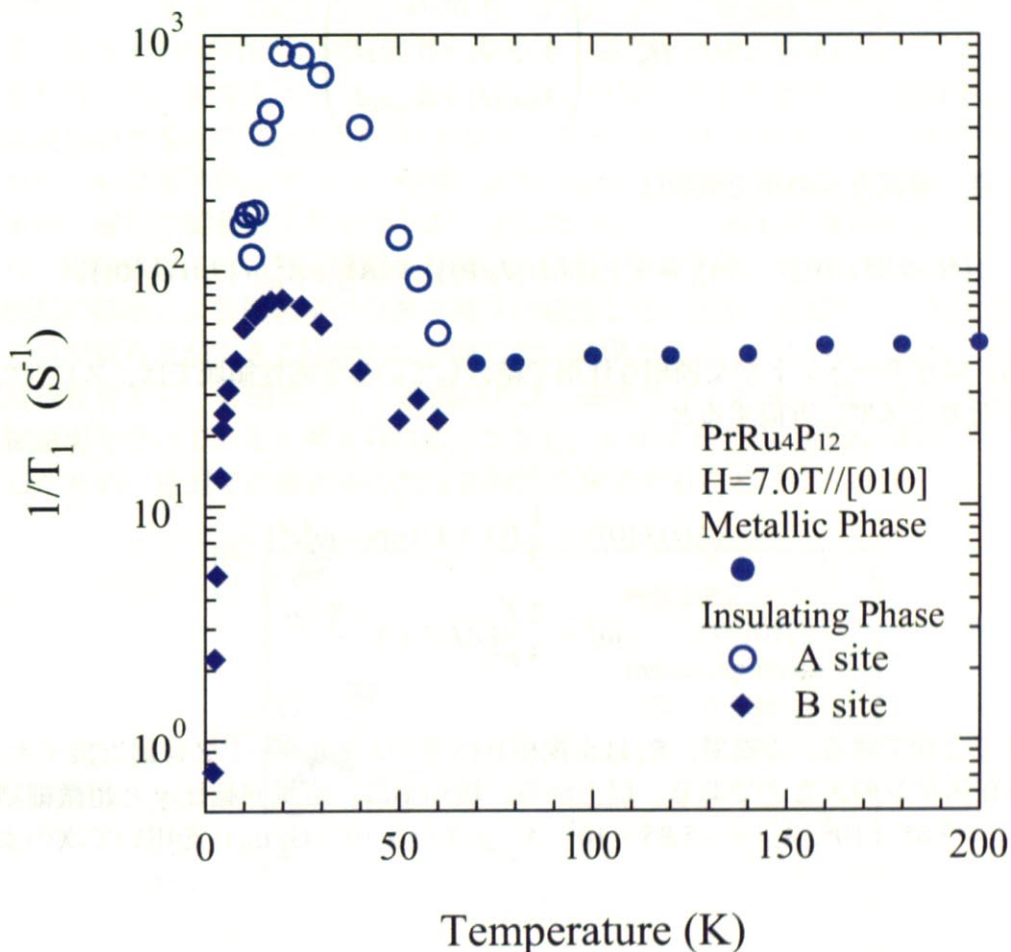


図 5.14: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における $H \parallel [010]$ での ^{31}P 核の緩和率の温度依存性

金属相において緩和率は、ほとんど温度依存性がないという結果となった。一方、絶縁体相では、金属相での緩和率とは異なる温度依存性を示した。その結果について説明する。A サイトの緩和率は、転移温度以下で急激に増加した。また、B サイトの緩和率も転移温度以下で増加したが、A サイトに比べ小さな値となった。また、A サイト、B サイト共に低温で緩和率が急激に減少した。以上から、転移温度以下で揺らぎが大きなサイトと小さなサイトを観測した。

次にスピン-格子緩和率の結果について詳細に説明する。先に説明したように金属相では、緩和率は、ほとんど温度に依存しないことが明らかとなった。これは、RKKY相互作用を介した4f電子間の交換相互作用が4f電子のダイナミクスを決定していると考えられる。まず、緩和率を観測したP1(2)が受ける超微細磁場は以下のように表される。

$$\mathbf{H}_{\text{hf}}^1 = \begin{pmatrix} A_{xx}g_JJ_x \\ A_{yy}g_JJ_y + A_{yz}g_JJ_z \\ A_{yz}g_JJ_y + A_{zz}g_JJ_z \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

このとき、横揺らぎの相関関数は

$$\langle \{H_-(t)H_+(0)\} \rangle = (A_{yy}^2 + A_{yz}^2) \langle \{J_y(t)J_y(0)\} \rangle + (A_{zz}^2 + A_{yz}^2) \langle \{J_z(t)J_z(0)\} \rangle \quad (5.24)$$

となる。局在モーメントが交換相互作用で結合している常磁性領域では、スピンの揺らぎの分布をガウス型に近似すると

$$\langle J_i(t)J_i(0) \rangle = \frac{1}{3}J(J+1)\exp(-\omega_e^2 t^2) \quad (5.25)$$

$$\omega_e^2 = \frac{2}{3} \frac{J_{ex}^2}{\hbar^2} ZJ(J+1) \quad (5.26)$$

と表すことができる。ここで、 J_{ex} は交換相互作用のエネルギー、 Z は最近接イオンの数、 J は局在スピンの大きさである。以上から、緩和率は、磁気回転比 γ と超微細結合定数 A_{hf} ($A_{yy} = 3.85 \times 10^2$, $A_{yz} = -5.85 \times 10^2$, $A_{zz} = 9.33 \times 10^2$ (G/ μ_B))を用いて次のように表せる。

$$1/T_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{3} \gamma^2 (A_{yy}^2 + 2A_{yz}^2 + A_{zz}^2) g_J^2 \frac{J(J+1)}{\omega_e} \quad (5.27)$$

Pr^{3+} の g_J 値と J を用いると $\omega_e = 4.36 \times 10^{-13} \text{s}^{-1}$ となった。また、この値と(5.24)から、4f電子の交換相互作用の値は $J_{ex} = 33.95 \text{K}$ となった。

絶縁体相では、転移温度以下で A サイトの緩和率が急激に増加した。これは、絶縁体へ転移後、伝導電子が減少したため RKKY 相互作用を介した交換相互作用が減少し、それにより 4f 電子の揺らぎが遅くなったと考えられる。また、B サイトの緩和率は、A サイトの緩和率に比べ値は小さいが温度依存性が似ていることから、非磁性サイト近傍の P は、磁性サイトの Pr が持つモーメントによる超微細磁場を受けていると考えられる。さらに、両サイト共に 10K 付近で緩和率が極大となり、この緩和率の極値を与える温度は、シフトが飽和した温度に対応している。また、低温において緩和率が急激に減少していることから、ギャップの存在が示唆される。そこで、緩和率の測定結果に対しアレニウスプロットを行なった。結果を図 5.15 に示す。低温で直線にのることから、緩和率は、熱活性型の温度依存性を示すことが明らかとなり、ギャップの大きさは、 $\delta_B = 11.93\text{K}$ となった。これは、結晶場準位がゼーマン効果により分裂したためであると考えられる。また、この結果は、磁化の飽和によりシフトが一定になったという解釈を裏付けるものである。以上から、絶縁体相において伝導電子の減少に起因する緩和率の増加を観測し、さらに低温で熱励起の抑制による緩和率の急激な減少を観測した。また、非磁性サイトに比べ磁性サイトの方が揺らぎが大きく物理的に矛盾しない結果となった。さらに、両サイトの緩和率の温度依存性から、非磁性サイト近傍の P は、磁性サイトの Pr が持つモーメントによる超微細磁場を受けていると考えられる。ただし、A サイトでは、低温においてシグナルが消失したため、低温での緩和率の温度依存性を測定することはできなかった。

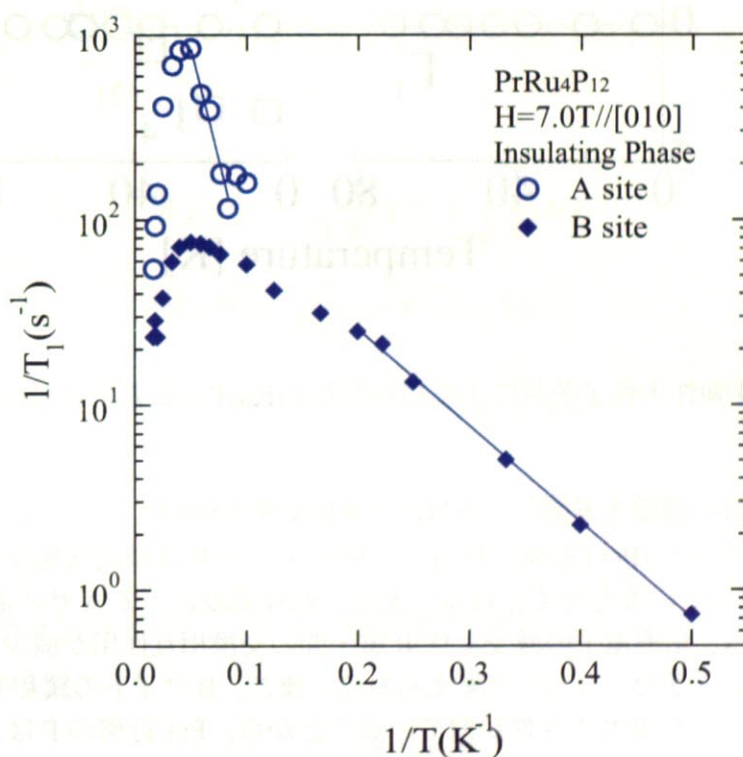


図 5.15: ^{31}P 核の緩和率のアレニウスプロット

ここで、非弾性中性子散乱の実験結果から2つの異なるPrサイトが存在し、基底状態がそれぞれ Γ_1 と $\Gamma_4^{(2)}$ であると提唱されている[?]。非弾性中性子散乱より得られた結晶場準位を図5.16に示す。

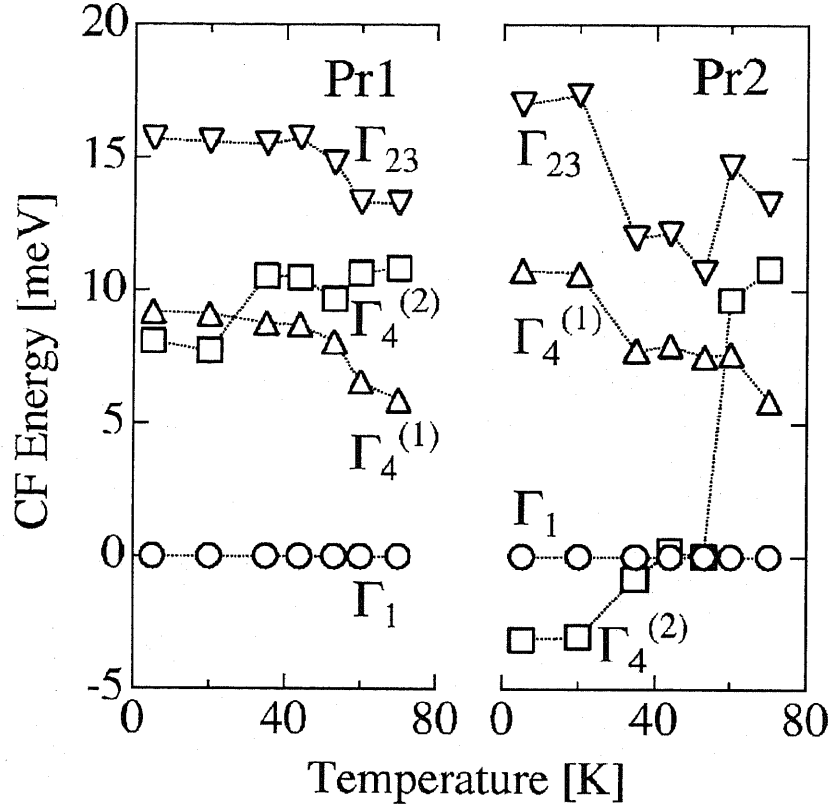


図 5.16: 非弾性中性子散乱により得られた $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における結晶場準位 [?]

この結果と前頁の議論を考慮してNMRの実験結果を解釈すると、AサイトのPは基底状態が Γ_1 のPrサイト(Pr1)近傍に位置し、BサイトのPは基底状態が $\Gamma_4^{(2)}$ のPrサイト(Pr2)近傍に位置していると考えられる。また、転移温度以下でAサイトの緩和率が増大していることから、伝導電子の減少より4f電子間の交換相互作用が減少したため、Pr2のモーメントの揺らぎが遅くなったと考えられる。また、Bサイトの緩和率は、Aサイトの緩和率と比べ小さいが温度依存性が似ていることから、Pr1近傍のPは、Pr2による超微細磁場を受けていると考えられる。

さて、低温での緩和率の温度依存性より、大きさが $\Delta = 11.93\text{K}$ のギャップの存在が示唆された。中性子回折の実験結果を用いると、磁氣的 Pr サイトの基底状態は $\Gamma_4^{(2)}$ であり、この状態は磁気自由度をもつため磁場によりゼーマン分裂を起こす。以下、実験より得られたギャップが、磁場によって生じた分裂幅に等しいとして、結晶場パラメータを求めることにする。はじめに、 T_h 対称性結晶場での結晶場ハミルトニアンは、次のように表すことができる [25]。

$$\mathcal{H}_{CEF} = W(xO_4 + (1-x)O_6^e + yO_6^t) \quad (5.28)$$

また、 $\Gamma_4^{(2)}$ は、 O_h 対称性での 3 重項 Γ_4 と Γ_5 を用いて

$$|\Gamma_4^{(2)}, m\rangle = d|\Gamma_5, m\rangle + \sqrt{1-d^2}|\Gamma_4, m\rangle \quad (5.29)$$

と表すことができる。ただし $x > 0$ を仮定すると、 d は、 x, y を用いて

$$d = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{3+2x}{\sqrt{(3+2x)^2 + 1008y^2}} \right) \right]^{1/2} \quad (5.30)$$

となる。ここで、 $J=4$ における O_h 対称性下での結晶場固有状態は、 $|J_z\rangle$ を用いて次のように表せる。

$$|\Gamma_4, \pm\rangle = \mp \sqrt{\frac{1}{8}}|\mp 3\rangle \mp \sqrt{\frac{7}{8}}|\pm 1\rangle \quad (5.31)$$

$$|\Gamma_4, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}(|+4\rangle - |-4\rangle) \quad (5.32)$$

$$|\Gamma_5, \pm\rangle = \mp \sqrt{\frac{7}{8}}|\pm 3\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{8}}|\mp 1\rangle \quad (5.33)$$

$$|\Gamma_5, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}(|+2\rangle - |-2\rangle) \quad (5.34)$$

ゼーマン効果によるハミルトニアンは、 z 軸を量子化軸にとると

$$\mathcal{H}_z = -g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (5.35)$$

$$= -g_J \mu_B J_z H_z \quad (5.36)$$

となる。ここで、 $\{|\Gamma_4^{(2)}, +\rangle, |\Gamma_4^{(2)}, 0\rangle, |\Gamma_4^{(2)}, -\rangle\}$ を基底とする \mathcal{H}_z の行列要素は

$$\mathcal{H}_z = -g_J \mu_B J_z H_z \quad (5.37)$$

$$= g_J \mu_B H_z \left(2d^2 + \frac{1}{2} \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

となり、磁場による分裂幅と実験より得られたギャップの大きさが等しいとすると

$$g_J \mu_B H_z \left(2d^2 + \frac{1}{2} \right) = k_B \Delta \quad (5.39)$$

となる³。以上から

$$d = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{3+2x}{\sqrt{(3+2x)^2 + 1008y^2}} \right) \right]^{1/2} = 1.156 \quad (5.40)$$

と求まった。しかし、 $d > 1$ となってしまう物理的意味を持たない。したがって、低温での緩和率より得られたギャップは、ゼーマン効果により生じた単純なギャップではない可能性がある。また、この関係式は、結晶場パラメータ x, y の従属関係を表すものであり、 x, y を求めるにはもう 1 つの x, y の関係式が必要となる。

³代入した値はそれぞれ $g_J = 4/5$ と $H_z = 7.0 \text{ T}$ である。

中性子回折の実験結果を用いると、図に示すように低温において Γ_1 を基底状態とする Pr サイトのモーメントは 0 となるため、2つの Pr サイトにおける超微細磁場は以下のように表せる。

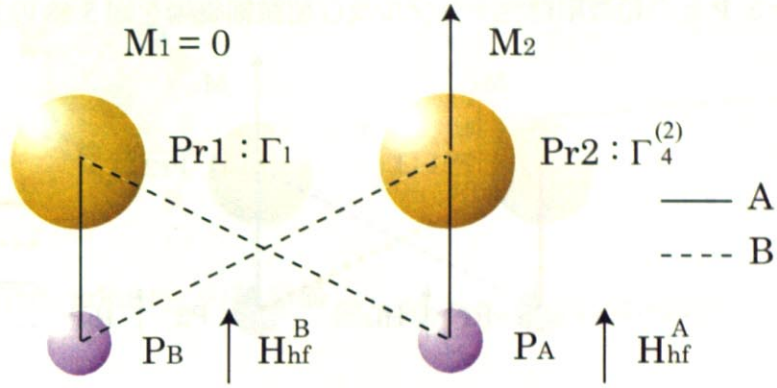


図 5.17: 低温での Pr サイトの磁気モーメントと P サイトに生じる超微細磁場

$$H_{hf}^A = \bar{B}M_2 \quad (5.41)$$

$$H_{hf}^B = \bar{A}M_2 \quad (5.42)$$

ただし

$$A_{ij} \gg B_{ij} \quad (5.43)$$

である。これより、低温における超微細磁場の揺らぎは両サイトとも M_2 に由来するため、両サイトの緩和率は比例するはずである。そこで再度アレニウスプロットの結果を検証してみると、 $10K \leq T \leq 25K$ では両サイトの温度依存性は異なっている。しかし、 $T \geq 10K$ において A サイトのシグナルが消失したため、より低温で両サイトの緩和率が比例関係にあるかどうかは定かではない。

数値計算と測定値の比較

これまでの結果から、構造相転移により結晶構造が変化することで、Pr の 4f 軌道と P の p 軌道との混成が変化し、異なる基底状態をもつ 2 種類の Pr の存在が明らかとなった。そこで、異なる Pr サイトごとに P が受ける超微細磁場を求め、シフトの温度依存性の再現を試みた。

超微細結合テンソル \bar{A}_{hf} は、双極子結合テンソル \bar{A}_d とトランスファー超微細結合テンソル \bar{A}_{tr} からなり

$$\bar{A}_{hf} = \bar{A}_d + \bar{A}_{tr} \quad (5.44)$$

という関係を満足する。ここで、トランスファー相互作用は、軌道の混成を通じて電子スピンのと周辺のイオンの核スピンとの間に生じる相互作用である。数値計算により金属相での双極子結合テンソルを求めると、(5.39)の関係から \bar{A}_{tr} を求めることができる。ここで、基底状態が $\Gamma_1, \Gamma_4^{(2)}$ の Pr をそれぞれ Pr1、Pr2 とし、その磁化をそれぞれ M_1, M_2 とする。また、Pr と P との超微細結合テンソル及び超微細磁場を図 5.18 のように定義する。

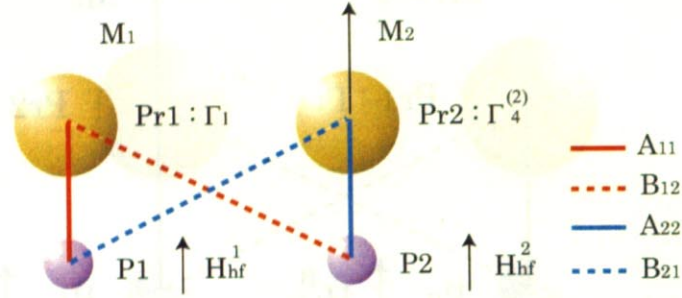


図 5.18: Pr サイトの磁気モーメントと P サイトに生じる超微細磁場

次に図 5.18 に示した Pr と P との超微細結合テンソルについて考える。低温において $M_1 \cong 0$ であるから、Pr1 と P との結合は双極子結合のみで決まる。一方、Pr2 と P との結合は、最近接の P の場合には双極子成分とトランスファー成分の両方が含まれ、次近接の P の場合には双極子成分のみとした。各成分は次のようになる。

$$\bar{A}_{22} = \bar{A}_d + \bar{A}_{tr} \quad (5.45)$$

$$\bar{A}_{11} = \bar{A}_d \quad (5.46)$$

$$\bar{B}_{12} = \bar{B}_{21} = \bar{A}_d^* \quad (5.47)$$

ここで、 A_d と A_d^* は、それぞれ最近接と次近接の双極子結合テンソルを表す。 A_d は、単純立方格子位置にある Pr のみが磁気モーメントをもつと仮定した場合の原点まわりの P との双極子結合テンソルである。一方、 A_d^* は、単純立方格子位置にある Pr のみが磁気モーメントをもつと仮定した場合の体心位置まわりの P との双極子結合テンソルである。値はともに数値計算により求めた。 A_{tr} は、金属相のものを用いた。P の座標は、それぞれ金属相で (0, 0.3576, 0.1444)、絶縁体相で (0, 0.3573, 0.1448)、(0.5, 0.8579, 0.6438) である [26]。(図 5.19 参照) 各 Pr が持つ磁気モーメントは、Pr1 がヴァンブレック磁化のみを持つとして、 $T = 60\text{mK}$ での磁化曲線 [24] (図 5.20 参照) より値を求めた。巨視的な磁化とヴァンブレック磁化をそれぞれ M, M_v とすると

$$M_1 = M_v \quad (5.48)$$

$$M_2 = 2M - M_v \quad (5.49)$$

となり、各 P サイトでの超微細磁場は以下ようになる。

$$H_{hf}^1 = \bar{A}_d^*(2M - M_v) + A_d M_v \quad (5.50)$$

$$H_{hf}^2 = (\bar{A}_d + \bar{A}_{tr})(2M - M_v) + A_d^* M_v \quad (5.51)$$

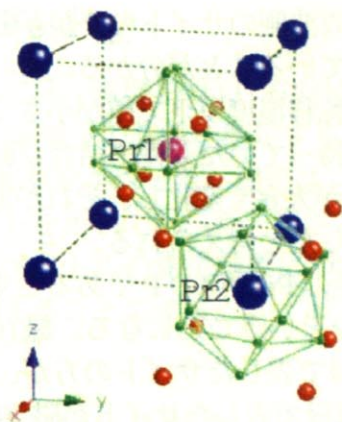


図 5.19: 絶縁体相での $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の結晶構造. [26]

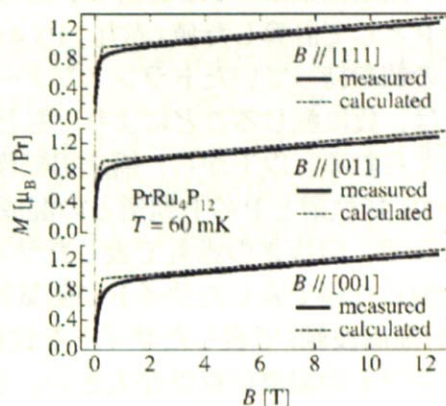


図 5.20: $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の磁化曲線. $T = 60 \text{ mK}$ [24]

このようなモデルを用いて磁場を $[010]$ 方向に印加した場合の各 P サイトのシフトの温度依存性を計算した。結果を図 5.21 に示す。

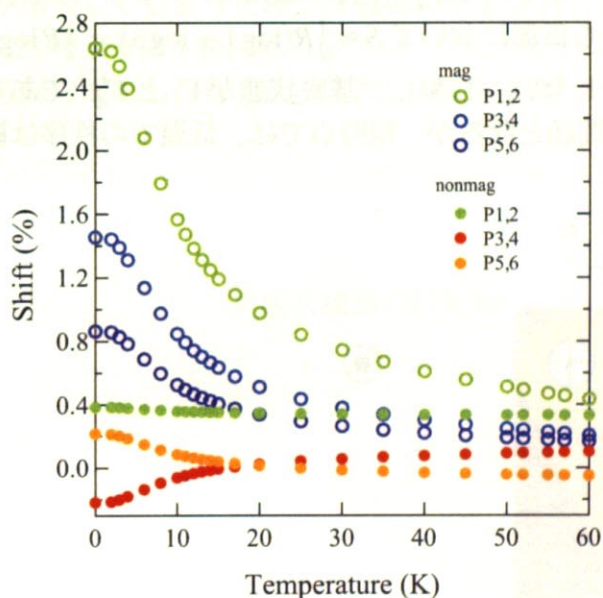


図 5.21: 数値計算によるシフトの温度依存性.

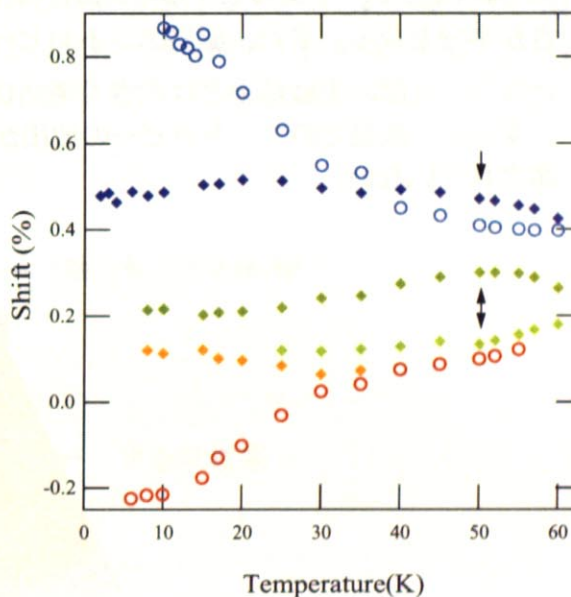


図 5.22: シフトの温度依存性.

数値計算より得られた結果のうち、Pr1(非磁性サイト) 近傍の P と Pr2(磁性サイト) 近傍の P をそれぞれ丸と白抜きの丸で表した。数値計算と測定結果を比較すると、Pr1(非磁性サイト) 近傍の P のシフトは、低温において数値計算の値と実験値がほぼ等しくなっている。(橙丸 \leftrightarrow 深緑ひし形と橙ひし形、緑丸 \leftrightarrow 紫ひし形) 一方、Pr2(磁性サイト) 近傍の P のシフトは、実験値に比べかなり大きな値になっている。ここで、Pr2 の超微細結合テンソルが双極子結合テンソルと金属相でのトランスファー微細結合テンソルからなることを考えると、転移温度以下でトランスファー微細結合が大きく減少したと考えられる。

また、測定結果より Pr2 近傍の P と考えていた最低周波側のサイトの P が非磁性サイト近傍の P として計算した値 (赤丸: P3,4) にほぼ一致していることが分かる。これは、金属相で正の値を持っていたトランスファー微細結合が、転移温度以下で値が小さくなった、もしくは、負に転じることにより、もともと負の値を持っていた双極子結合が顕著になったと考えられる。以上から、構造相転移により結晶場が大きく変化し、それが原動力となって Pr の 4f 軌道と P の P 軌道との混成が大きく変化したと考えられる。

ここで、白抜きの赤丸で表したサイトが、非磁性の Pr 近傍の P であるとする、35K で分裂した橙で表したサイトが磁気的な Pr 近傍の P ということになる。緑 (低周波側) と深緑 (高周波側) で表したサイトを比較すると、深緑で表したサイトの方が、転移温度以下でシフトの温度依存性が大きい。したがって、深緑で表したサイトが磁気的な Pr 近傍の P ということになる。同様に、白抜きの青丸で表したサイトが磁気的な Pr 近傍の P であり、その対をなす青色で表したサイトが非磁性の Pr 近傍の P となる。

以前に報告された実験結果によると、磁化の値が小さく、磁気エントロピーが低温で $S \cong R \log 2$ であったため、基底状態は Γ_{23} であると考えられていた。しかし、本研究により磁気的性質の異なる Pr の存在が明らかとなった。ここで、仮に 2 つの Pr の基底状態が、それぞれ Γ_1 と $\Gamma_4^{(2)}$ であるとする、磁化は平均化されて $\Gamma_4^{(2)}$ が持つ磁気モーメントは、大きさが半分となる。また、磁気エントロピーも低温において $S \cong \frac{1}{2}R(\log 1 + \log 3) = \frac{1}{2}R \log 3$ となり、以前の実験結果とは大きく矛盾はしない。しかし、基底状態が Γ_1 と $\Gamma_4^{(2)}$ であるとする、低温でのエントロピーの放出が問題となるが、現時点では、低温での秩序は観測されていない。

5.2 PrFe₄P₁₂

PrFe₄P₁₂ では、磁場を [111] 方向に印加したときのみ新たな秩序相が生ずる。転移点前後における 4f 電子の状態を測定するため、磁場を [111] 方向に印加し、³¹P 核をプローブとして NMR 測定を行った。測定は、転移温度が数百 mK のオーダーであるため ³He クライオスタットを用いて行った。以下この節では、はじめに印加磁場の精度について述べ、その後にスペクトルの測定結果について説明し、最後にスピン-格子緩和率の測定結果について説明することにする。

5.2.1 ³¹P-NMR スペクトル

磁場の精度

磁場の方向が [111] のときのみに生じる秩序相は、角度依存性が非常に強く、測定において正確な磁場方向が求められる。測定は、[111] 面を切り出した平板状単結晶試料を用いた。単結晶試料の平面と磁場が平行な場合 ($\mathbf{H} \parallel [111]$)、反磁場が大きくスペクトルの幅が増大してしまうため、反磁場の小さな $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向で測定を行うことにした。そこで、図 5.23 のように 1 軸回転 ³He プローブの回転台の上に回転可能な樹脂平板を採り付け、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向の面出しを行った。また、測定は温度 50K、磁場 13.0T のもとで行った。

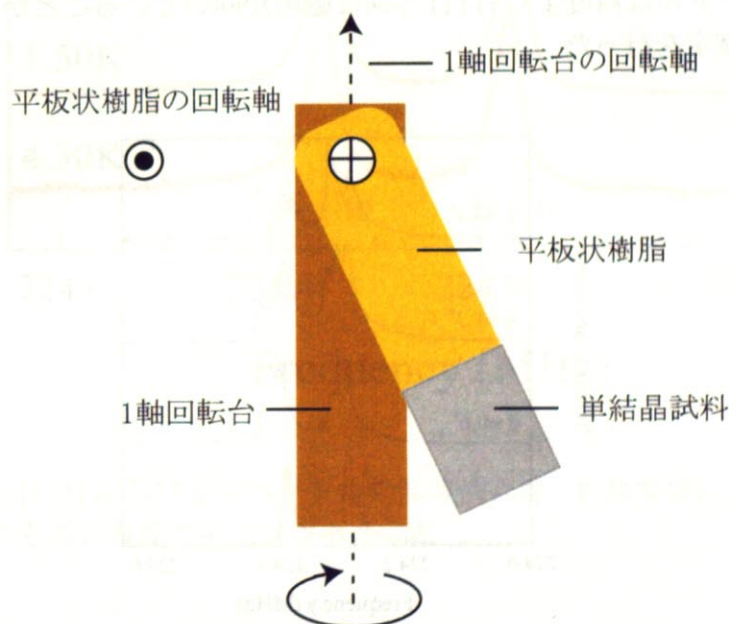


図 5.23: 準 2 軸回転 ³He プローブ

図 5.24 に示すように、1 軸回転台の回転軸と $[1\bar{1}0]$ とのなす角を ϕ とする。 $\phi = 0^\circ$ の場合、磁場は、 $[111]$ 方向と $[11\bar{1}]$ 方向のベクトルで張られる面内を回転し、 $\theta = 70.52^\circ$ のとき $[11\bar{1}]$ 方向を向く。実際の測定では $\phi \neq 0^\circ$ となり角度の補正が必要となる。そこで、超微細結合定数からシフトの角度依存性を計算し、スペクトルの分裂幅から ϕ を見積もり、そのずれを樹脂平板を回転することで角度補正し、磁場を $[11\bar{1}]$ 方向に合わせた。ここで、今までの議論では、実験の詳細を説明するため $[111]$ と $[11\bar{1}]$ を区別していたが、以後は断りがない限り磁場方向を $[111]$ と表すことにする。

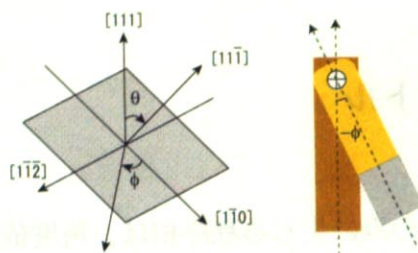


図 5.24: 1 軸回転軸と結晶軸の関係

スペクトルの一般的議論で説明したように $[111]$ 方向に磁場をかけた場合、スペクトルは 2 本に分裂する。図 5.25 にスペクトルの ϕ 依存性を示す。ここで、角度 ϕ は、スペクトルの左端に示してある。赤で表したスペクトルと $\phi = 0.6^\circ$ のスペクトルと比較すると、赤で表したスペクトルは精度よく $[111]$ 方向に磁場が向いていることが分かる。以後この角度に合わせて測定を行った。

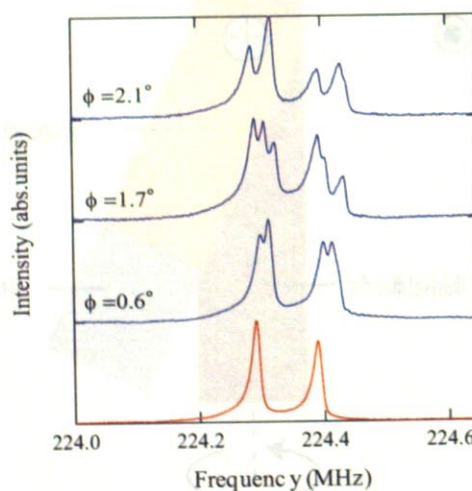


図 5.25: スペクトルの ϕ 依存性. 測定温度と磁場はそれぞれ $T=50\text{K}$, $H=13.0\text{T} \parallel [111]$ である.

スペクトルの温度依存性

磁場 $H \parallel [111]$ のもとで測定したスペクトルの温度変化を以下に示す。磁場の大きさはそれぞれ $H = 13.0\text{T}$ と $H = 8.0\text{T}$ である。また、転移温度以下でのスペクトルを青、転移温度よりも高い温度でのスペクトルを赤とした。

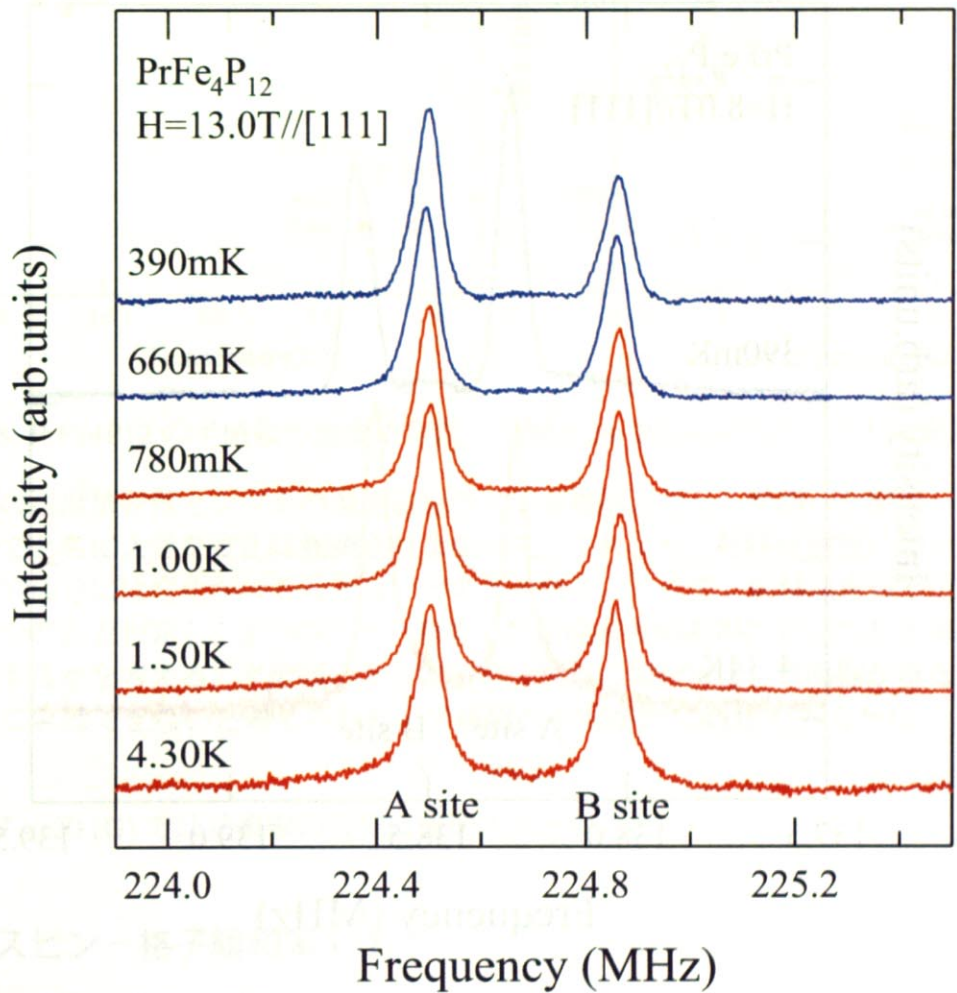


図 5.26: $H=13.0\text{T} \parallel [111]$ におけるスペクトルの温度依存性. 転移温度以下でのスペクトル : 青, 転移温度よりも高い温度でのスペクトル : 赤

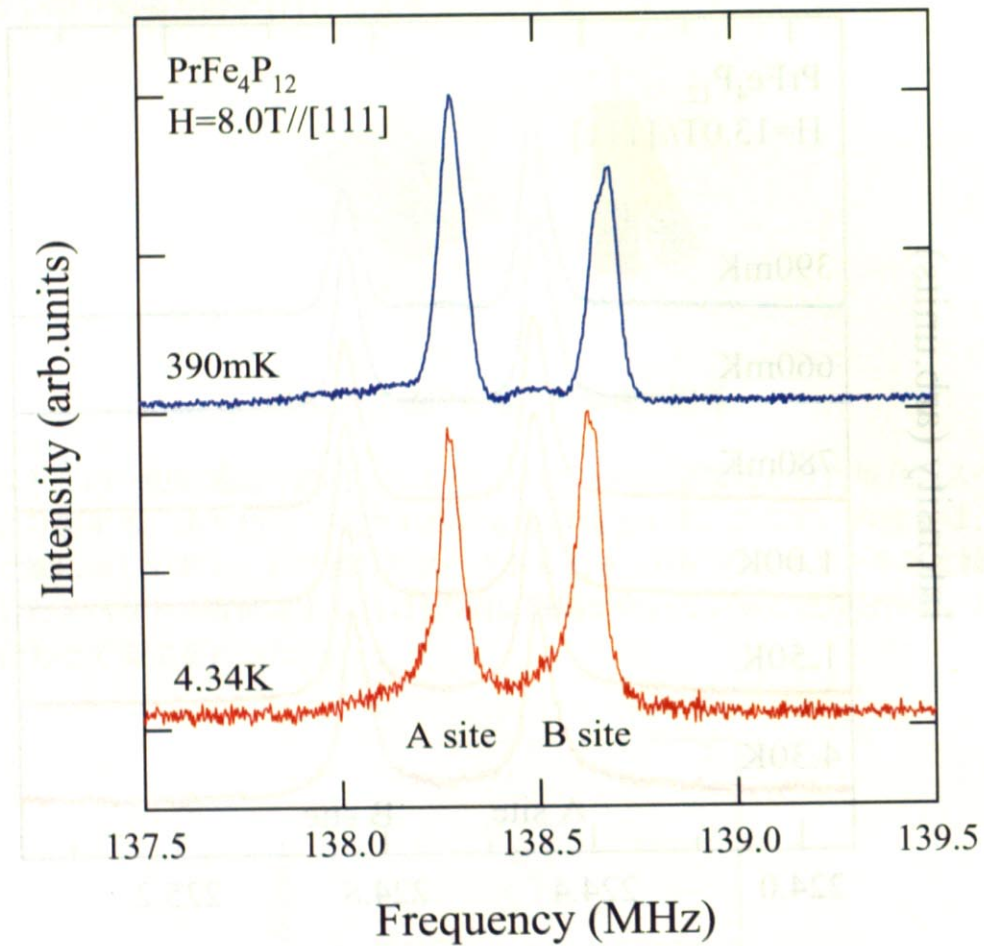


図 5.27: $H=8.0\text{T}//[111]$ におけるスペクトルの温度依存性. 転移温度以下でのスペクトル: 青, 転移温度よりも高い温度でのスペクトル: 赤

転移温度以下で B サイトの強度の減少を観測した。これは、 T_2 の減少によるものと考えられる。しかし、それ以外には、転移点前後においてスペクトルに大きな変化は観測されなかった。そこで、転移点前後におけるスペクトルの変化を定量的に評価するため、半値幅とシフトの温度依存性を調べた。

半値幅とシフトの温度依存性

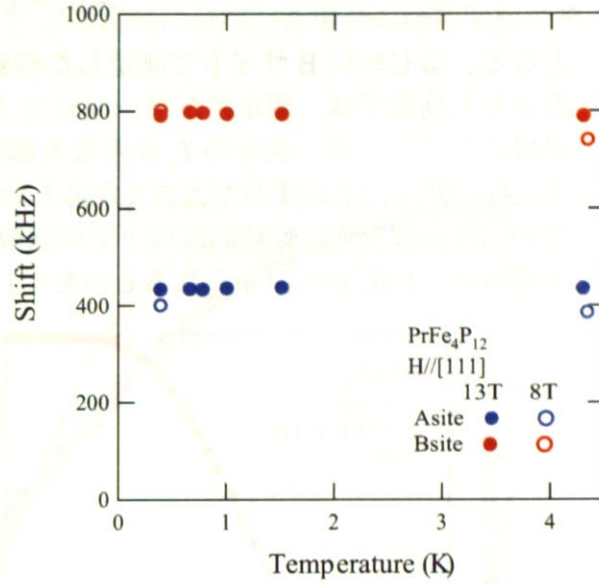
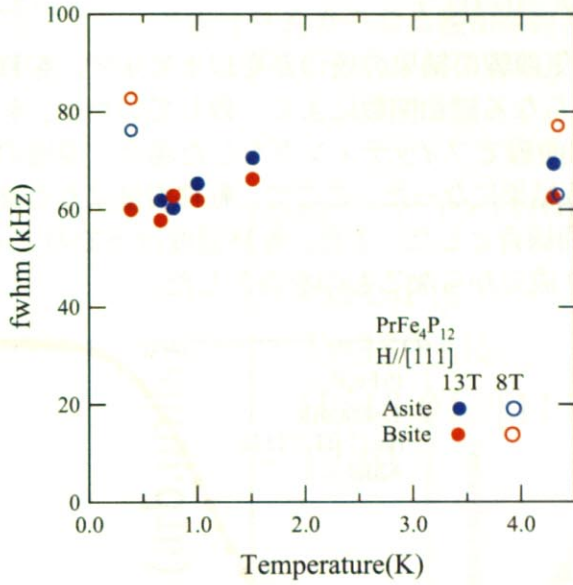


図 5.28: PrFe₄P₁₂ の半値幅の温度依存性. 図 5.29: PrFe₄P₁₂ のシフトの温度依存性.

半値幅の温度依存性とシフトの温度依存性（反磁場補正なし）を調べた結果、転移点前後においてともに大きな変化は観測されなかった。これより、転移点前後において超微細磁場の静的成分には変化がほとんどないと考えられる。ここで、転移温度以下で2つの副格子に分かれたと仮定し、2つのサイト間でどの程度超微細磁場に差が生じた場合、共鳴線が分裂するかを考える。半値幅の半分以下の分裂幅の場合には、共鳴線が重なり分裂を観測することはできないと考えられる。半値幅の平均が約70kHzであるから

$$\Delta f = \gamma \Delta H \quad (5.52)$$

より、 $\Delta H < 20$ (G) では共鳴線の分裂は観測されない。

5.2.2 スピン-格子緩和率 $1/T_1$

核磁気回復曲線の温度依存性

次に転移前後での Pr サイトのダイナミクスの変化を調べるため、³¹P 核のスピン-格子緩和率を A サイトと B サイトで測定した。NMR では、熱平行状態にある核スピンに対して電磁波を入射し、核スピンを反転させた後に核磁化を測定し、核スピンが熱平衡状態へ至るまでの過程を調べる。その回復過程は、現象論的に以下のように表せる。

$$M(t) \propto \exp(-t/T_1) \quad (5.53)$$

(5.48) は、単一成分の場合である。複数の成分からなる場合は

$$M(t) \propto \sum_i C_i \exp(-t/T_1^{(i)}) \quad (5.54)$$

となる。 T_1 が連続的に分布している場合には

$$M(t) \propto \exp(-(t/T_1)^\lambda) \quad (5.55)$$

となる。はじめに B サイトで測定した核磁気曲線の結果の幾つかを以下に示す。転移温度よりも高温では、測定値が単一成分 T_1 からなる緩和関数によく一致していたが、転移温度以下では、単一成分の T_1 からなる緩和曲線でフィッティングをした場合、温度の減少に伴い測定点とのずれが大きくなるという結果になった。ここで、転移温度よりも高温での回復曲線を赤、転移温度以下での回復曲線青とした。また、転移温度以下でのフィット関数は、1 成分の T_1 からなるものを赤、2 成分からなるものを青とした。

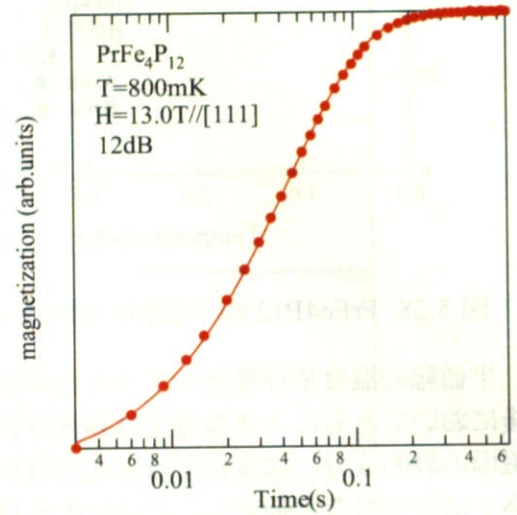
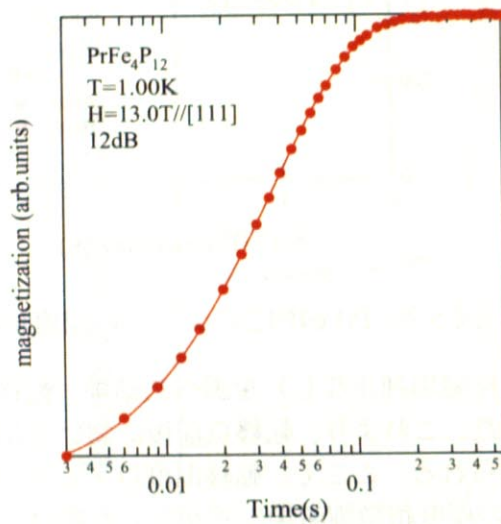


図 5.30: B サイトにおける核磁気回復曲線。 図 5.31: B サイトにおける核磁気回復曲線。

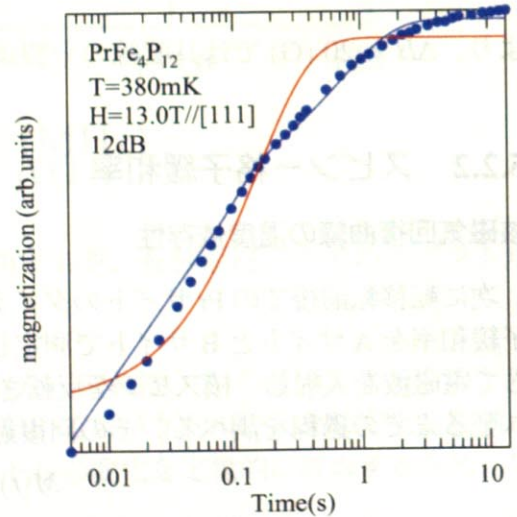
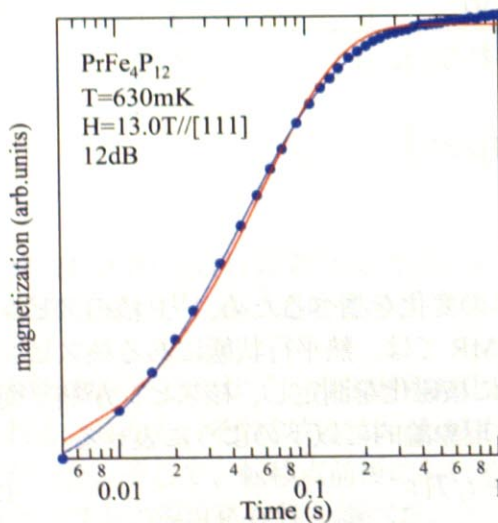


図 5.32: B サイトにおける核磁気回復曲線。 図 5.33: B サイトにおける核磁気回復曲線。

緩和曲線の結果から、転移温度以下で多成分の緩和率が観測された。ここで、転移温度以下で緩和率に分布ができた可能性もあるため、 $T = 380\text{mK}$ で測定した B サイトの測定結果に対し、多成分の T_1 からなる緩和関数と T_1 が連続的に分布した場合の緩和関数でそれぞれフィッティングを行った。結果を以下に示す。

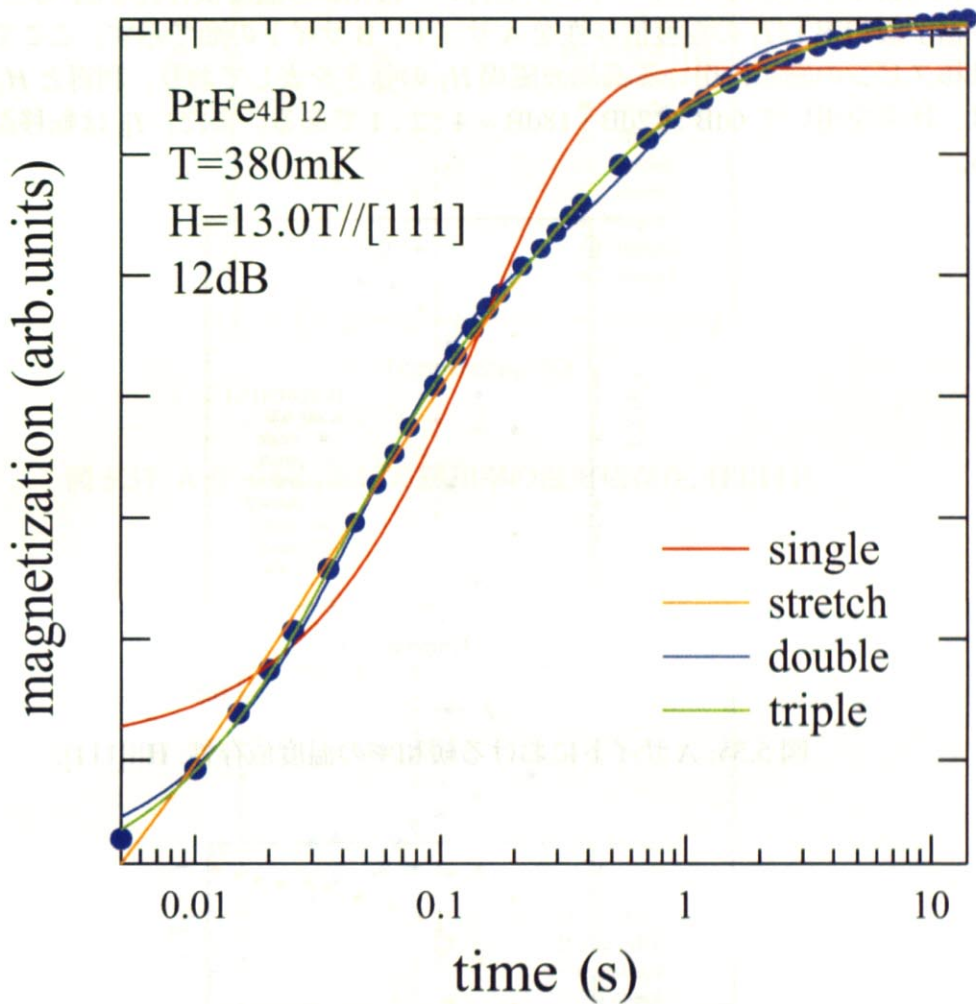


図 5.34: 異なる緩和曲線によるフィッティング.

フィッティングの結果、3 成分からなるフィット関数が最も測定結果に一致したが、分布が生じた場合の結果と大差はなく、転移温度以下で緩和率が多成分化したのか、分布が生じたのかは定かではない。

図 5.38: B サイトにおける緩和率の温度依存性. T_1 は 100mK から 300mK までの範囲で測定された。[111] H 方向に磁場を印加し、緩和率を測定した。この図は、図 5.34 の結果と一致している。

スピナー格子緩和率 $1/T_1$: $H \parallel [111]$

次に磁場 $H \parallel [111]$ のもとで測定したスピナー格子緩和率 $1/T_1$ の結果について説明する。はじめに $H=13.0\text{T}$ で測定した A サイトと B サイトの結果について述べる。前節で説明したように転移温度以下では、単一成分の T_1 からなる緩和関数でフィッティングをすると測定値とのずれが大きくなった。そこで複数の成分からなる緩和関数と分布が生じた場合の緩和関数でそれぞれフィッティングを行い、緩和率の温度依存性を調べた。以下にスピナー格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を A サイト、B サイトの順で示す。ここで、図中の利得は核スピンの励起に用いる高周波磁場 H_1 の強さを表しており、利得と H_1 の強さの関係は、比率を用いて $6\text{dB} : 12\text{dB} : 18\text{dB} = 4 : 2 : 1$ である。また、 T_B は転移温度を表している。

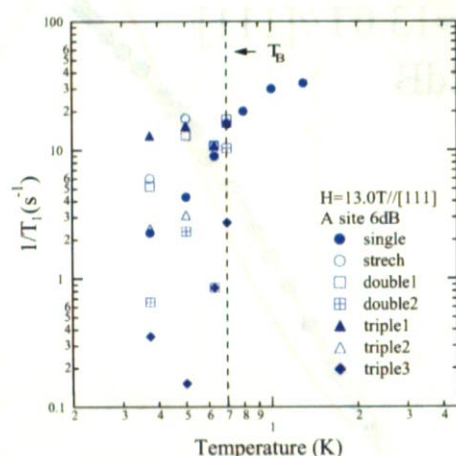


図 5.35: A サイトにおける緩和率の温度依存性. $H \parallel [111]$.

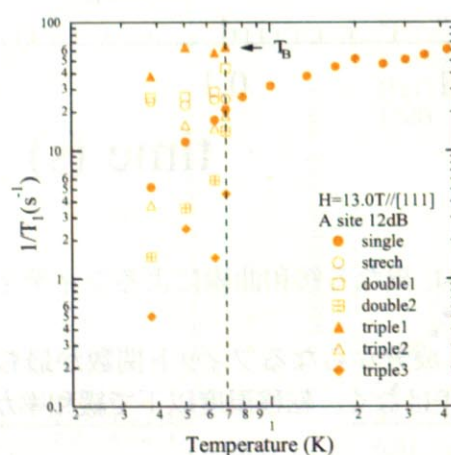


図 5.36: A サイトにおける緩和率の温度依存性. $H \parallel [111]$.

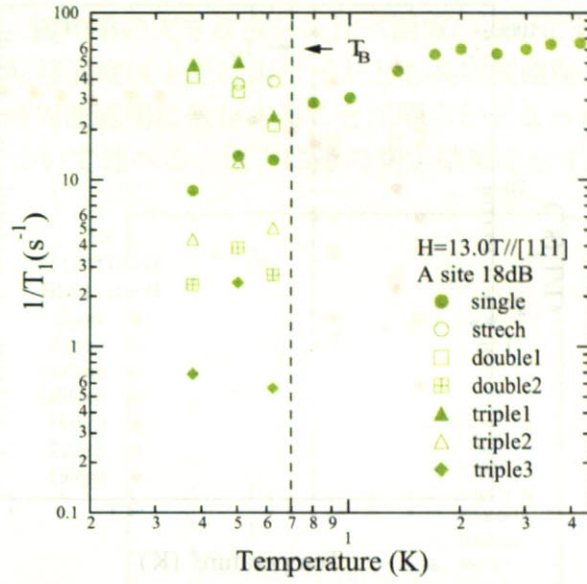


図 5.37: A サイトにおける緩和率の温度依存性. $\mathbf{H}||[111]$.

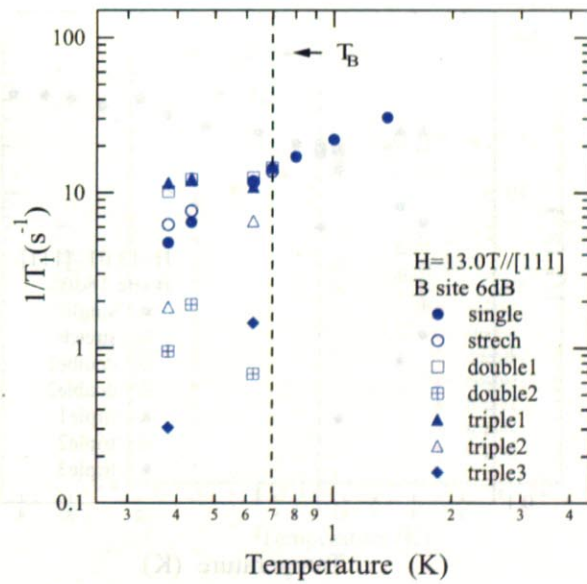


図 5.38: B サイトにおける緩和率の温度依存性. $\mathbf{H}||[111]$.

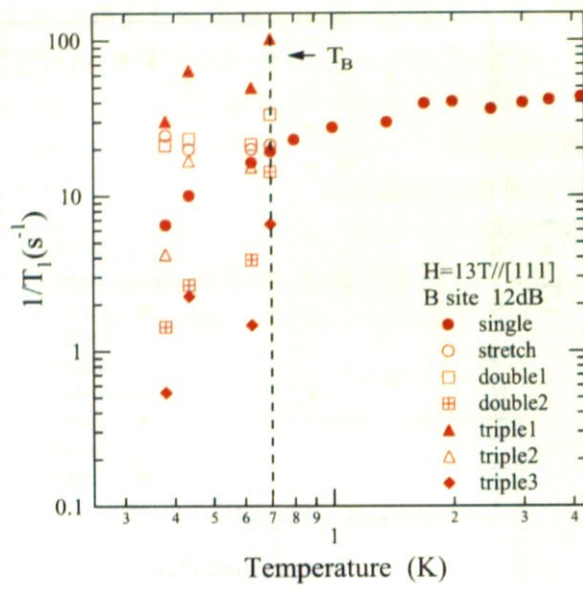


図 5.39: B サイトにおける緩和率の温度依存性. $\mathbf{H} \parallel [111]$.

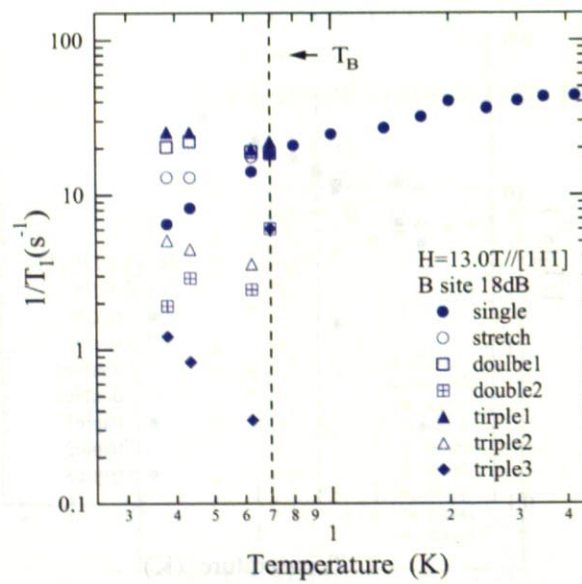


図 5.40: B サイトにおける緩和率の温度依存性. $\mathbf{H} \parallel [111]$.

緩和率を測定した結果、両サイトとも転移温度より高温では、温度の減少に対して減少傾向にあることが分かった。一方、転移温度以下では、複数の緩和率を観測した。さらに緩和率の小さな成分は、緩和率の大きな成分に比べ温度の減少に対して減少傾向が強いことが分かった。また、転移温度以下では両サイトとも高周波磁場 H_1 が強いほど緩和率が小さくなり、緩和率が高周波磁場に依存することが明らかとなった。次に $H=8.0\text{T}$ で測定した B サイトの結果について述べる。以下にその測定結果を示す。

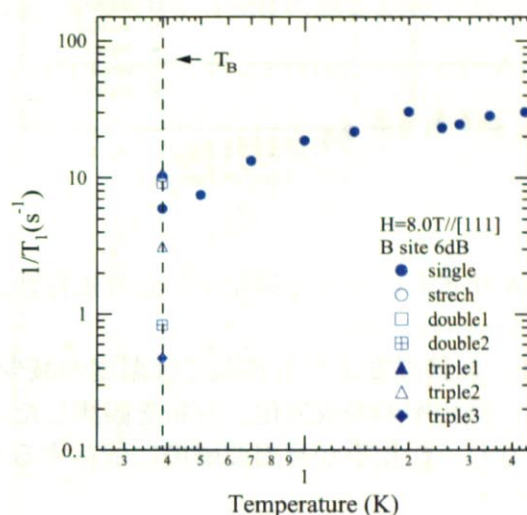


図 5.41: A サイトにおける緩和率の温度依存性. $H||[111]$.

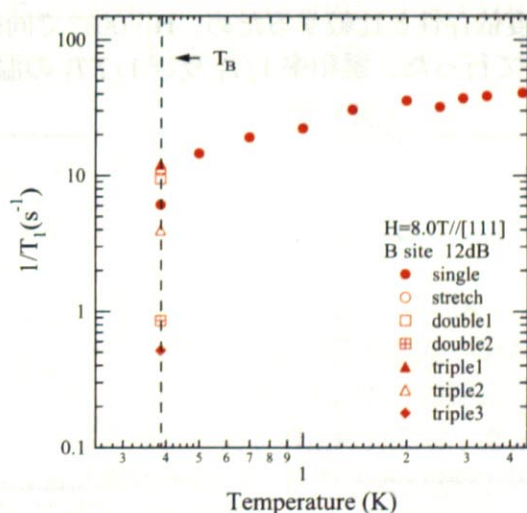


図 5.42: A サイトにおける緩和率の温度依存性. $H||[111]$.

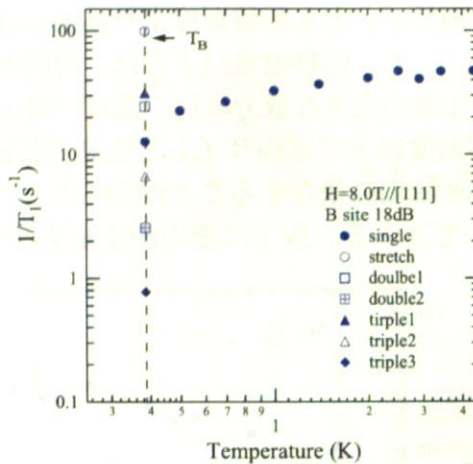


図 5.43: A サイトにおける緩和率の温度依存性. $\mathbf{H}||[111]$.

$H=13\text{T}$ での結果と同様、転移温度よりも高温では温度の減少に伴い減少する傾向が見られ、転移温度以下では、緩和率の多成分化、分布を観測した。また、高周波磁場 H_1 が強いほど緩和率が小さくなり、緩和率が高周波磁場に依存することが明らかとなった。

スピン-格子緩和率 $1/T_1$: $\mathbf{H}||[001]$

磁化率やスピン-格子緩和率より、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ は強い異方性を示すことが報告されている。また、前述したように低温・高磁場相は、 $\mathbf{H}||[111]$ の場合のみ観測される。そこで、 $\mathbf{H}||[111]$ での緩和率の温度依存性と比較するため、 $\mathbf{H}||[001]$ で同様の測定を行った。また、測定は主軸の P サイトにて行った。緩和率 $1/T_1$ 及び $1/TT_1$ の温度依存性を以下に示す。

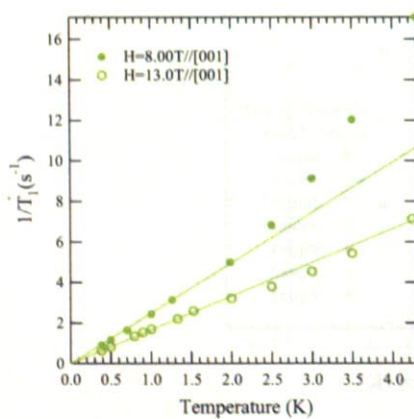


図 5.44: B サイトにおける緩和率の温度依存性. $\mathbf{H}||[001]$.

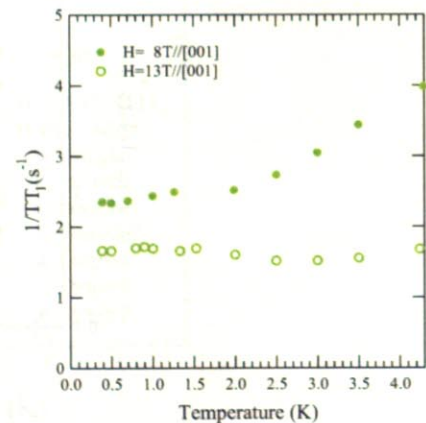


図 5.45: B サイトにおける $1/TT_1$ の温度依存性. $\mathbf{H}||[001]$.

$\mathbf{H}||[001]$ では、緩和率の高周波 H_1 依存性は観測されなかった。さらに、低温における緩和率の多成分化、または分布は見られず、コリンガ的な温度依存性、すなわちフェルミ液体的な温度依存性が観測された。これより、 $\mathbf{H}||[001]$ の場合、4f 電子は重い電子状態にあると考えられる。また、この磁場方向では、 $1.5\text{K} < T < 4.2\text{K}$ にてフェルミ液体的な温度依存性を示すことが Kikuchi 等により報告されている [27]。そこで、本研究の測定結果と Kikuchi 等により報告されている測定結果との比較を試みた。ここで、図 5.46 中の $\mathbf{H}||[111]$ における測定値は、A サイト、12dB の測定結果である。

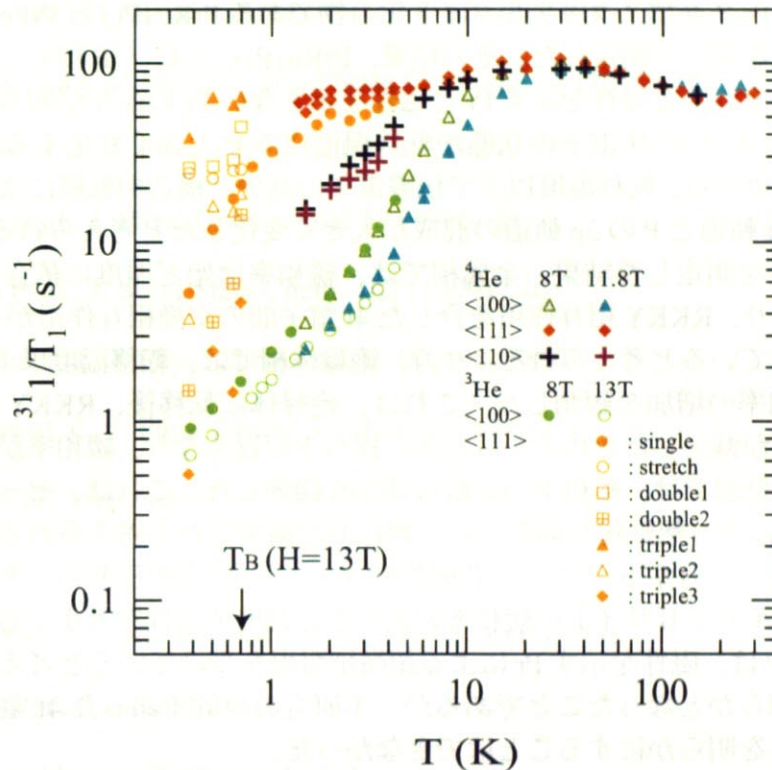


図 5.46: $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ における緩和率の磁場・温度依存性.

測定結果を比較したところ、 $\mathbf{H}||[001]$ では $1.5\text{K} < T < 4.2\text{K}$ において 8T での測定結果が報告されたものとほぼ一致し、報告された測定結果を低温へ外挿すると本研究の測定結果に一致することが分かった。また、報告された 11.8T での結果と 13T で測定した本研究の結果においても同様なことが言える。一方、 $\mathbf{H}||[111]$ では、転移温度以下においてフィッティングより得られた多成分の緩和率の内、最も大きな緩和率は、4.2K における値とほぼ等しくなっている。また、最も小さな緩和率は、温度の減少に伴い $\mathbf{H}||[001]$ の値に漸近していくことが分かった。以上から、転移温度以下で超微細磁場の動的な成分が複数存在することが明らかとなり、転移温度以下での超周期構造を示唆する結果となった。しかし、どのような超周期構造なのかは明らかにすることはできなかった。

第6章 まとめ

本論文では、Pr系充填スクッテルダイト化合物である $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ と $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の電子状態を核磁気共鳴法を用いて測定した。その結果、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ では、 ^{31}P 核のシフトの温度依存性から、転移温度以下で磁性を示す Pr と磁性を示さない Pr の存在が明らかとなった。また、 $K-\chi$ プロットより 4f 電子の状態が転移温度以下で大きく変化することが明らかとなった。この結果から、転移温度以下で伝導電子の減少と構造相転移による結晶場の変化により、Pr の 4f 軌道と P の 3p 軌道の混成が大きく変化したと考えられる。 ^{31}P 核の緩和率の温度依存性を測定した結果、金属相では、緩和率は殆ど温度に依存しないことが分かった。これより、RKKY 相互作用を介した 4f 電子間の交換相互作用が 4f 電子のダイナミクスを決定していると考えられる。一方、絶縁体相では、転移温度以下で A サイト、B サイト共に緩和率の増加を観測した。これは、絶縁体に転移後、RKKY 相互作用を介した交換相互作用が減少したためモーメントの揺らぎが遅くなり、緩和率が増加したと考えられる。さらに低温では、緩和率の急激な減少を観測した。これは、ゼーマン効果により生じたギャップにより熱励起が抑えられ、緩和率が減少したと考えられる。また、A サイト（磁性サイト）の方が B サイト（非磁性サイト）に比べ揺らぎが大きいということが分かった。A サイトと B サイトの緩和率の大きさと温度依存性を考慮すると、磁性を示さない Pr 近傍の P は、磁性を示す Pr による超微細磁場を受けていると考えられる。以上が本研究により明らかとなったことであるが、本研究の目的であった 4f 電子の金属-絶縁体転移への寄与を明らかにすることはできなかった。

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ では、 ^{31}P 核のスペクトルの温度変化を測定した結果、転移温度以下で分裂や線幅の増大は観測されなかった。また、シフトの変化もほとんどなかったことから、転移点前後での超微細磁場の静的成分は殆ど変化がないと考えられる。一方、 ^{31}P 核の緩和率は、転移温度以下で複数の成分に分かれることが明らかとなった。これより、転移温度以下では複数のサイトに分かれ、超周期構造を形成していると考えられる。しかし、その詳細は明らかとはなっておらず、他の実験結果の報告が待たれる。

参考文献

- [1] W. Jeitschko and D.J. Braun, *Acta Cryst. B* 33 (1977) 3401
- [2] L.E. DeLong and G.P. Meisner, *Solid State Commun.* 53 (1985) 119
- [3] F. Grandjean et al., *J. Phys. Chem. Solids* 45 (1984) 877
- [4] I. Shirotni et al., *J. Phys. Chem. Solid* 57 (1996) 211
- [5] I. Shirotni et al., *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 146
- [6] F. Grandjean et al., *J. Phys. Chem. Solids* 45 (1984) 877
- [7] F. Grandjean et al., *J. Phys. Chem. Solids* 45 (1984) 877
- [8] C. Sekine et al., *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3218
- [9] H. Sato et al., *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15125
- [10] M.B. Maple et al., *Acta, Physica Polonica B* 32 (2001) 3291
- [11] H. Sugawara et al., unpublished
- [12] G.P. Meisner, *Physica B* 108(1981) 763
- [13] H. Sugawara et al., *J. Phys. Soc. Jpn meeting* (2002)
- [14] Y. Aoki et al., *Phys. Rev. B* 65 (2002) 064440
- [15] M.B. Maple et al., *Acta, Physica Polonica B* 32 (2001) 3291
- [16] J.Otsuki et al., *J. Phys. Soc. Jpn* 74 (2005) 200
- [17] C. Sekine et al., *Physica B* 281 (2000) 303
- [18] C.H.Lee et al., *Phys. Rev. B* 70 (2004) 153105
- [19] Harima et al., *Physica B* 312-313 (2002) 843
- [20] H. Sato et al., *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15125

- [21] H. Sugawara et al., Phys. Rev. B 66 (2002) 134411
- [22] Y. Aoki et al., Phys. Rev. B 65 (2002) 064440
- [23] T. Tayama et al., J. Phys. Soc. Jpn 73 (2004) 3258.
- [24] K. Iwasa et al., Phys. Rev. B 72 (2005) 024414
- [25] A. Kiss et al., J. Phys. Soc. Jpn 74 (2005) 2530
- [26] K. Iwasa et al., J. Phys. Soc. Jpn (2005) 74
- [27] J. Kikuchi et al., PhysicaB 359 (2005) 877

謝辞

修士課程の二年間は、私にとってあつという間の出来事でした。期間は2年間でしたが濃密な時間を過ごせたと思います。大学院に進学してからの2年間、指導教官の瀧川先生には、NMRの原理から測定方法、解析方法、研究を行う上での心構えに至るまで様々なことを丁寧に指導して頂きました。また、多くの寒剤と貴重なマシンタイムを与えて頂き、納得がいくまで思う存分に研究を行うことができました。心から感謝致します。

東京都立大学理学研究課物理学専攻の佐藤先生と徳島大学総合科学部自然システム学科の菅原先生にはすばらしい試料を提供して頂きました。両先生のご協力により有意義な研究を行うことができました。感謝しております。榊原研の皆さんには、f電子系に関する事柄から実験のアドバイスの至るまで数多くの助言を頂きました。なかでも綿貫博士、佐藤さん、森江さんには磁化率の測定において丁寧に指導して頂きました。この場を借りてお礼を申し上げます。

樹神さんには、お忙しい中、実験の指導から、解析のアドバイスに至るまで様々なことを丁寧に教えて頂きました。菊地さんには、実験の指導だけではなく、研究課題である充填スクッテルダイト化合物に関していろいろと教えて頂きました。新井さんには、実験に関してだけではなく休日の寒剤の管理などをして頂きました。また、頑張っている新井さんの姿を見て何度も勇気付けられました。松原さんには、有意義な物理の議論を何度もして頂きました。松原さんとの議論を通して、数式に頼りすぎるのではなく直観的に現象をとらえることができるようになったと思います。そして、私が最も苦手とするパソコンの使い方について多くのことを教えて頂きました。同期の開道君には、実験で行き詰った時に何度も助けてもらいました。修士1年の尾形君と原君には、実験の合間の雑談に付き合ってもらったり、寒剤の管理などをしてもらいました。秘書の川井さんには、何度も手作りのお菓子を頂き、楽しく研究生活を送ることができました。助手の吉田さんには、短い間でしたが有益なアドバイスを頂きました。皆様に感謝致します。

そして、最後に修士課程への進学を許し、私を支え続けてくれた家族に感謝致します。