

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成20年度

修士論文

金属絶縁体転移を示すパイロクロア酸化物
 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁気秩序とダイナミクス

2009年1月27日提出
指導教員：瀧川 仁 教授 印

076135 永島 裕樹

目次

第1章	序論	1
1.1	強相関電子系	2
1.2	フラストレーション	4
1.3	パイロクロア酸化物	5
1.4	$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$	7
1.4.1	電気抵抗	7
1.4.2	磁化率	8
1.4.3	比熱	10
1.4.4	結晶学的パラメータ	12
1.4.5	赤外線分光	13
1.4.6	バンド計算	14
1.4.7	μSR	15
1.5	研究目的	16
第2章	NMR	17
2.1	共鳴原理	17
2.2	超微細相互作用	19
2.2.1	磁氣的相互作用	19
2.2.2	電気四重極相互作用	22
2.3	核磁気緩和	24
2.3.1	スピン-格子緩和	24
2.3.2	スピン-スピン緩和	26
2.4	測定手法	27
2.4.1	スピンエコー法	27
2.4.2	FT NMR	30
2.4.3	実験装置	32
第3章	実験	33
3.1	試料作製	33

3.2 測定	37
第4章 結果・考察	38
4.1 金属相、M-I転移近傍	38
4.1.1 ^{17}O -NMR スペクトルとナイトシフト	38
4.1.2 ^{113}Cd -NMR スペクトルとナイトシフト	47
4.2 磁気ダイナミクス	50
4.2.1 O' サイトの $1/T_1$	50
4.2.2 Cd サイトの $1/T_1$	52
4.2.3 拡張コリン八則の $K(\alpha_q)$	52
4.3 絶縁体相のスペクトル	54
4.3.1 ^{17}O -NMR スペクトル	54
4.3.2 ^{113}Cd -NMR スペクトル	60
4.3.3 磁気秩序によるゼロ磁場共鳴スペクトル	61
第5章 結論	73
付録A 粉末パターンの解析	76
A.1 O サイト	76
A.2 Cd サイト	81
参考文献	84
謝辞	85

第1章 序論

Mo,Ru,Re,Os,Irのような2、3周期(4d/5d)遷移金属を含む酸化物は、興味深い現象を研究する最適な舞台である。電氣的な側面から、これらの4d/5d物質群は、Cuとほぼ同じ室温伝導をもつ ReO_3 のような優れた金属から、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ のようなモット・ハバード絶縁体まで及んでいる。磁氣的な側面においては、局在モーメント反強磁性体 $[\text{Sr}_2\text{YRuO}_6]$ 、弱強磁性 $[\text{Sr}_2\text{IrO}_4]$ 、スピングラス $[\text{Co}_2\text{RuO}_4]$ 、遍歴強磁性体 $[\text{SrRuO}_3]$ まで幅広い振る舞いを示している。また、 Sr_2RuO_4 でのP波超伝導体、 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ での反強磁性と超伝導の共存のような目新しい現象は4d/5d物質群で発見されている。

4d/5d物質群の特徴的な性質は3d電子よりは局在しておらず、化学結合において大きな役割を演じている4d/5d電子の性質から生じる。4d/5dイオンに配位している O^{2-} アニオンの混成が大きいために、4d/5dイオンは3dイオンの典型である高スピン状態よりもむしろ低スピン状態(大きな結晶場)であることがわかっている。また、4d/5d波動関数の大きな広がり原子内クーロン斥力がより小さいことを意味している。それゆえ、4d/5d物質群は一般的に3d物質群よりも弱相関である。電子相関の理論的な取り扱いにおいて、相関度の強さは比率 t/U によって与えられる。ここで U は原子内クーロン斥力、そして t は電子の移動積分である。典型的に、3d酸化物に対しては $t/U \ll 1$ で、これらの物質群は一般的に強相関であると思われる。一方、単純な金属に対して、 $t/U \gg 1$ で、弱相関である。しかしながら、4d/5d酸化物は $t/U \approx 1$ をもつ中間の状態を与える。この中間領域は実験と理論の両面において、その物性はまだ明らかとなっていないことが多く、現在活発に研究が行なわれている。

本研究の $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は5d酸化物である。その伝導と磁性を担う t_{2g} 軌道がちょうどhalf-filledになっており、 $t/U \approx 1$ の状態に位置していると考えられている。また、その結晶構造は幾何学的フラストレーションを有するパイロクロア構造である。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ を研究することにより、磁気フラストレートしたパイロクロア格子における金属絶縁体転移とその磁気秩序の機構を明らかにすることが期待される。

1.1 強相関電子系

物質の磁気発生と電気伝導性の発現を基礎づける重要な模型としてハバード模型がある。これは電子が結晶の中を渡り歩いてバンドを形成する為の移動積分 t_{ij} と、同じ原子の同一軌道上に正負のスピンの持つ電子が2個入る場合のクーロン反発エネルギー U が主役を演じる模型である。遷移金属酸化物では、原子の中に複数の軌道があり、異なった軌道を占有する電子スピン間の交換エネルギーや非磁性原子を考慮する必要があるが、ここでは原子単一軌道（非縮退）のみを持つものとしてハミルトニアンを取り上げる。

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} U a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} a_{i,-\sigma}^\dagger a_{i,-\sigma} \quad (1.1)$$

ここで、 σ は \uparrow および \downarrow スピンを表し、 i, j は格子点、 $a_{i,\sigma}^\dagger (a_{i,\sigma})$ は i 原子上にスピン σ の電子を生成（消滅）させる演算子である。この演算子の交換関係は同じ状態に2個のスピン平行の電子を作ることはできないというパウリ排他律を含んでいる。ハバード模型において結晶形と格子点数 N と全電子数 N_e が与えられるとき、この模型に含まれる主要なパラメータは $n = N_e/N$ ($0 \leq n \leq 2$) と t/U 値の2つのみである。ここでは $n \simeq 1$ (half filled) の場合に限って、このハミルトニアンのもたらす性質をまとめる。

以下の話の説明のために t/U 値を変化させたとき、この電子系のエネルギーがどのように変わるかを模式的に図 1.1 に示す。

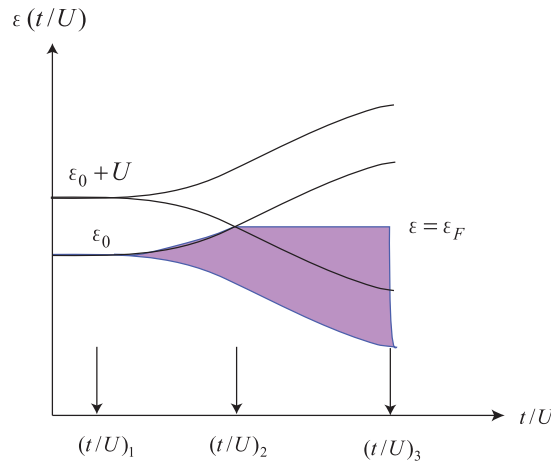


図 1.1: t/U とバンド形成 $\varepsilon(t/U)$ の模式図

(1) $t = 0$ から $t/U \ll 1$ の場合

この場合は電子は移動できないので絶縁体になり、各格子点では図 1.2 に示すように隣接原子間で反対向きのスピンを持つ反平行配列となることが考えられる。それはすぐ後に述べるように基底状態 ε_0 から励起状態 $\varepsilon_0 + U$ を通して隣の原子との間に反強磁性相互作用が働くためである。なおここで注意することは、この図は模式的に1次元格子上でスピン配列を表しているが、実際は

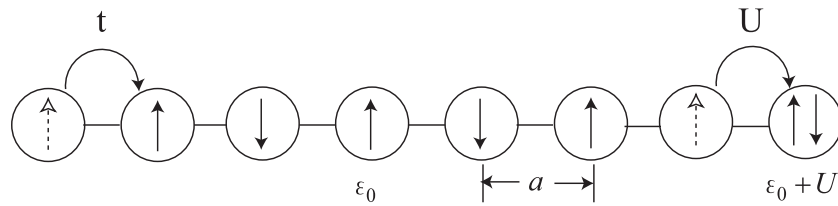


図 1.2: 一次元格子とスピン配列 ($n = 1$) $U \gg t$

1次元配列は安定ではない。そのため、3次元格子の中の一部とする。

(2) $t/U \gg 1$ から $t/U \leq 1$ へ

t が導入されると、 $t = 0$ の状態から 1 個の電子が隣に移り、再びもとに戻る機構が考えられる。この機構では隣り合うスピンが平行であるときはパウリの原理により移動が禁じられるが、反平行のときには移動が許される。従って、スピンが反平行の方が 2 次摂動のプロセスにより $2t^2/U$ 程度エネルギーが下がる。このとき、反強磁性的なハイゼンベルグ模型が用いられ、そのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = J \sum_{i,j} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad J = \frac{4t^2}{U} \quad (1.2)$$

であり、反平行である方が J だけエネルギーが低い。

t/U 値の増加によりある $(t/U)_1$ で ε_0 と $\varepsilon_0 + U$ の準位はエネルギーバンドを作り始める。しかし、このバンドは $n \simeq 1$ のもとにギャップをもつ絶縁体状態を保つ。このようなクーロン斥力に起因する絶縁体を Mott 絶縁体という。 $(t/U)_2$ に到って両バンドは交差してフェルミ準位 ε_F をもって金属状態に移行する。 $(t/U)_2$ 状態への移行はいわゆる金属絶縁体 (M-I) 転移として電気抵抗が激変するとともに、磁化率の温度変化はこの点を境にしてキュリーワイス型からパウリ型へなだらかに変わる。

(3) $t/U \approx 1$ から $t/U \gg 1$ へ

$(t/U)_2$ を超えるとフェルミ面 ε_F が発生する。その電子状態はブリュリアンゾーンの中でなおギャップを残し、いわゆる遍歴電子反強磁性状態へ移行する。この状態ではフェルミ面のネスティングが良い場合に、 $\chi(\mathbf{q})$ の最大値を与える $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ の波数ベクトルをもつ SDW (スピン密度波) が安定化され、エネルギーギャップが生じて絶縁体となる。このような磁気秩序にともなう新たな周期性 (単純な反強磁性的なときは格子の 2 倍周期) の発生によってバンドギャップが生じて絶縁体化する M-I 転移を Slater 転移という。

さらに、 (t/U) が増加して $(t/U)_3$ に到達すると、反強磁性ギャップは消失して通常の金属状態のパウリ常磁性へ移行する。厳密には $t > U \neq 0$ ではフェルミ液体状態への移行が生じる。 $U = 0$ の場合は単純な金属の自由電子模型である。

1.2 フラストレーション

強相関電子系の中でパイロクロア型磁性化合物は、スピンや電荷のフラストレーションが大きいことで注目を集めている。正四面体の頂点共有ネットワークによって成り立っているパイロクロア格子上(図 1.3)に最隣接スピン間相互作用が反強磁性的である局在スピンを考えると、幾何学的格子の効果によりスピンは一意的な安定状態になることができない。このスピン間相互作用の拮抗は磁気フラストレーションと呼ばれる。これにより、低温でも磁気秩序が発達せず、大きな縮退度を持つ基底状態に起因した異常な磁性が観測されている。

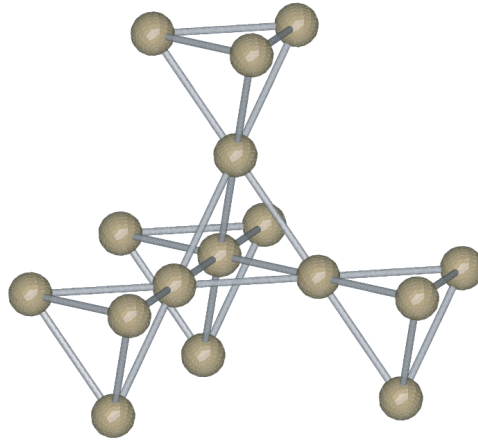


図 1.3: パイロクロア格子

遍歴電子系の場合にも幾何学的格子により生じるフラストレーションが興味深い物性を引き起こすことがある。パイロクロア格子を持つスピネル酸化物の LiV_2O_4 は遷移金属酸化物では初めて伝導電子の有効質量が重くなる重い電子系的な挙動を示した物質である。これはパイロクロア格子の磁気フラストレーションにより電荷整列が抑制され、低温まで金属状態が安定するためであると考えられている。元来、局在電子系において盛んに研究が行なわれてきたパイロクロア格子系であるが、このように遍歴電子系においてもフラストレーション効果が重要であるといえる。しかし、研究例が少なく理解が進んでいなかったが、近年、金属絶縁体転移を示すパイロクロア酸化物やスピネル酸化物が相次いで発見され、新たな展開が見られている。たとえば、混合原子化スピネル酸化物 LiRh_2O_4 は高温立方晶から 230K において大きく格子が伸びた金属的な正方晶に転移した後に、170K において絶縁体斜方晶に転移するという 2 段相転移を示す。また、 $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は 107K で M-I 転移を示すが、転移は不連続で結晶構造の対称性低下を伴う。特に興味深いのは $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) の系である。この系は M-I 転移が 2 次転移であり、大きな構造変化がない。その M-I 転移が生じる原因は電子相関にありそうである。この点に関して本研究の $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ と類似しており、電子相関が原因とされる M-I 転移とパイロクロア格子上のフラストレーションとの関係は興味深い。

1.3 パイロクロア酸化物

パイロクロア酸化物は強相関電子系の代表的な遷移金属酸化物であり、古くから構造やその物性に興味を持たれてきた。現在、パイロクロア酸化物には $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ が属する α 型と近年新たに発見された β 型がある。ここでは α 型に限って説明する。

α 型パイロクロア酸化物の一般式は、2つの非等価なアニオン位置を含んでいるので、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ で示される。ここで A は大きな陽イオン、B は小さな遷移金属イオン、O および O' は酸素である。パイロクロア構造を図 1.4 に示す。図 1.4 中の緑丸は A カチオンで、黒丸は酸素 O'、八面体は B カチオンに 6 個の酸素 O が配位してできた BO_6 八面体である。A, B, O, O' 原子はそれぞれ $16d(1/2, 1/2, 1/2)$ $16c(0, 0, 0)$ $48f(x, 1/8, 1/8)$ $8b(3/8, 3/8, 3/8)$ サイトを占有する。原子配置のうち $48f$ サイトの酸素の x のみが増加する値である。この x の値が 0.3125 のとき BO_6 八面体となる。しかし、実際には x は 0.32~0.33 程度でありは八面体は 111 方向に歪んでいる。パイロクロア酸化物の結晶系は立方晶（空間群は $\text{Fd}\bar{3}m$ ）であり、単位格子あたり 8 公式（88 原子）含み、ダイヤモンドと同じく最も高い対称性を有する結晶の 1 つである。

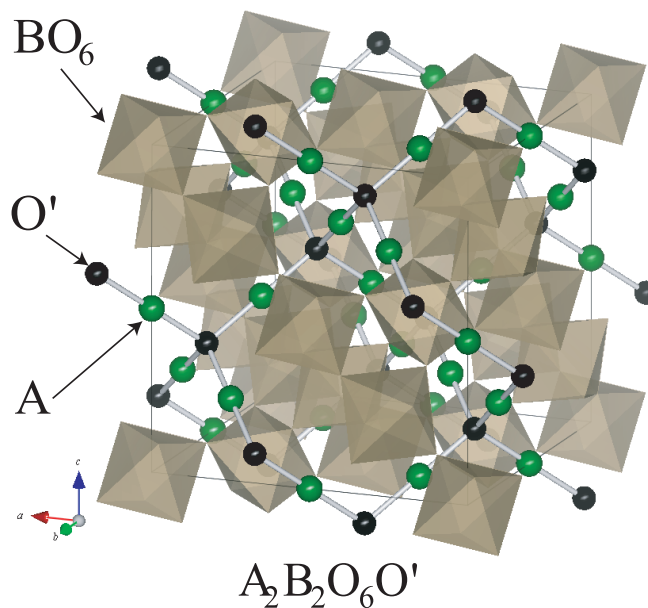


図 1.4: α 型パイロクロア構造

現在までに多くの α 型パイロクロア酸化物が発見されている。A と B の電荷の組み合わせは $\text{A}^{3+}\text{B}^{4+}$ または $\text{A}^{2+}\text{B}^{5+}$ が一般的である。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ では A カチオンが Cd^{2+} 、B カチオンに Os^{5+} である。 $\text{A}^{3+}\text{B}^{4+}$ 型のパイロクロア酸化物と比較して、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{5+}$ 型のパイロクロア酸化物の数が少ない。これは A^{2+} 、 B^{5+} の組み合わせが安定になるものが少ないからである。

パイロクロア酸化物は複雑な構造をしているが、2つの 3 次元的なネットワークから構成されると考えると理解しやすい。1 つ目のネットワークは BO_6 八面体のネットワークであり、図 1.3 から、 BO_6 八面体が頂点を共有してネットワークを形成していることがわかる。もう 1 つのネット

ワークはAカチオンとO'から構成されている。この2つのネットワークが、お互いに入り組んでパイロクロア構造を形成している。ここで、パイロクロア構造からA原子のみ、B原子のみを取り出し、それらを繋ぎ合わせると、正四面体が頂点で繋がったパイロクロア格子が現れる。

また、パイロクロア酸化物を含む、遷移金属酸化物では BO_6 八面体が電気伝導や磁性に関与していて、Bカチオンを変えることで物性が劇的に変化する。Bカチオンは周りの酸素Oにより結晶場の影響を受け、 d 軌道の5重縮退が解け、2重縮退の e_g 軌道と3重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する。パイロクロア酸化物は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ という組成から必然的に遷移金属Bが高価数となり、 d 電子は少なく、 t_{2g} 軌道が重要となってくる。 t_{2g} 電子は e_g 電子と比べて周りの格子との結合が弱く、3重縮退が残るため軌道の自由度が存在する。

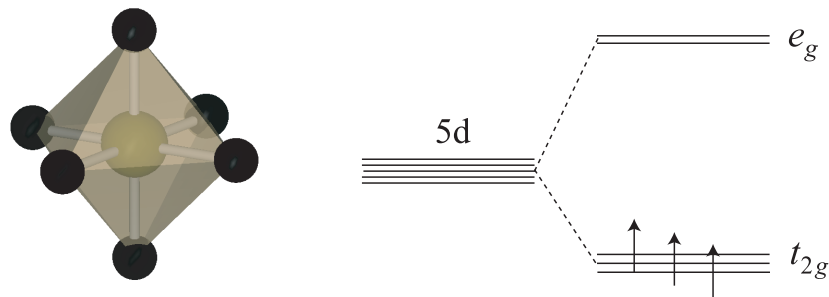


図 1.5: $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の OsO_6 八面体と結晶場分裂

パイロクロア酸化物はBサイトが $3d$ 遷移金属である場合、絶縁体となるものが多い。これは電子間の大きい相関により、 d 電子が局在し易い。また、B-O-B結合角が $110^\circ \sim 140^\circ$ 程度で 180° からずれる。そのため、軌道の広がりが小さくなることにより、電子の移動積分 t が小さくなるからである。一方、 $4d$ 遷移金属パイロクロアは $3d$ に比べて軌道の広がりが大きく、さらに軌道の広がった $5d$ 遷移金属パイロクロア酸化物は金属的挙動を示す。

$\text{Cd}_2\text{M}_2\text{O}_7$ である化合物はいくつか知られている。ここで、 $\text{M}^{5+} = \text{Nb, Ta, Re, Ru, Os}$ である。絶縁体的に振る舞うものは $\text{Nb}^{5+} (4d^0)$ と $\text{Ta}^{5+} (5d^0)$ であることがわかっている。従って、 t_{2g} 軌道に $5d$ 電子をもっていないものが絶縁体となると予想できる。一方、金属的な振る舞いは M^{5+} が $\text{Re}^{5+} (5d^2)$ と $\text{Ru}^{5+} (4d^3)$ の場合に観測される。ここで、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ はBサイトが $5d$ 遷移金属のOsであるが、M-I転移を起こすので例外とされる。このとき、 Os^{5+} であり、 $5d$ 電子を3個持つため、 t_{2g} 軌道がちょうどhalf-filled (図 1.5)である。また、 $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は Os^{5+} であるが、Hgの $6s$ バンドがフェルミ面にかかっているため低温まで金属である。

一方、Bサイトに $5d$ 遷移金属のReがある $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ はパイロクロア酸化物として初めての超伝導体($T_C=1\text{K}$)である。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は Re^{5+} で $5d$ 電子を2個有している。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ と $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の物性の違いは d 電子数が鍵となっている。

1.4 Cd₂Os₂O₇

Cd₂Os₂O₇ は 1974 年に Sleight によって最初の合成と物性が報告された比較的古いパイロクロア酸化物である。Cd₂Os₂O₇ は B サイトが Os⁵⁺(5d³) の状態で、5d の t_{2g} 軌道が half-filled の電子構造を持つ。これまでの研究で理想的なパイロクロア型の結晶構造を持っていること、T_{MI}=226K で構造変化を伴わない M-I 転移を起こすことが知られていた。これまでの無機化合物で報告のある M-I 転移はほとんど構造変化を伴っており、その起源が構造的なものか電子相関によるものかをはっきり論じることができなかった。従って、Cd₂Os₂O₇ における M-I 転移は純粋な電子相関によるものとして注目され、その機構についてこれまでフェルミ面のネスティングによる Slater 転移が提案されている。近年、様々な物性測定が行なわれ、その興味深い性質が明らかになってきた。

1.4.1 電気抵抗

図 1.4.1 に Sleight により報告された電気抵抗を示す。226K において抵抗の急激な増大し、M-I 転移を示している。226K から 5K まで冷やしたとき、抵抗は 10³ 程度増加する。一方、226K から 900K まで、抵抗は小さな温度依存性を示している。これを Mundrus は以下のように考察している。高温でのキャリアの強い散乱の原因はクーロン斥力であると考えられ、t_{2g} 軌道内の交換相互作用を伴う。フント則はとなりの t_{2g} 軌道内で平行スピン状態を好むが、half-filled の t_{2g} 軌道に対して、次に入る電子は反平行スピンで入らなければならない。従って、系はより楽に電子が移動できる運動エネルギーを得るために反強磁性状態を示す傾向がある。一方、少なくとも局在モーメントに対しては、パイロクロア格子による幾何学的フラストレーションの影響がある。従って、強い散乱原因のひとつにパイロクロア格子特有のフラストレーションの状態があげられる [2]。

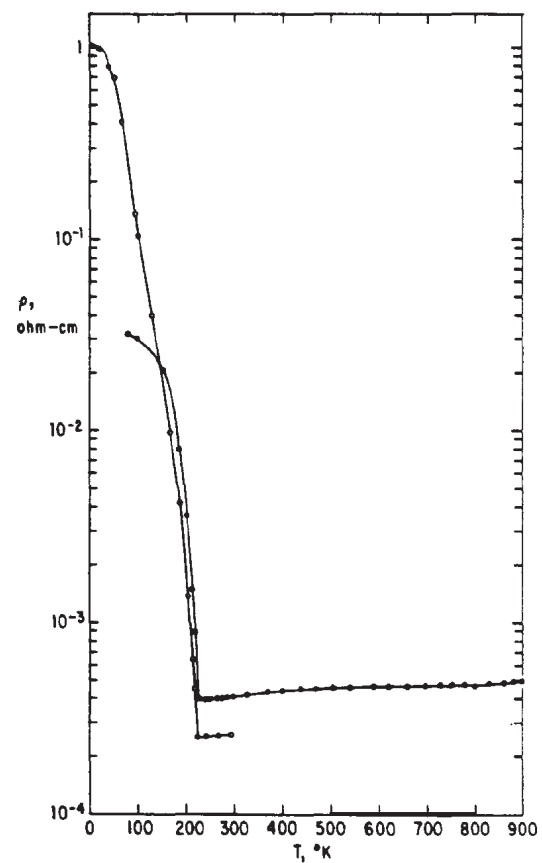


図 1.6: Sleight により報告された電気抵抗 [1]

絶縁体ならば抵抗は $\rho(T) = \rho_{T_{MI}} \exp(\Delta/T)$ に従う。このとき、Slater 転移が生じているならば活性化エネルギー Δ が BCS ギャップと同じように振舞うことが期待される。図 1.7 は $\Delta = T \ln(\rho(T)/\rho(T_{MI}))$ を使って実験データから計算した活性化エネルギー Δ の温度依存性である [1]。ここで、 ρ_0 は MI 転移温度以上の抵抗である。図 1.7 には、比較として BCS ギャップ関数がプロットしてある。図

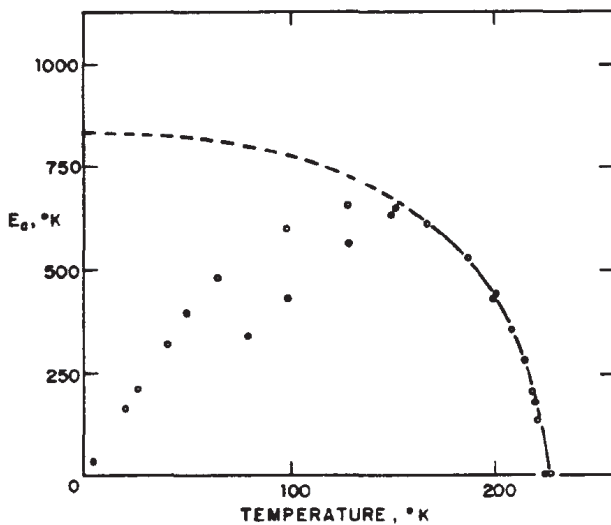


図 1.7: 活性化エネルギーの温度依存性 [1]

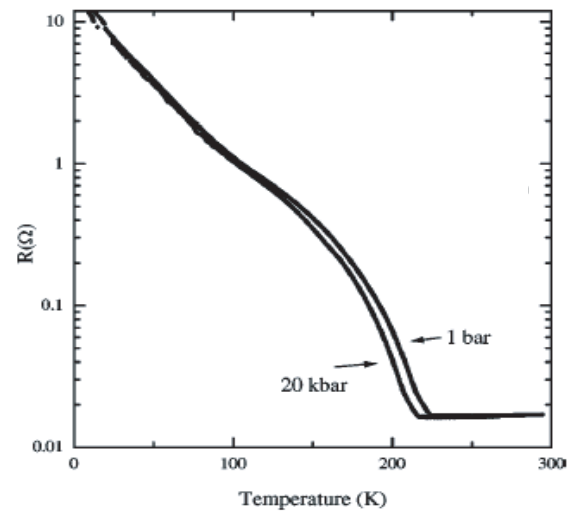


図 1.8: 1kbar と 20kbar の圧力中における抵抗の温度依存性 [2]

1.7 から明らかなように、実験データから計算した活性化エネルギー Δ は $T_{MI}=226\text{K}$ から 150K までは BCS ギャップ関数に一致しているが、150K 以下では大きくはずれている。この理由はよくわからないが、不純物などの影響があるのかもしれない。

図 1.8 に 1kbar と 20kbar での抵抗の温度依存性を示す [2]。1kbar と 20kbar での抵抗は約 150K と M-I 転移領域の間を除いて、ほぼ重なり、M-I 転移は約 -0.4K/kbar の割合で低温へ移る。これは V_2O_3 でのモット転移の圧力誘起シフトよりも 20 倍小さい。また、室温抵抗の温度依存性の違いも小さい。この特徴は格子と電子との結合が弱く、硬い格子を示唆する。 V_2O_3 の場合、M-I 転移の強い圧力依存は転移での約 1% の体積変化が原因である。一方、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ では、単位胞体積での熱膨張を超えた変化は M-I 転移温度で検出されていない。このことから、圧力依存性が弱いことは自然である。

1.4.2 磁化率

図 1.9 に本実験で作製した $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の粉末試料の磁化率と Sleight [1] (黒丸) によって測定された磁化率を示す。本実験のデータは試料をゼロ磁場中で低温に冷却した後、磁場を印加して温度を上昇させつつ測定した ZFC (Zero-field-cooled: 青四角) と、磁場を印加しつつ冷却しながら測定した FC (Field-cooled: 紫三角) において得られた。これを見ると、Sleight のデータと定性的によく一致しており、M-I 転移温度においてピークをとる。定量的には本実験で測定した磁化率は Sleight の磁化率よりも約 $0.5 \times 10^{-4} \text{emu/mol(Os)}$ だけ大きくなった。

ここで、本実験で ZFC 測定した金属相の磁化率と Sleight 金属相の磁化率を Curie-Weiss 則 $\chi(T) = \frac{C}{T+\theta} + \chi_0$ を使ってフィッティングした。すると以下のような値が得られた。

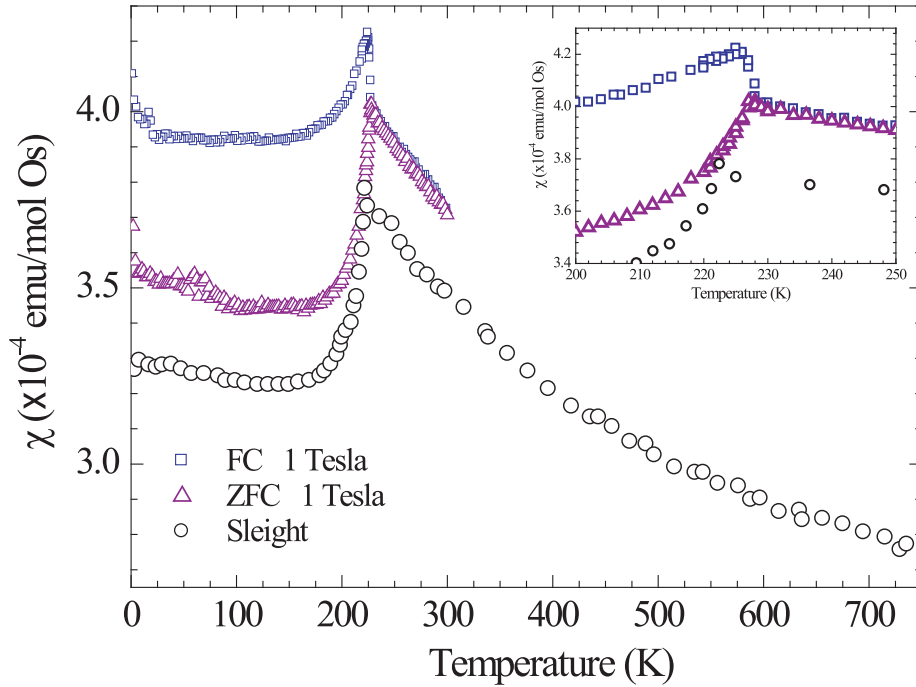


図 1.9: 実験で作製した Cd₂Os₂O₇ と Sleight の文献 [1] による磁化率。内図は転移近傍の拡大。

$$\chi(T) = \frac{0.082}{T + 189.30} + 0.0002 \quad \text{本研究による ZFC 測定} \quad (1.3)$$

$$\chi(T) = \frac{0.068}{T + 163.83} + 0.0002 \quad \text{Sleight の磁化率} \quad (1.4)$$

そして有効ボーア磁子数、Weiss-constant θ を見積もったところ、表 1.1 という結果となった。

表 1.1: 有効ボーア磁子数と Weiss-constant θ

	P_{eff}	θ
ZFC	0.808	-728K
Sleight	0.737	-1259K

有効ボーア磁子数は 1 ~ 2 の場合には磁気モーメントが局所的な振る舞いを示し、1 よりも小さい場合には遍歴的な振る舞いとなる。磁化率から求めた有効ボーア磁子数が 0.7 ~ 0.8 であることから、磁気モーメントは局所的な振る舞いはしていないと考えられる。一方で、Weiss-constant θ は Sleight と本実験の粉末試料とで大きく違いが見られた。その理由は $1/\chi$ において高温まで線形フィットすると、途中で傾きが変わり、どの温度までフィットするかで値が変わってくるからである。いずれにせよ、Curie-Weiss 則でフィットすると温度に依存しない磁化率 χ_0 が 2.0×10^{-4} emu/molOs と非常に大きくなったことから、金属相の磁化率は Curie-Weiss 則と考えるよりも、たとえば温度変化する交換増強 Pauli 常磁性と考える方が良さそうである。

磁化率はM-I転移温度より低温側で、反強磁性秩序を示唆する振る舞いを見せるが、その際FC測定とZFC測定に差が見られた。FC測定ではM-I転移温度において、弱強磁性的な振る舞いが観測されており、226Kの磁気異常は弱強磁性を伴っている。図1.4.2はFC測定において100 Oe~60kOeの間で外部磁場を変化させて得られた磁化の温度依存性である[2]。これから弱強磁性は外部磁場が小さいほど顕著に現れていることがわかる。

しかし、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ が単純な反強磁性体であるとは考えにくい。まず第1に、磁気秩序するOs化合物は多く存在し、一般的な4d/5d物質では秩序化温度が低い傾向がある。第2に、パイロクロア格子は幾何学的フラストレーションの効果が考えられる。このことから、226Kのネール温度は驚くべき高さであり、これに対する説明が必要である。

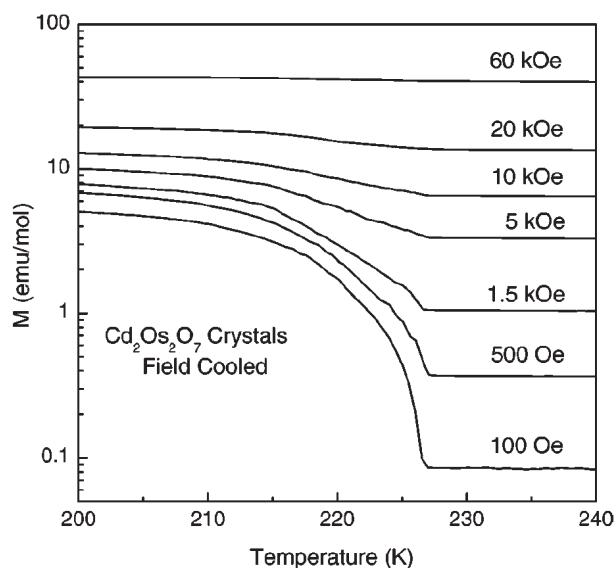


図 1.10: FC 測定による様々な外部磁場下での磁化の温度依存性 [2]

1.4.3 比熱

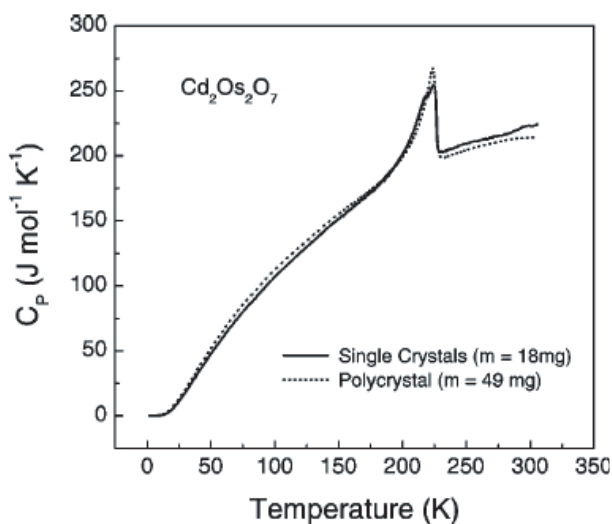


図 1.11: 単結晶と粉末試料での比熱 [2]

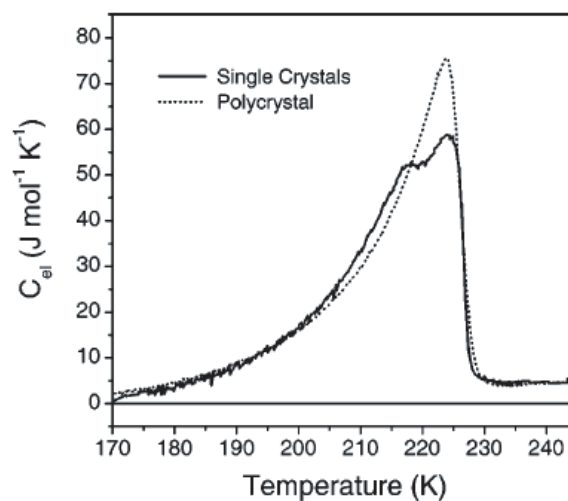


図 1.12: 電子比熱 [2]

図 1.11 に 2 ~ 300K の単結晶と粉末試料の比熱の温度依存性 [2]、図 1.12 に図 1.11 から得られた電子比熱 [2] を示す。図 1.11、図 1.12 から、M-I 転移温度において、明確な 2 次転移によると思われる λ 型の比熱の異常がある。また、ヒステリシス、潜熱がなく、0.05 % 以下と体積変化は小さい。これらにより、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の M-I 転移が連続的 (2 次転移) であるといえる。

以下は Mundrus による考察である [2]。低温の近似式 $C_p = \gamma T + \beta T^3$ を用いて 1.9K と 3.5K の間の電子比熱係数 γ 、デバイ温度 Θ_D を見積もった。結果を表 1.2 に示す。

表 1.2: 単結晶と粉末試料における低温での電子比熱係数とデバイ温度

	γ	Θ_D
SC	1.08 mJ/molK ²	463K
PC	1.4 mJ/molK ²	354K

これらの γ の値は Cd₂Re₂O₇ ($\gamma=25\text{mJ/molK}^2$) や Cd₂Ru₂O₇ ($\gamma=12\text{mJ/molK}^2$) のようなパイロクロアと比較してとても小さい。

電子比熱から $T \rightarrow 0$ として電子のエントロピーを見積もることができる。まず、局在 d 電子系は磁性イオン 1 つ当たり $K_B \ln N$ オーダーのエントロピーがある。ここで、 N はフント則と結晶場相互作用に支配された d 電子の基底状態の縮退度である。一方、遍歴電子系において、比熱は $C = \gamma T$ によって与えられる。そして、図 1.12 から 170~230K までの C_{el}/T を積分する事によって、M-I 転移に関係したエントロピーを見積もることができる。

M-I 転移温度直上での γ の仮定値に応じて、図 1.12 から単結晶(SC)、粉末試料(PC)のエントロピーは以下の表 1.3 のようになる。局在した Os⁵⁺($5d^3$) イオンはスピンの $3/2$ であり、磁気転移

表 1.3: γ の仮定値により見積もった M-I 転移におけるエントロピー

	$S_{MI}(\gamma=0\text{mJ/molK}^2)$	$S_{MI}(\gamma=20\text{mJ/molK}^2)$	$S_{MI}(\gamma=30\text{mJ/molK}^2)$
SC	5.4 J/molK	6.2 J/molK	6.6 J/molK
PC	5.6 J/molK	6.5 J/molK	6.8 J/molK

では $S = 2R \ln 4 = 23.0\text{J/molK}$ が期待される。これは明らかに観測値よりも高い。従って、M-I 転移が $5d$ 局在モーメントの秩序化を含まないことが示唆される。たとえ、スピン軌道相互作用がイオンに有効的なスピン $1/2$ を作ろうとして、 t_{2g} 軌道の縮退を解いたとしても、まだエントロピーは $S = 2R \ln 2 = 11.5\text{J/molK}$ で観測値よりも高い。一方、M-I 転移のエントロピーは単純な遍歴電子系のエントロピーと同じであるとすると理解できる。 γ の仮定値による 230K における遍歴電子系のエントロピーは表 1.4 のようになる。

表 1.4: γ の仮定値による 230K でのエントロピー

	$\gamma=20\text{mJ/molK}^2$	$\gamma=30\text{mJ/molK}^2$
$S(230\text{K})$	4.6 J/molK	6.9 J/molK

これらの値は観測値により近く、Cd₂Os₂O₇ での M-I 転移に関連するエントロピーは単に遍歴電子系のエントロピーであると考えられる。

1.4.4 結晶学的パラメータ

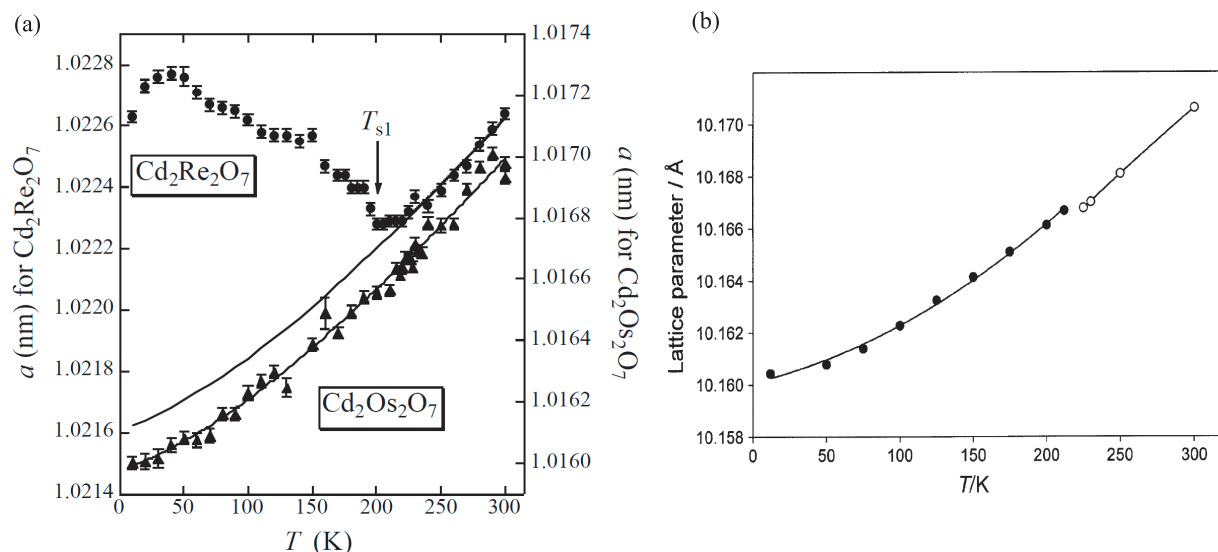


図 1.13: (a) 粉末 X 線回折による $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ における格子定数の温度依存性 [14]。参考として同じパイロクロア構造を有し、2 度の構造転移が生じる $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ を示した。(b) 粉末中性子回折による格子定数の温度依存性 [3]

図 1.13(a) に粉末 X 線回折による格子定数の温度依存性 [14]、(b) に粉末 X 線回折による格子定数の温度依存性 [3] を示す。X 線、中性子回折の結果ともに、室温の格子定数の値は Sleight[1] によって報告された 10.17\AA とほとんど一致している。格子定数は冷却するとなめらかな温度収縮を示し、ヘリウム温度あたりで 1.60\AA まで収縮する。この間に構造変化はなく、M-I 転移温度付近では粉末中性子回折においてわずかな変化が見られるが、特に異常というほどではない。やはり M-I 転移は純粋な電子相関によるものと考えられる。また、粉末中性子回折において 12K まで磁気ブラッグピークは観測されていない。

表 1.5: 粉末中性子回折による 300K での結晶学的パラメータ [3]

	$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$	$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$
格子定数 (a)	10.170\AA	
$48f(x, 1/8, 1/8)$	$x=0.320$	$0.32\sim 0.33$
$\angle\text{Os-O-Os}$	136.7°	$130^\circ \sim 135^\circ$
$\angle\text{O-Os-O}$	93.05°	$94^\circ \sim 98^\circ$
Os-O	1.934\AA	

表 1.5 に $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の粉末中性子回折による 300K での結晶学的パラメータと典型的な α 型パイロクロア酸化物の値を示す [5]。これを見ると、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の構造は八面体が歪んだ典型的な α 型パイロクロア酸化物の値であることがわかる。そして、各パラメータの温度変化は小さいが、 150K においてわずかな変化が観測されている。

1.4.5 赤外線分光

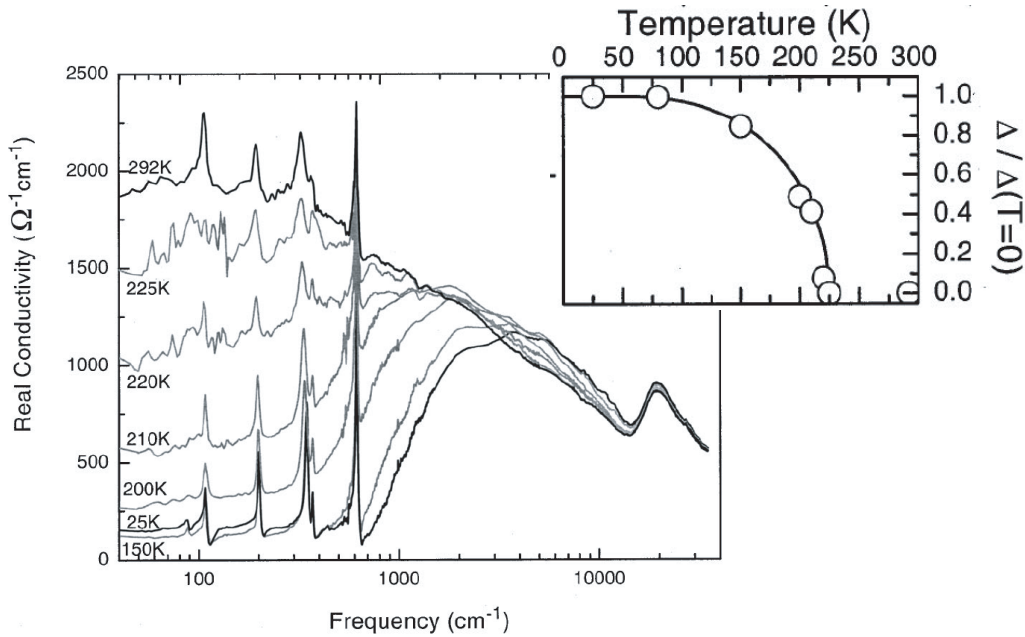


図 1.14: 赤外線分光による光学伝導度 [7]。内図は活性化エネルギーの温度依存性。

図 1.14 に各温度における赤外線分光による反射率から見積もられた光学伝導度である。これから、292K における $\omega < 1000\text{cm}^{-1}$ の低周波側では単純なドルーデモデル

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.5)$$

で説明でき、それより高周波側ではドルーデにおいて推定されるよりもいくらかゆっくり減少している。しかし、温度を下げると、 $\sigma_1(\omega)$ の劇的な減少が見られる。 $T < T_{MI}$ の $\sigma_1(\omega)$ における赤外領域では、Slater 転移に対して予測されるギャップ境界の周波数依存性

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{1/2} \quad (1.6)$$

に従っている。ギャップ境界以下の周波数領域に対する依存性は線形で、2つのフィットの交点から活性化エネルギー 2Δ が求められる。この活性化エネルギーの温度依存性が図 1.14 の内図である。これから、ギャップの開き方が Mott-Hubbard ギャップのような振る舞いではなく、BCS ギャップのような振る舞いをしている。そして活性化エネルギーの値は

$$\frac{2\Delta_{(T=0)}}{k_B T_{MI}} \simeq 5.1 \quad (1.7)$$

である。これはフォノンによる電子の散乱を考慮入れた BCS 理論で期待される値に近く、SDW を伴う系に対しても期待される。

また、全ての IR 活性化フォノンの本数に変化はない。これから対称性の変化はなく M-I 転移の原因は CDW (電荷密度波) ではないと考えられる。また、これは格子定数に異常がないという結果と一致している。従って、M-I 転移は Slater 機構である可能性が高い。

1.4.6 バンド計算

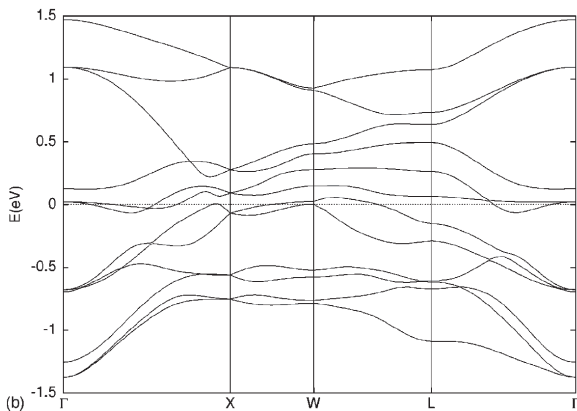
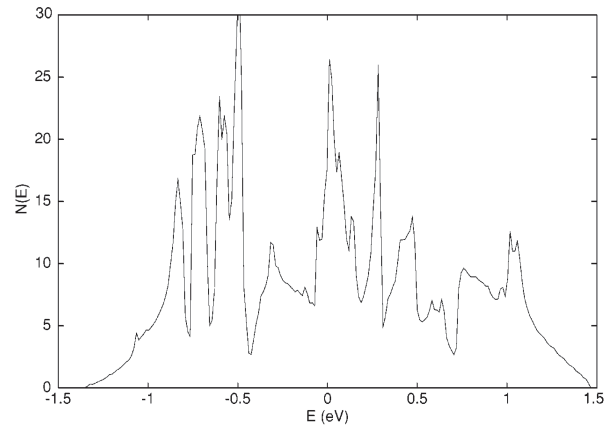
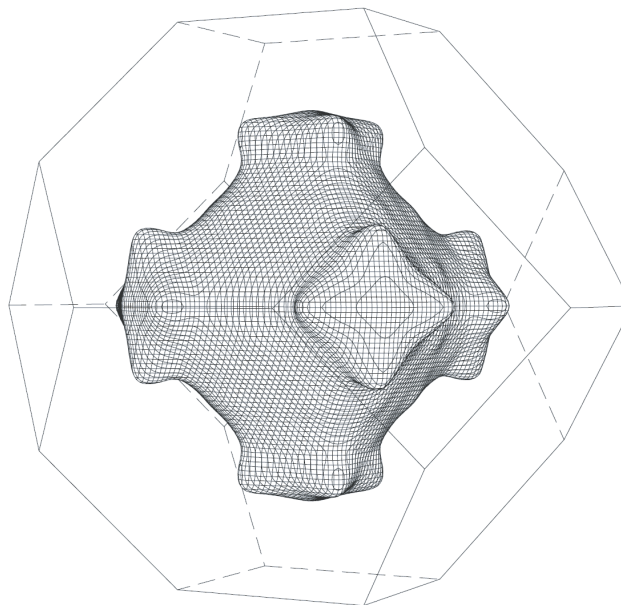
図 1.15: $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ のバンド構造 [5]図 1.16: $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の状態密度 [5]

図 1.15 にスピン-軌道相互作用を考慮に入れたバンド計算から求められた $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ のバンド構造を示す [5]。これから、Fermi 準位近傍での状態は主に $\text{Os-}t_{2g}$ 軌道と $\text{O-}2p$ 軌道からなり、 Cd の軌道からの寄与はほとんどない。従って、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は遷移金属の $5d$ 電子の t_{2g} 軌道と酸素の $2p$ 軌道が混成した伝導バンドを持つ半金属である。このことからやはり OsO_6 八面体の三次元ネットワークが重要であることがわかる。一方、図 1.16 にバンド計算から求められた $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の状態密度を示す [5]。Fermi 準位近傍に大きな状態密度があることがわかる。

図 1.17 に神戸大学の播磨先生が行ったバンド計算から導かれた電子の Fermi 面を示す [13]。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の Fermi 面は八面体のような形をしているが、頂点には四角形の凸がある。これから Fermi 面のネスティングはあまり良いとはいえない。もし、あるとすれば、111 方向であるが、平らな面が少ない。よって、ネスティングによる Fermi 面の不安定性は生じないように思える。

図 1.17: $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ のフェルミ面 [13]

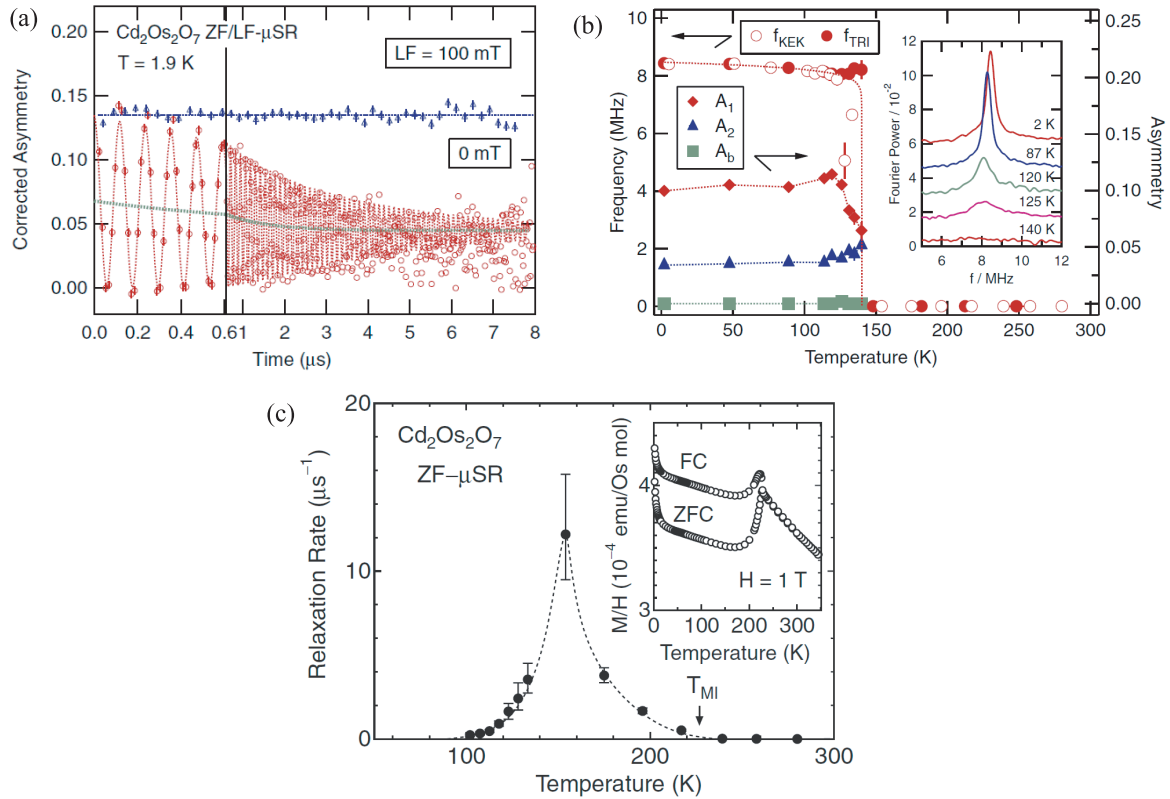
1.4.7 μ SR

図 1.18: (a) $T=1.9\text{K}$ における μ SR 時間スペクトル (b) A_1 , A_2 , A_b , f の温度依存性 (c) ゼロ磁場下におけるミュオンの緩和率の温度依存性 [6]

図 1.18(a) は 1.9K での μ SR 時間スペクトルであり、ゼロ磁場下において内部場によるミュオン偏極の歳差運動シグナルが観測された [6]。図 1.18(a) の ZF- μ SR 時間スペクトルは 150K 以下で次式でフィッティングされ、そのフィッティングパラメータの結果が図 1.18(b) である。

$$A_0 G_z(t) = A_1 \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \exp(-\lambda_1 t) \cos(2\pi f t + \phi) \right] + A_2 \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \exp(-\lambda_2 t) \right] + A_b \quad (1.8)$$

ここで、全体の非対称性 A_0 は空間的な非対称性を与える A_1 , A_2 によって 2 つのシグナルに分裂する。 A_b は時間に依存しない項、 λ_1 , λ_2 は緩和率、 $f = \gamma_\mu B / 2\pi$ はミュオンの周波数で B は局所磁場である。図 1.18(b) においてミュオンの周波数 f が 150K 以下で劇的な内部磁場の増大を受けて不連続にシフトしていることがわかる [6]。これは磁気秩序を示唆している。

図 1.18(c) に示すようにミュオンの緩和率は 150K において λ 型の顕著なピークを形成する [6]。このように緩和率からも 150K 付近において明らかな磁気秩序の兆候を示しているが、他の実験では 150K において明らかな異常は観測されていない。

また、 $T_{MI}=226\text{K}$ と 150K の間においては幾何学的フラストレーションによる局在モーメントの磁気的な揺らぎがあるとしている。これは幾何学的フラストレーションがパイロクロア格子上の反強磁性状態に競合することを示している。最終的に、 μ SR 測定においては 150K 以下でインコメンシュレートな SDW (格子に対して不整合なスピン密度波) 状態が結論付けられている。

1.5 研究目的

ここで研究目的を述べる上で $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ のこれまでの物性を簡単にまとめる。

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は 226K において結晶対称性の変化、構造変化がほとんどない M-I 転移が生じており、M-I 転移の鍵はパイロクロア格子上的電子相関にあると思われる。磁化率は金属相において温度の低下とともに増大するが Curie-Weiss 則と考えるよりも温度変化する交換増強 Pauli 常磁性と考える方が良さそうである。また、M-I 転移温度以下において弱強磁性を伴う異常を起こす。もし、この M-I 転移温度の磁気異常が単純な反強磁性秩序ならば、パイロクロア格子上的フラストレーション効果を考慮すると非常に高温である。一方、比熱からも M-I 転移温度において、2 次転移を示唆する異常が観測されている。また、赤外線分光による光学伝導度から見積もった活性化エネルギー Δ の温度依存性は BCS ギャップのような振る舞いをしており、これは Slater 転移を示唆する。それに伴い、 μSR 測定においては磁気秩序が SDW であるという報告がなされているが、緩和率の臨界発散、内部磁場の発生ともに 150K であり、他の測定からは 150K において大きな異常は観測されていない。また、バンド計算によって求められたフェルミ面の形状を見ると、ネスティングが悪く、SDW が生じにくいように思える。

このように、様々な測定や計算が行われているが、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の M-I 転移における電子相関の役割ははっきりしていなく、統一的な見解はなされていない。そして、その磁気秩序は明らかにならず、スピン構造とパイロクロア格子上的フラストレーションが M-I 転移にどのような関係があるのかは興味深い。もし、SDW が基底状態ならば、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ が初めての 3 次元の SDW 物質ということになる。基底状態が反強磁性秩序であるならば、フラストレーション効果を受けたスピンはどのような方向に秩序化しているのだろうか。反強磁性秩序の場合、M-I 転移の機構は Slater 転移であるのか、あるいは Mott 転移であるのだろうか。また、ネール温度が M-I 転移温度と同じならば、フラストレーションの効果があるにもかかわらず非常に高温である点も不思議である。一方、電気伝導で興味深いことは常磁性金属相は通常なのか異常なのかということである。局在スピン系においては、フラストレーションの効果は大きなワイス温度に比べて、非常に低温まで反強磁性秩序しないという形で特徴付けられる。一方、局在スピンのない金属状態でパイロクロア格子はどのような役割を果たすのかは興味深い。本研究ではこのような疑問を解決すべく、微視的な磁性探索の強力な手段である NMR という手法から $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁性にアプローチする。

第2章 NMR

本研究ではNMRを用いて実験を行なっている。NMRは核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance)の略で、物質中の原子核をプローブとして、物質の微視的な電子状態を調べる実験手法である。

固体物性の研究において、NMRから得られる情報は、各原子核位置での局所的な磁化率である。その大きな特徴は、物質内の超微細磁場(物質内部の電子が作る磁場)といった静的な情報だけでなく、緩和現象の測定を通じて電子や電子の担う磁気モーメントの運動といった動的な情報を同時に得ることができる。

磁性を対象とした研究では、磁気秩序の有無や磁気構造の決定などに威力を発揮しており、物質をミクロな立場から理解できるという意味において、重要な実験手段となっている。

2.1 共鳴原理

原子核は正の電荷 Ze で特徴づけられるが、これに加えてスピン角運動量とよばれる内部自由度を持っている。量子力学によれば、その大きさはプランク定数 \hbar の整数または半整数倍になる。スピン核運動量を $\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I}$ とおいて、 \mathbf{I} を核スピンと呼び、核の磁気モーメントの原因になっている。核の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_n$ は次のように表現できる。

$$\boldsymbol{\mu}_n = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \quad (2.1)$$

ここで、 γ_n は核磁気回転比と呼ばれ、原子核により異なる値をとる定数である。一方、この式は $I=0$ の原子核は磁気モーメント持たないことを示している。たとえば、炭素 ^{12}C や酸素 ^{16}O の原子核では $I=0$ である。このような磁気モーメントを持たない原子核では核磁気共鳴はみられない。しかし、炭素 ^{12}C や酸素 ^{16}O などは同位体 (^{13}C 、 ^{17}O) に核スピンを持っているので、同位体に置換する事で核磁気共鳴は観測できる。

次に、核スピン \mathbf{I} を持つ原子核に対して大きさが H_{ext} の外部磁場 \mathbf{H} を z 軸方向に印加すると、原子核と磁場とのゼーマン相互作用が生じる。そのハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_z = -\gamma_n \hbar I_z H_{ext} \quad (2.2)$$

となり、ゼーマンエネルギーは

$$E = -\gamma_n \hbar H_{ext} m \quad (m = -I, I+1, \dots, I) \quad (2.3)$$

である。ここで、 m は I_z の固有値である。

すなわち、縮退していた $2I + 1$ 個の状態は、 $\Delta E = \gamma_n \hbar H_{ext}$ の等エネルギー間隔で分裂する（ゼーマン分裂）。ここで、共鳴現象を起こさせるには振動磁場 $H_1(t) = H_1 \cos \omega t$ を外部磁場に対して垂直に加える必要がある。すると、 \mathcal{H}_z の摂動項として

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma_n \hbar H_1 I_x \cos \omega t \quad (2.4)$$

が加えられる。ここで、単位時間あたりにおける遷移確率の公式であるフェルミの黄金律

$$W_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m) \quad (2.5)$$

を考えると、 \mathcal{H}_1 が $I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$ という演算子のみを含んでいることがわかる。従って、演算子 I_x の m, n 状態間の行列要素 $\langle n | I_x | m \rangle$ が $n = m \pm 1$ の時以外は 0 になり、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

$$\hbar \omega = \gamma_n \hbar H_{ext} \quad (2.6)$$

よって、振動磁場の振動数は

$$\omega = \gamma_n H_{ext} \quad (2.7)$$

で与えられる。これをラーモア周波数といい、 ω_0 で表す。ここで、実際に観測する NMR 周波数は ν ($\omega = 2\pi\nu$) であり、単位は Hz である。

よって、隣接準位間のエネルギー間隔に等しいエネルギーを持つ振動磁場により、外部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、エネルギーが高い準位へ遷移する。この現象が核磁気共鳴である。

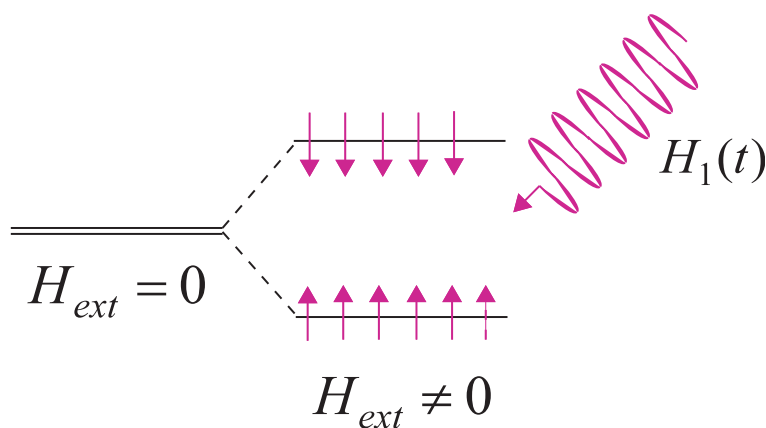


図 2.1: $I = 1/2$ のゼーマン分裂

2.2 超微細相互作用

原子核における核スピンの磁気モーメントは周囲の電子との間で磁氣的相互作用と電氣的相互作用をしている。これらをまとめて超微細相互作用という。この超微細相互作用のおかげで、私達はNMR測定により電子の物理的性質について知見を得ることができる。

2.2.1 磁氣的相互作用

物質中の核スピンは外部磁場 H_{ext} によって誘起された電子の磁気モーメントの作る磁場的な超微細相互作用を通して感じる。このようにして電子の磁気モーメントにより核スピンの位置に生じる局所磁場を超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} (内部磁場 \mathbf{H}_{int} とも呼ぶ) という。まず、磁氣的な超微細相互作用を導出する。

核磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_n$ を原点におき、電子との距離を r とする。その時、 $\boldsymbol{\mu}_n$ が電子の位置に作るベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r}$ と、電子の運動量、スピンとの間における相互作用は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.8)$$

と表すことができる。ここで、 $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$ との差をとると、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{e}{2mc} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}^2 \right) + 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \nabla \times \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} \\ &= \frac{e}{2mc} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \right) + 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \nabla \times \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \\ &= \mathcal{H}_{orb} + \mathcal{H}_S + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

となる。ここで第1項 \mathcal{H}_{orb} は核スピンと電子の軌道角運動量との相互作用、第2項 \mathcal{H}_S は核スピンと電子スピンの相互作用である。まず、(2.9)式の第1項は $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} = \frac{\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}}{r^3}$ であるので

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{orb} &= \frac{e}{2mc} \left(\mathbf{p} \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}}{r^3} + \frac{\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} \right) \\ &= 2\mu_B \frac{\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{r^3} \end{aligned} \quad (2.10)$$

という形で表すことができる。

次に第2項 \mathcal{H}_S は $\nabla \times \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} = \nabla \nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} - \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r}$ を使うことで

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S &= 2\mu_B \left[(\mathbf{s} \cdot \nabla) (\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r}) - \frac{1}{3} \mathbf{s} \cdot \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} \right] - \frac{4}{3} \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{s} \cdot \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} \\ &= 2\mu_B \left[-\frac{\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{r^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{r^5} \right] - \frac{4}{3} \boldsymbol{\mu}_n \mathbf{s} \cdot \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} \end{aligned} \quad (2.11)$$

と変換する事ができる。(2.11)式において $r \neq 0$ の時に第2項は0となり、第1項が磁気双極子相互作用

$$\mathcal{H}_{dip} = 2\mu_B \left[-\frac{\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{r^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu}_n)}{r^5} \right] \quad (2.12)$$

を与え、これには $p, d, f \dots$ 電子が関与する。

一方、 $r \rightarrow 0$ では第1項が消えて、 $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$ を用いることで、第2項は s 電子が関与するフェルミの接触相互作用である。

$$\mathcal{H}_F = \frac{8}{3}\pi\mu_B \mathbf{s} \boldsymbol{\mu}_n \delta(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

このように原子核と電子との間には \mathcal{H}_{orb} 、 \mathcal{H}_{dip} 、 \mathcal{H}_F の三つの基本的な相互作用がある。これらの磁気的な超微細相互作用は $\mathcal{H}_{hf} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}_{hf}$ と表せるので、超微細磁場は

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{hf} &= \mathbf{H}_{orb} + \mathbf{H}_{dip} + \mathbf{H}_F \\ &= -2\mu_B \left[\frac{\mathbf{l}}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})\mathbf{r}}{r^5} + \frac{8}{3}\pi\mathbf{s}\delta(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

となることがわかる。 \mathbf{H}_{hf} は一般に時間平均値と揺らぎの成分からなり

$$\mathbf{H}_{hf} = \langle \mathbf{H}_{hf} \rangle + \delta\mathbf{H}_{hf} \quad (2.15)$$

第一項が超微細磁場の静的な部分で共鳴線の位置をシフトさせる原因になる。第二項が動的な部分でスピン-格子緩和率の主な原因となる。

ナイトシフトと超微細結合定数

超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} は共鳴周波数のシフトとして実験結果に反映される。この共鳴線のシフトをナイトシフト (K) という。そして、ナイトシフトから超微細結合定数と呼ばれる重要な量を求めることができる。これらは実験結果の議論でたびたび登場する。

まず、核スピンの位置に作る超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} は電子の磁気モーメントを \mathbf{m} として

$$\mathbf{H}_{hf} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{m} \quad (2.16)$$

$$= \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

と表すことができる。 $\tilde{\mathbf{A}}$ は超微細結合テンソルと呼ばれる2階のテンソル量で表される。

ここで電子系が常磁性状態であると仮定すると、磁気モーメントの時間的平均値は外部磁場と平行方向にのみ残る。また、簡単のために A を等方的と考え、外部磁場を z 方向とする。超微細磁場 H_{hf} を考慮した共鳴周波数 ω は

$$\begin{aligned}\omega &= \gamma_n (H_{ext} + H_{hf}) \\ &= \gamma_n H_{ext} \left(1 + \frac{H_{hf}}{H_{ext}} \right)\end{aligned}\quad (2.18)$$

のように $\omega_0 = \gamma H_{ext}$ からずれ、共鳴線にシフトが観測されることになる。ここで、 $K = \frac{H_{hf}}{H_{ext}}$ と定義し、ナイトシフトと呼ぶ。ナイトシフトは超微細磁場による ω_0 からの相対的なずれを表す。

それでは、超微細結合定数はナイトシフトから実験的にどのようにして求めることができるのだろうか。代表的な方法として K - χ プロットがある。 K - χ プロットは同じ温度におけるナイトシフトと静磁化率の値をプロットする方法で、その傾きから超微細結合定数を求めることができる。 1mol あたりの巨視的な磁化 $M = mN_A\mu_B$ は

$$M = \chi H_{ext}\quad (2.19)$$

のように磁化率で表せる。常磁性状態であるから、 1mol あたり N_A 個の磁気モーメントがあるとして全ての磁気モーメントの大きさは等しく、 z 方向を向いていると考えられる。ナイトシフト K に $H_{hf} = Am$ を代入して

$$\begin{aligned}K &= A \frac{m}{H_{ext}} \\ &= A \frac{\chi}{N_A\mu_B}\end{aligned}\quad (2.20)$$

となる。これからナイトシフトの測定をすることは、核スピンの位置における局所的な磁化率を知ることに他ならないことがわかる。よって、超微細結合定数 A は

$$A = \frac{dK}{d\chi} N_A\mu_B\quad (2.21)$$

となる。これからナイトシフトと静磁化率は線形関係であり、その傾きから超微細結合定数が求まることがわかる。超微細結合定数の物理的な意味は磁性イオン 1 個あたりの磁気モーメントが $1\mu_B$ 磁化した時に生じる超微細磁場の値である。超微細結合定数の大きさや符号などから電子の静的知見を得ることができる。

2.2.2 電気四重極相互作用

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。それが電気四重極相互作用である。 $I \geq 1$ の原子核は電気四重極モーメントを伴っている。これは原子核が球対称からはずれた電荷分布をもっていることを意味する。このため、核の位置に電場勾配があるとき静電的な相互作用をする。

これを図 2.2、2.3 に示した。原子核の近傍に電荷があるとクーロンエネルギーは (b) の方が低くなるためエネルギー差が生じる。すなわち NMR のように外部磁場をかけなくてもスピンの縮退が解けるのである。後は NMR と同様に、分離したエネルギー間隔に等しい振動磁場を加えると遷移が起こる。これを NQR (Nuclear Quadrupole Resonance : 核四重極共鳴) と呼んでいる。

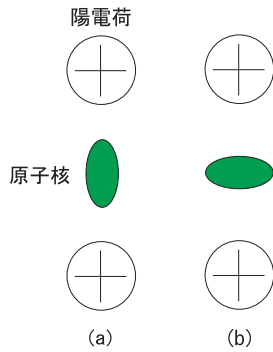


図 2.2: 原子核と周囲の電荷分布

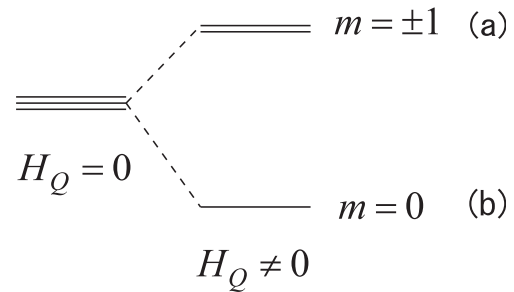


図 2.3: $I=1$ の場合のエネルギー準位の分裂

本研究対象である $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ では ^{17}O 核が核スピン $I = \frac{5}{2}$ であるため電気四重極相互作用が実験結果に反映されるために重要になってくる。

それでは強いゼーマン相互作用がある場合についての共鳴条件とスペクトルについて述べる。まず、電気四重極相互作用のハミルトニアンは次のように書くことができる。

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} Q_{ij} \quad (2.22)$$

ここで、

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right] \quad (2.23)$$

は核の四重極テンソル、

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -\frac{\partial E_j}{\partial x_i} = -\frac{\partial E_i}{\partial x_j} \equiv V_{ij} \quad (2.24)$$

は電場勾配テンソルで、 V は核位置での静電ポテンシャルである。電場勾配は適当な主軸 (x, y, z)

を選ぶことによって対角化することができる。それぞれの方向の主値を V_x, V_y, V_z とし、

$$eq \equiv V_{zz} \quad (2.25)$$

$$\eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|) \quad (2.26)$$

と置き換えると、ハミルトニアンは次のように書き直すことができる。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.27)$$

式中の eq 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。従って、 $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ は電場勾配の主軸方向の成分である。ここから問題を簡単にするために軸対称の電場勾配 ($\eta = 0$) の場合を考える。

強いゼーマン相互作用がある場合には、 \mathcal{H}_Q を摂動として扱う。(2.27) 式の一次のエネルギーシフトは

$$E_m = A \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{3m^2 - I(I+1)\} \right] \quad \left(A \equiv \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right) \quad (2.28)$$

となる。ここで、 θ は電場勾配の主軸である z 軸と外部磁場のなす角度である。

$I = \frac{3}{2}$ の場合のエネルギー準位を図 2.4、2.5 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）の他に、サテライトが現れる。そのスペクトル強度は遷移確率 $I(I+1) - m(m+1)$ に比例する。従って、サテライト $\left(\pm \frac{3}{2} \Leftrightarrow \pm \frac{1}{2}\right)$ 、センターライン $\left(\frac{1}{2} \Leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)$ の比は 3 : 4 であるから、スペクトルは図 2.5 のようになる。センターラインに対しては 1 次摂動では変化がなく 2 次摂動で変化がでる。ここまで、 $\eta = 0$ の場合について述べてきたが、今回の研

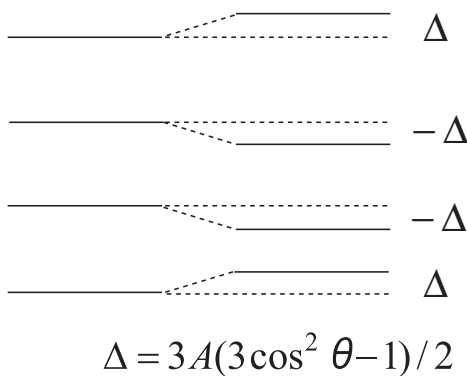


図 2.4: 一次のエネルギーシフト

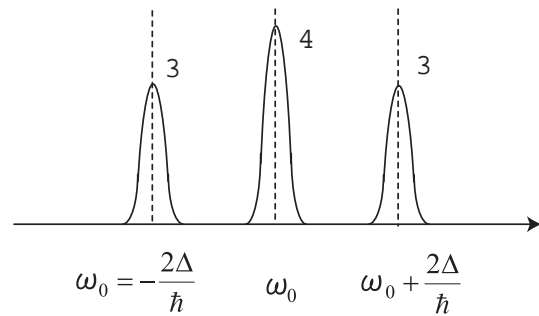


図 2.5: スペクトルの分離と信号強度

究対象である $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の O サイトは電場勾配が軸対称ではない ($\eta \neq 0$)。そのためエネルギーシフトがより複雑になる。また今回測定に用いた $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の試料は粉末である。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呼ばれる特徴的な構造をとる（付録参照）。

2.3 核磁気緩和

2.3.1 スピン-格子緩和

熱平衡状態では核スピンは Boltzmann 分布に従って分布している。この分布を乱すような過程（振動磁場の印加）の後に、核スピン系はスピン-格子緩和時間 T_1 で特性づけられる緩和過程によって格子系（格子、電子）との熱平衡状態に戻っていく。

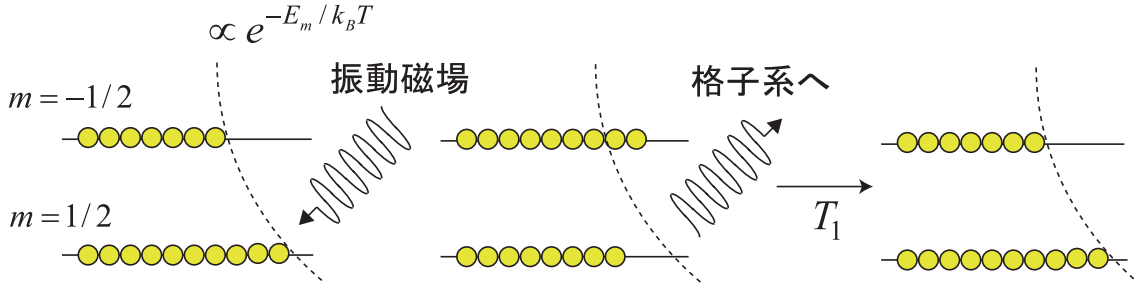


図 2.6: スピン-格子緩和のエネルギー概念図

このように核は遷移に伴いエネルギーを吸収したり放出したりするが、エネルギーを保存する為にそれを打ち消すように格子系は変化をする。すると、時間変動する超微細磁場 δH_{hf} が生じる。これがスピン-格子緩和の原因になる。ここで、緩和率の式を導く。式が長くなるので δH_{hf} を δH と省略する。原子核と電子系の超微細磁場の揺らぎ成分 δH とのゼーマン相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}' = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H} \quad (2.29)$$

と書ける。ここで \mathcal{H}' を摂動として核スピンが m から $m+1$ へ、電子系が v から v' へ遷移する確率を $W_{m,v \rightarrow m+1,v'}$ とするとフェルミの黄金律より

$$W_{m,v \rightarrow m+1,v'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, v' | -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H} | m, v \rangle|^2 \delta(E_{v'} - E_v + \hbar\omega_0) \quad (2.30)$$

となる。ここで以下の関係式を用いる。

$$I_{\pm} \equiv I_x \pm iI_y, \delta H_{\pm} \equiv \delta H_x \pm i\delta H_y \quad (2.31)$$

$$I_x \delta H_x + I_y \delta H_y = \frac{1}{2}(I_+ \delta H_- + I_- \delta H_+) \quad (2.32)$$

$$I_+ |m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |m+1\rangle \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} W_{m,v \rightarrow m+1,v'} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, v' | -\gamma_n \hbar (I_x \delta H_x + I_y \delta H_y + I_z \delta H_z) | m, v \rangle|^2 \delta(E_{v'} - E_v + \hbar\omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n \hbar}{2} \right)^2 |\langle m+1 | I_+ | m \rangle \langle v' | \delta H_- | v \rangle|^2 \delta(E_{v'} - E_v + \hbar\omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n \hbar}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} |\langle v' | \delta H_- | v \rangle|^2 \delta(E_{v'} - E_v + \hbar\omega_0) \end{aligned} \quad (2.34)$$

また δ 関数の定義式 $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$ より

$$\delta(E_{v'} - E_v + \hbar\omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(E_{v'} - E_v + \hbar\omega_0)t} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\{(E_{v'} - E_v)/\hbar + \omega_0\}t} \quad (2.35)$$

$$W_{m,v \rightarrow m+1,v'} = \left(\frac{\gamma_n}{2}\right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \int_{-\infty}^{\infty} |\langle v' | \delta H_- | v \rangle|^2 e^{i\{(E_{v'} - E_v)/\hbar + \omega_0\}t} dt \quad (2.36)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{W_{m,v \rightarrow m+1,v'}}{I(I+1) - m(m+1)} &= \frac{\gamma_n^2 \sum_{v,v'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle v' | \delta H_- | v \rangle \langle v | \delta H_+ | v' \rangle e^{i\{(E_{v'} - E_v)/\hbar + \omega_0\}t} e^{-E_{v'}/k_B T}}{4 \sum_{v,v'} e^{-E_{v'}/k_B T}} \\ &= \frac{\gamma_n^2 \sum_{v'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle v' | \delta H_- \delta H_+ | v' \rangle e^{i\{(E_{v'} - E_v)/\hbar + \omega_0\}t} e^{-E_{v'}/k_B T}}{4 \sum_{v'} e^{-E_{v'}/k_B T}} \\ &= \frac{\gamma_n^2 \sum_{v'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle v' | e^{i\mathcal{H}_e t/\hbar} \delta H_- e^{-i\mathcal{H}_e t/\hbar} \delta H_+ | v' \rangle e^{i\omega_0 t} e^{-E_{v'}/k_B T}}{4 \sum_{v'} e^{-E_{v'}/k_B T}} \\ &= \frac{\gamma_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{v'} \langle v' | \delta H_-(t) \delta H_+(0) | v' \rangle e^{-E_{v'}/k_B T} e^{i\omega_0 t}}{4 \sum_{v'} e^{-E_{v'}/k_B T}} \\ &= \frac{\gamma_n^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_-(t) \delta H_+(0) \rangle e^{i\omega_0 t} dt \end{aligned} \quad (2.37)$$

となる。ただし

$$\sum_v |v\rangle \langle v| = 1 \quad (2.38)$$

$$\delta H_+(t) = e^{i\mathcal{H}_e t/\hbar} \delta H_+ e^{-i\mathcal{H}_e t/\hbar} \quad (2.39)$$

$$\langle \delta H_-(t) \delta H_+(0) \rangle = \frac{\sum_{v'} \langle v' | \delta H_-(t) \delta H_+(0) | v' \rangle e^{-E_{v'}/k_B T}}{\sum_{v'} e^{-E_{v'}/k_B T}} \quad (2.40)$$

を用いた。同様に $W_{m+1,v' \rightarrow m,v}$ を求めて、スピン-格子緩和率を次のように定義する。

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\equiv \frac{W_{m,v \rightarrow m+1,v'} + W_{m+1,v' \rightarrow m,v}}{I(I+1) - m(m+1)} \\ &= \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \frac{\delta H_-(t) \delta H_+(0) + \delta H_+(t) \delta H_-(0)}{2} \right\rangle \cos \omega_0 t dt \\ &= \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H_-(t) \delta H_+(0) \} \rangle \cos \omega_0 t dt \end{aligned} \quad (2.41)$$

ただし

$$\{AB\} \equiv \frac{AB + BA}{2} \quad (2.42)$$

である。従って、スピン-格子緩和率 $1/T_1$ は超微細磁場の揺らぎ成分 δH を用いて表すことができた。(2.41) 式は局所磁場の外部磁場に垂直な成分の時間変動の中で、核の共鳴周波数をもつ成分が

緩和を引き起こすということを直接表現している。これにより $1/T_1$ を測定することによって、電子系の揺らぎを知ることができる。磁気秩序に関する $1/T_1$ について述べておく。まず、磁気転移(通常2次転移)の上側の温度では上述したように揺らぎが遅くなるために $1/T_1$ の増大が見られる。転移後は局所磁場のゆらぎが小さくなるために $1/T_1$ は単調に減少していく。従って、 $1/T_1$ は転移温度付近でピークを形成することがわかる

さらに、(2.41) 式は揺動散逸定理を用いて書き換えることができる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{\mu_B} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (2.43)$$

ここで、 $\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)$ は動的磁化率の虚数部分の量子化軸に対する垂直成分である。これは一般的な表式で、金属、非金属にかかわらず適用できる。よって、 $1/T_1$ は動的磁化率 $\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)$ の虚数部の横成分を測定することになる。

また、一般の金属の場合は揺らぎの原因が伝導電子のフェルミ面上における熱的な励起によってもたらされており、 $1/T_1$ は次式で表される。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} A^2 \left(\frac{N_s(E_F)}{N} \right)^2 k_B T \cdot \chi_s^2 \quad (2.44)$$

ここで、 $N_s(E_F)$ は伝導電子のフェルミ面上における状態密度、 χ_s は伝導電子のスピン磁化率で、一般に温度変化しない。従って、(2.44) 式は $1/T_1$ が T に比例、つまり $1/T_1 T = \text{一定}$ という関係を示しており、多くの金属で観測されている。これをコリン八則という。

2.3.2 スピン-スピン緩和

スピン-格子緩和が核スピンと格子系とのエネルギーの交換過程によって緩和が生じる。それに対し、スピン-スピン緩和は核スピン同士の相互作用によって緩和が生じ、その大きさを特徴づける量をスピン-スピン緩和時間 T_2 という。その逆数をとったスピン-スピン緩和率 $\frac{1}{T_2}$ は

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma_n^2}{2} \int_0^{\infty} \langle \delta H_z(t) \delta H_z(0) \rangle dt \quad (2.45)$$

と表せる。第1項は核スピンの横成分が、これに垂直な電子スピンの横成分の揺らぎによって z 方向に緩和する緩和率に対応している。第2項は電子スピンの z 方向の揺らぎにより核スピンの横成分を x, y 面内に緩和させる項である。これにより局所磁場にばらつきが生じ、核スピンの位相が乱れる。

さらに、ここでも揺動散逸定理を用いると以下のようなになる。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma_n^2 k_B T}{\mu_B} \lim_{\omega \rightarrow 0} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (2.46)$$

2.4 測定手法

2.4.1 スピンエコー法

本研究ではNMR測定にスピンエコー法を用いた。まず、原子核同士や原子核とその周りとの相互作用のない孤立した核スピンの磁場下 (\mathbf{H}) の運動を考える。今、核磁気モーメント μ_n の和である巨視的な核磁化を \mathbf{M} とすれば、その運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_n \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (2.47)$$

この式を解くために、今の実験室系 (x, y, z) に対して角速度 ω で回転している回転座標系 (x', y', z') に移って考える。このときの運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_n \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H} - \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma_n} \right) \quad (2.48)$$

と記述できる。回転座標系では核磁化 \mathbf{M} は有効磁場 $\mathbf{H} - \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma_n}$ を感じている事になる。ここで、外部磁場 $\mathbf{H} = (0, 0, H_{ext})$ とし、 $\boldsymbol{\omega} = (0, 0, \omega_0)$ とすると、有効磁場はゼロとなる。すなわち左辺はゼロで核磁気モーメントは動いていないように見える。実験室系に戻れば、ラーモア周波数 ω_0 で歳差運動していることになる。

次に、外部磁場に垂直な振動磁場 $H_1(t) = H_1 \cos \omega t$ (実験室系) を加える。同じように角速度 ω の回転座標系に乗ると運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_n \mathbf{M} \times \left(H_{ext} \mathbf{k}' - \frac{\omega}{\gamma_n} \mathbf{k}' + H_1 \mathbf{i}' \right) \quad (2.49)$$

と書ける (\mathbf{i}', \mathbf{k}' は x', z' の座標の単位ベクトル)。共鳴条件が満たされるとき ($\omega = \gamma_n H_{ext}$) には有効磁場は $H_1 \mathbf{i}'$ のみであり、核磁気モーメントは回転座標系の $y'z'$ 面内を歳差運動する。このときの角速度は $\gamma_n H_1$ であるから、 H_1 を印加している時間を t とすると核磁気モーメントは $\theta = \gamma_n H_1 t$ だけ回転する。特に、 $\theta = 90^\circ$ となるパルスを $\frac{\pi}{2}$ パルス、 $\theta = 180^\circ$ となるパルスを π パルスという。

それではスピンエコー法の手順について説明する。本研究では $\frac{\pi}{2}$ パルスと π パルスを用いるパルス系列でエコーを測定した。

- (1) まず、 $\frac{\pi}{2}$ パルスを x' 方向に印加する。これによって核磁気モーメントは y' 方向に倒れる。実験室系に戻れば xy 面内をモーメントが歳差運動しているため、コイルに誘導起電力が発生する。
- (2) 共鳴周波数に分布を与える周囲との相互作用により、信号強度は減衰していく。これがFID (Free Induction Decay:自由誘導減衰) とよばれるNMR信号である。この緩和時間を T_2^* と表し、 T_2 と区別する。

- (3) $\frac{\pi}{2}$ パルスから時間 τ たったときに π パルスを加えると核磁気モーメントは x' まわりに 180° 回転する。
- (4) π パルス後に時間 τ だけ経過すると y' 軸の負の向きに位相が再びそろい、その後は FID の時と同様に位相が乱れていく。スピネコーでは位相が再結像した時点からの信号を取り込む。

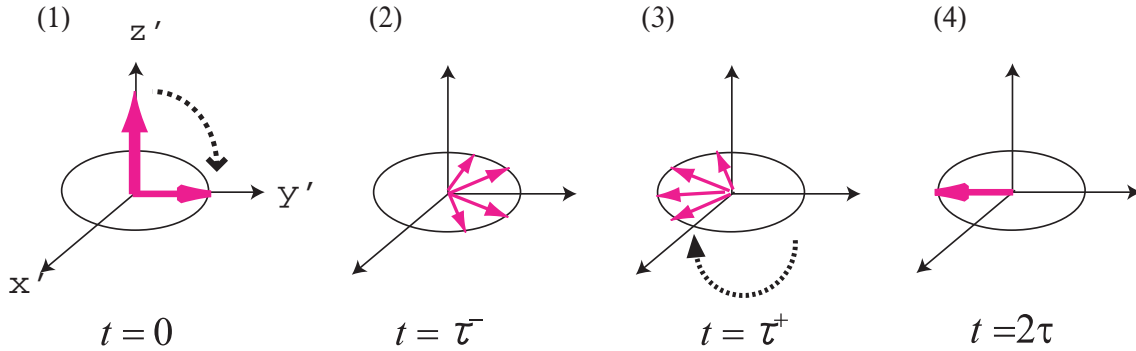


図 2.7: スピネコーの回転座標系における模式図

FID の利点は核スピン間の磁気双極子相互作用によって信号が乱されないという点である。、欠点はパルス直後のノイズ（リングング）の影響で観測しづらく測定が困難な点である。スピネコーの利点は外部磁場の不均一性によって減衰した成分が再現される点とリングングの影響を無視できる点である。

また、核スピンの反転によって核スピン間の磁気双極子相互作用による局所磁場が π パルス前後で異なる。従って、共鳴周波数が時間変化しないという条件が成り立たない。この理由から、再結像できない核スピンがあり、信号強度は τ を長くしていくと減衰していく。この緩和時間が T_2 である。一般に固体内の原子核は $T_1 \gg T_2$ であり、 T_2^* と T_2 は T_2^+ （磁場の不均一性）と合わせて以下の関係である。

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^+} \tag{2.50}$$

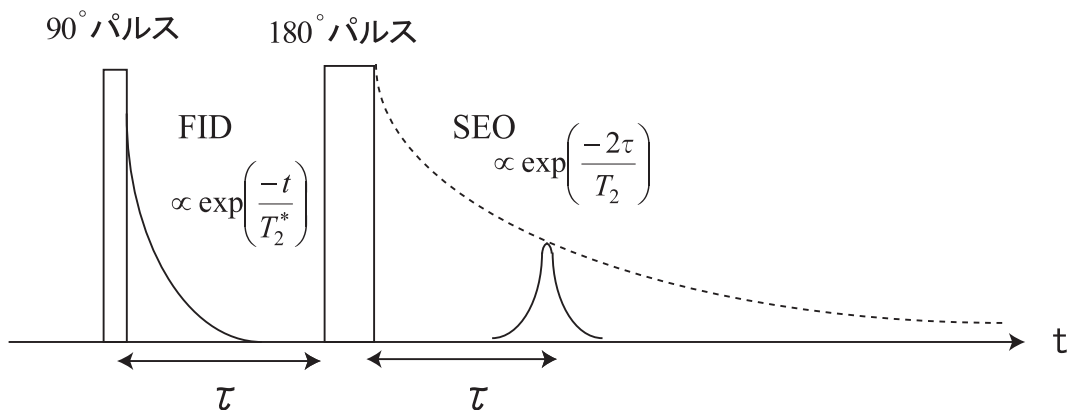


図 2.8: FID とスピネコーの信号

T_1 の測定

上述のスピンエコー法のようなパルス法を用いると緩和時間の測定が可能になる。ここでは実験で行なった T_1 の測定について述べる。緩和現象を理解するために Bloch 方程式を簡単に導く。

磁場 \mathbf{H} 中の核磁化 ($\mathbf{M} = \sum \mu_n$) の振る舞いは、

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_n \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (2.51)$$

である。上式の右辺のベクトル積を 3 つの直交軸の成分と座標軸方向の単位ベクトル $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ で展開すると

$$\begin{aligned} \mathbf{M} \times \mathbf{H} &= \begin{vmatrix} M_x & H_x & \mathbf{i} \\ M_y & H_y & \mathbf{j} \\ M_z & H_z & \mathbf{k} \end{vmatrix} \\ &= (M_y H_z - M_z H_y) \mathbf{i} + (M_z H_x - M_x H_z) \mathbf{j} + (M_x H_y - M_y H_x) \mathbf{k} \end{aligned} \quad (2.52)$$

となる。一般に、 \mathbf{H} は外部磁場 \mathbf{H}_{ext} と振動磁場 \mathbf{H}_1 の両方から成っている。 \mathbf{H}_1 は xy 面内を角周波数 ω で回転している磁場と考える事ができるので \mathbf{H} の各成分は

$$H_x = H_1 \cos \omega t, \quad H_y = -H_1 \sin \omega t, \quad H_z = H_{ext} \quad (2.53)$$

となる。この (2.52)、(2.53) 式から 3 つの成分の時間依存性を表す方程式が得られる。しかし、このままでは緩和現象を考慮した方程式は得られない。ここで、スピン-格子緩和とスピン-スピン緩和を考慮する。すなわち、 M_x と M_y は緩和時間 T_2 で平衡値であるゼロに、 M_z は T_1 で平衡値 M_0 に向かって戻ることになる。これにより Bloch 方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma_n (M_y H_{ext} + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma_n (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_{ext}) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma_n (M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (2.54)$$

M_z の減衰は Bloch 方程式で $M_x = M_y = 0$ とおくと次の式で与えられる。

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.55)$$

この微分方程式を解くと、

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (2.56)$$

が得られる。これから M_z は指数関数的に減衰する事がわかる。

それではパルス法を用いた T_1 の測定の手順をを説明する。

- (1) 核スピンの状態を非平衡状態にするパルス (COMB パルス) を入れる。パルスとしては、くし状のパルス (パルス幅が $\frac{\pi}{2}$ パルス) を用いる saturation recovery 法や π パルスを用いる inversion recovery 法などがある。すると、核磁化は $\frac{\pi}{2}$ パルスの場合には xy 平面、 π パルスの場合には z 軸に沿って反転する。
- (2) 非平衡状態にした後、一定時間 t' ($t' \gg \tau$) 待ち、信号を観測するためのパルスを入れ、FID あるいはスピンエコーを観測する。すると $M(t')$ に比例した信号強度が測定できる。
- (3) $M(t')$ の t' をほとんど緩和していない時間から熱平衡状態に戻る時間まで変えて (1)、(2) を繰り返す。
- (4) 各 t' で得られた信号強度を縦軸、 t' を log スケールで横軸にとってプロットし、グラフを作成する。そうして得られた緩和曲線に (2.56) 式である $M(t') = M(\infty) \left(1 - e^{-\frac{t'}{T_1}}\right)$ をフィッティングさせる。ここで式中の $M(\infty)$ は完全に緩和した熱平衡状態での核磁化に相当する。また inversion recovery 法の場合、磁化を反転させるので exp の前に 2 が付け加わることに注意する。すると、フィッティングパラメーターから、 T_1 を得ることができる。

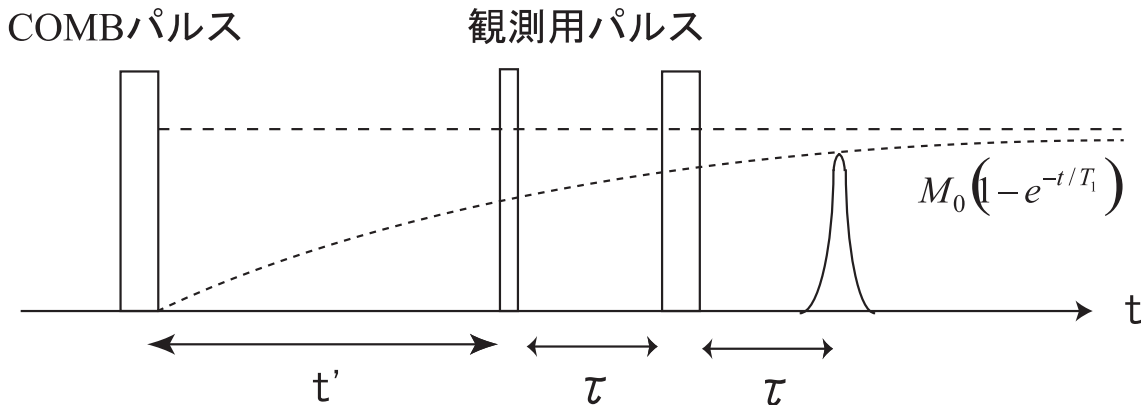


図 2.9: COMB パルスを使用したスピンエコー

2.4.2 FT NMR

FID あるいはスピンエコーによる信号の取得を説明してきた。しかし、私たちが知りたいものは信号の情報に含まれている周波数である。信号は時間領域で表されているので、信号をフーリエ変換すると周波数領域に表すことができる。

フーリエ定理によれば時間 t の任意の関数 $f(t)$ はいろいろな振動数をもった sin 関数、cos 関数の一次結合で表され、

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.57)$$

で与えられる。その係数 $F(\omega)$ は

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.58)$$

となる。今、FID 信号をフーリエ変換する。FID 信号は Bloch 方程式に従って時間変化を示し、緩和時間 T_2^* をもって指数関数的に減衰するから

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2^*}} \cos \omega_0 t \quad (2.59)$$

と表せる。これを $t > 0$ の範囲でフーリエ変換すると、

$$\begin{aligned} F(\omega) &= \int_0^{\infty} M(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.60) \\ &= M_0 \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{T_2^*}} \frac{1}{2} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}) e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{M_0}{2} \left[\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + 1/T_2^*} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + 1/T_2^*} \right] \quad (2.61) \end{aligned}$$

$\omega \sim \omega_0$ では初めの項のみを考えればよく、分母を有理化して実数と虚部に分けると

$$F(\omega) = \frac{M_0 T_2^*}{2} \left[\frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^{*2}} - i \frac{(\omega - \omega_0) T_2^*}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^{*2}} \right] \quad (2.62)$$

が得られ、周波数領域で表すことができた。実部はプロックホ方程式を解いて求められるローレンツ型のスペクトルに対応している。

$$g(\omega) = \frac{T_2^*}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^{*2}} \quad (2.63)$$

もし、FID 信号が

$$M(t) = M_0 e^{\left(-\frac{t}{T_2^*}\right)^2} \cos \omega_0 t \quad (2.64)$$

のようなガウス関数に近い形で減衰していくならば、

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} T_2^*} e^{\left(-\frac{\omega - \omega_0}{2T_2^*}\right)^2} \quad (2.65)$$

のようなガウス型のスペクトルが得られる。

実際にはフーリエ変換は電子計算機で

$$F(\omega_j) = \sum_{i=1}^N f(t_k) e^{-i\omega_j t_k} \quad j = 0, 1, 2, \dots, N \quad (2.66)$$

の離散フーリエ変換の形で行なう。 N はデータポイントである。これを直接計算するのは大変時間がかかるが、Cooley と Turkey の開発した高速フーリエ変換法 (FFT) を用いることによって高速に計算できる。

2.4.3 実験装置

NMR スペクトロメータのブロックダイアグラムを示す。Computer からの命令により Pulse generator から出力されたパルス信号と Signal generator から出力された高周波は Modulator 内で混合され、目的とするパルスが作られる。このパルス状の高周波は Attenuator で出力を調整された後、Power amp で増幅して Probe 内のコイルへ送られる。試料に共鳴を起こしコイルにピックアップされた NMR 信号は Preamp で増幅される。次に PSD で参照信号と混合され位相検波される。検波された信号は Low pass filter で適当な信号に調節され、データは Oscilloscope に取り込まれる。このデータを Computer に転送して解析を行なう。

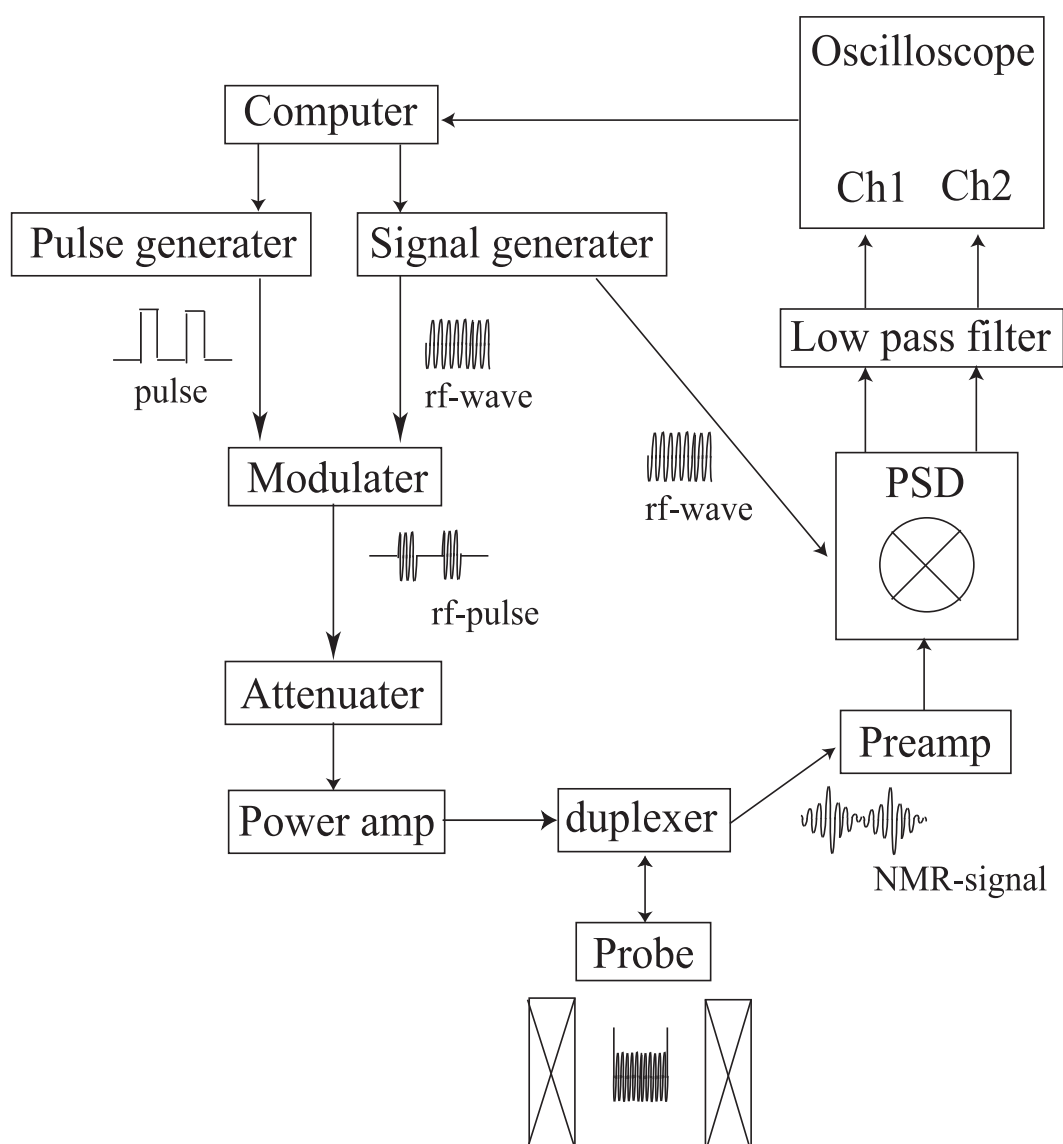


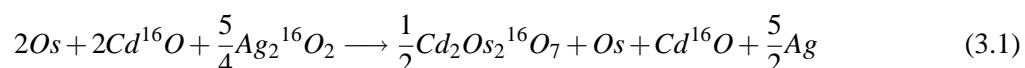
図 2.10: NMR 装置のブロックダイアグラム

第3章 実験

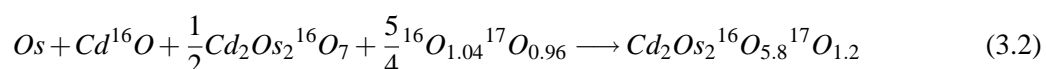
3.1 試料作製

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ での NMR 測定は、Cd 核が核スピン $I = 1/2$ なので問題なく測定が可能だが、 ^{16}O 核は核スピン $I = 0$ なので NMR 測定できない。そのため、核スピン $I = 5/2$ を持つ ^{17}O に置換した $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の粉末試料の作製を試みた。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の粉末試料は、東京大学物性研究所廣井研究室の装置を利用して作製した。

合成は以下の化学反応式のように 2 段階に分けて行なった。まず、過酸化銀 Ag_2O_2 の酸化剤を用いて $\text{Os}+\text{CdO}$ を半分だけ酸化させる。



次に、 $^{17}\text{O}_2$ ガス (48 %) により、残り半分の $\text{Os}+\text{CdO}$ を酸化させる。



よって、粉末試料は ^{17}O で 17 % 置換してある。各分子量は Os 190.23 g/mol、CdO 128.41 g/mol、 Ag_2O_2 247.735 g/mol、 O_2 32 g/mol、である。また、おおまかな合成の流れは以下のようになる。

- (1) CdO と Os をモル比 1:1.4813 の割合で、酸化されないように Ar で満たされたグローブボックス内において乳鉢で混合し、ダイスを用いてペレット状に加圧成型する。
- (2) $\text{CdO}+\text{Os}$ と $^{17}\text{O}_2$ あるいは Ag_2O_2 の酸化剤を石英管中に封管する。このとき、 Ag_2O_2 の酸化剤を使用した場合、 $\text{CdO}+\text{Os}$ のペレットと Ag_2O_2 が触れないように間に石英ウールを入れた。
- (3) ボックス炉中において、800K で加熱し、反応させる。このとき、温度を上げるのに 4 時間、800K を維持するのに 24 時間、温度を下げるのに 4 時間かけた。
- (4) できあがった試料を粉末 X 線回折を用いて不純物の量を確認する。

反応を 2 段階に分けた理由は 1 度に ^{17}O で酸化させようとする、封管した石英管に高い圧力がかかってしまい爆発する危険性があるためである。しかし、安全な圧力を保って封管を行なうとすると、試料が少量しか出来ない。少量なので、ペレットに成型することも困難である。2 段階に分けて酸化させることで、試料の量に対して半分の圧力で酸化させることができる。ここで、2 回とも $^{17}\text{O}_2$ ガスで酸化させても良いと考えるかもしれないが、酸素量を調節する圧力計の目盛り

があまり微調整が効かないため、誤差が大きくなる。そのため、確実に酸素量を見積もれる過酸化銀 Ag_2O_2 の酸化剤を使用した。このようにして、石英管中で安全な圧力下において合成することができ、十分な試料の量も確保することができる。

まず、 $\text{CdO}+\text{Os}$ を Ag_2O_2 によって半分だけ酸化させたものを多く作製しておいた。これは $^{17}\text{O}_2$ で酸化させる前に、 $^{16}\text{O}_2$ によって最適な O_2 の量を見積もる為、必要になる。たとえば、

$$\text{CdO} \quad 300\text{mg}$$

$$\text{Os} \quad 300\text{mg} \times 1.483 = 444.39\text{mg}$$

となり、 $\text{CdO}+\text{Os}$ をペレットに成型したものは 732.5mg であった。これを半分だけ酸化させる Ag_2O_2 の量は計算すると、

$$\frac{1.4813}{2.4813} \times 732.5\text{mg} \times \frac{1}{190.23} \times \frac{5}{4} \times 247.735\text{g/mol} = 711.9\text{mg}$$

$$711.9/2 = 355.9\text{mg}$$

355.9mg と見積もることができた。これをペレットに成型したものを図 3.1 のように真空封管した石英管内に配置してボックス炉内で反応させた。

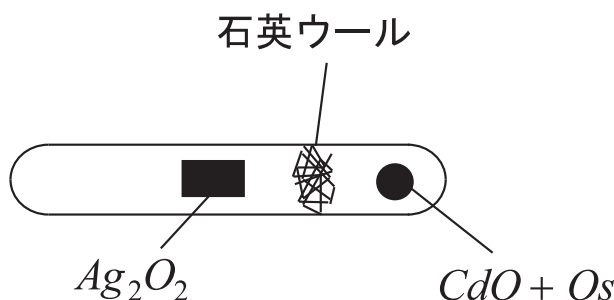


図 3.1: Ag_2O_2 と $\text{CdO}+\text{Os}$ の石英管内の配置図

次に、図 3.2 は $\text{CdO}+\text{Os}$ を半分だけ酸化させるための $^{17}\text{O}_2$ の量を見積もり、 $\text{CdO}+\text{Os}$ とともに石英管内に封管するための装置の模式図である。以下の手順により行なう。

- (1) はじめに、全てのバルブを開け、真空装置で全体を真空に引く。
- (2) AバルブとCバルブを閉める。酸素ポンペを開けて、Cバルブまで $^{17}\text{O}_2$ が満たされたら酸素ポンペを閉める。Cバルブを開けると $^{17}\text{O}_2$ が石英管とAバルブまでいきわたる。これを繰り返し、圧力を計ることで適切な $^{17}\text{O}_2$ の量を調節する。
- (3) 適切な圧力になったら、Bバルブを閉める。石英管をメッキングの下の部分まで液体窒素につけ、 $^{17}\text{O}_2$ が凝縮することで石英管内に入ってくるまで少し待つ。(図 3.3)
- (4) $^{17}\text{O}_2$ が石英管内に凝縮したらメッキングした部分をガスバーナーで焼ききる。

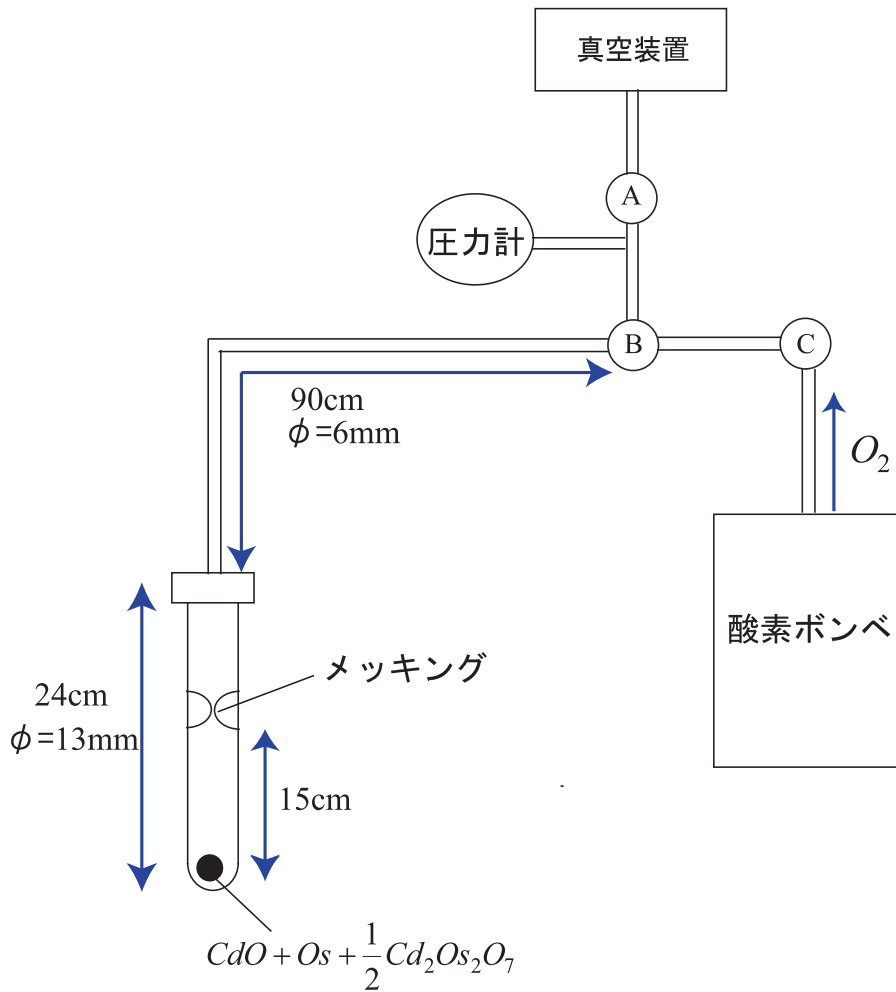


図 3.2: $^{17}\text{O}_2$ の見積もりと石英管の封管をするための装置の模式図

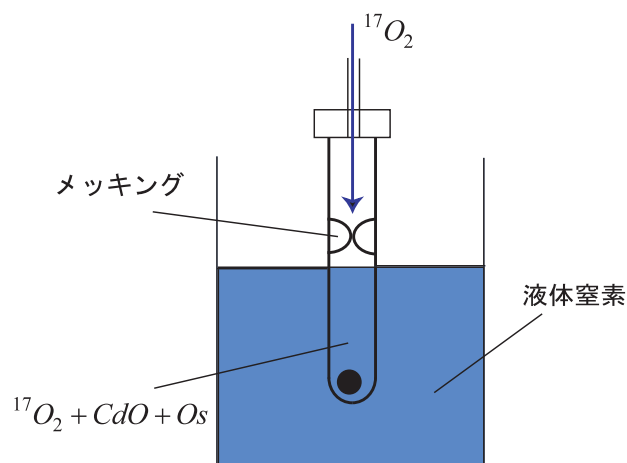


図 3.3: 液体窒素を用いた $^{17}\text{O}_2$ の凝縮による封管

$^{17}\text{O}_2$ の量は状態方程式 ($PV=nRT$) からある程度見積もることができる。ここで、 P は圧力計の圧力を示し、 V は石英管から B バルブまでの体積、 n は $^{17}\text{O}_2$ の物質量、 R は気体定数 0.082J/mol/K 、 T は温度である。

上記の方法でいくつか条件を変えて合成し、最適な $^{17}\text{O}_2$ の量を探す。ここで、 $^{17}\text{O}_2$ は高価なため、 $^{16}\text{O}_2$ を使用した。このとき、圧力計の目盛りの微調整が効かないため、ここでの圧力を $P=0.15\text{atm}$ に固定する。試料の質量を 90、100、110、115mg と変化させて酸化を行なうことで、 $^{16}\text{O}_2$ の量を調節した。その結果、100mg が粉末 X 線回折により、一番不純物が少なかった。従って、 $P=0.15\text{atm}$ 、 $m=100\text{mg}$ の条件で ^{17}O による酸化を行い、合成した試料の粉末 X 線回折の結果が図 3.4 である。本研究ではこの試料を用いて実験を行っている。この試料の X 線回折の結果から CdO や OsO_2 の不純物が非常に少ないことがわかる。

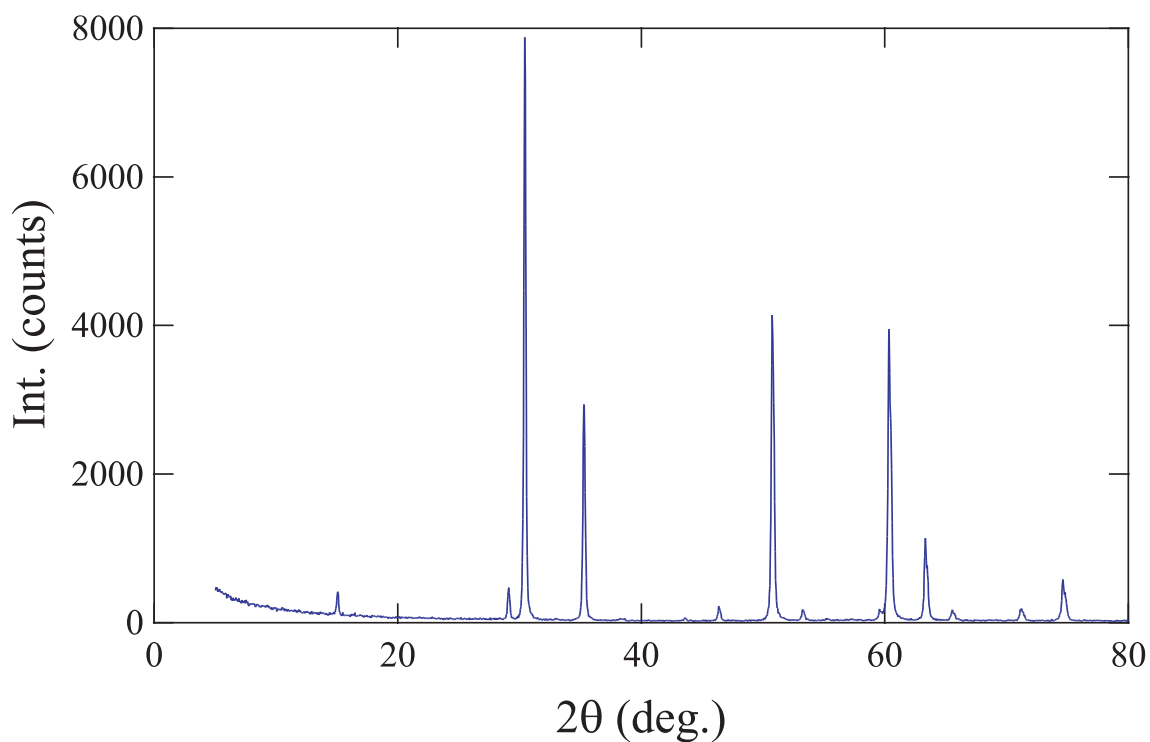


図 3.4: 本研究で用いている ^{17}O 置換した $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の粉末 X 線回折

3.2 測定

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の NMR 測定を行なった原子核は ^{17}O 核 ($\gamma_n=5.7718 \text{ MHz/T}$)、 ^{113}Cd 核 ($\gamma_n=9.4490 \text{ MHz/T}$) である。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の約 100mg の粉末試料はセロハンテープで作った直径 3mm の筒に入れて片側にアルルダイト、反対側に耳掻きのワタで栓をして、筒の外側にコイルを巻いて測定を行なった。コイルは広範囲の周波数に対応するために、何度か作り変えた。作製したコイルはそれぞれ、21.5MHz~88MHz (銅線, $\phi = 0.2\text{mm}$, 15 巻き)、22.5MHz~91.7MHz (銀線, $\phi = 0.2\text{mm}$, 15 巻き)、15MHz~50MHz (銅線, $\phi=0.2\text{mm}$, 20 巻き)、6.5MHz~21MHz (銅線, $\phi=0.1\text{mm}$, 40 巻き)、3MHz~9MHz (銅線, $\phi=0.05\text{mm}$, 80 巻き) の周波数に対応するものである。

^{17}O -NMR に関しては金属相のスペクトル及びナイトシフト、核磁気緩和率 $1/T_1$ (7Tesla 超伝導マグネット) 絶縁体相の磁場中 NMR スペクトル (12Tesla 超伝導マグネット)、4.2K におけるゼロ磁場スペクトル (ゼロ磁場共鳴測定装置) を測定した。

一方、 ^{113}Cd -NMR に関しては金属相のスペクトル及びナイトシフト、核磁気緩和率 $1/T_1$ (7Tesla 超伝導マグネット) を測定した。

いま、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の結晶構造を NMR 測定からの視点で見よう。まず、 ^{17}O -NMR 測定をする場合、O サイトと O' サイトで位置が異なるので、周囲の影響により異なるスペクトルの形状、シフトが得られるはずである。O サイトは核スピン 5/2 なので電気四重極相互作用の 1 次、2 次摂動の影響があり、2 つの Os の超微細結合を強く受けることからナイトシフトの異方性が存在する (図 3.5)。一方、O' サイトは Cd の四面体の中心にあり、サイト対称性が立方対称であるために電場勾配がゼロで、そのため電気四重極相互作用やシフトの異方性は存在しない (図 3.6)。次に Cd サイトは核スピン 1/2 であるので電気四重極モーメントがないので電気四重極相互作用の影響はない。Cd サイトの対称性は $\bar{3}m$ であり、3 回対称軸を有しているためナイトシフトは軸対称の異方性がある (図 3.7)。

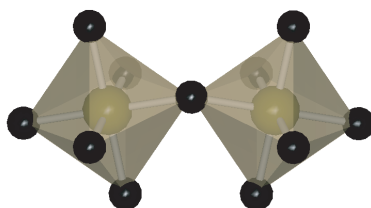


図 3.5: Os を中心とした O サイトの八面体

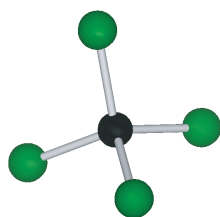


図 3.6: O' サイトを取り囲む Cd の四面体

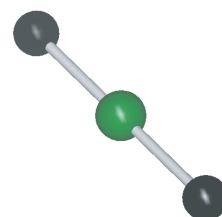


図 3.7: Cd の O' サイトとの結合

第4章 結果・考察

4.1 金属相、M-I転移近傍

最初に金属相、M-I転移近傍の性質を調べる為に、 ^{17}O -NMR スペクトルと ^{17}Cd -NMR スペクトルを測定した。そこから、温度変化によるスペクトル形状、信号強度の変化や M-I 転移近傍でのヒステリシスの有無を確認した。また、各サイトのナイトシフトから超微細結合定数を見積もった。

4.1.1 ^{17}O -NMR スペクトルとナイトシフト

金属相での ^{17}O -NMR 測定による 250K~290K までの中心線スペクトルとサテライトスペクトルを図 4.1、図 4.2 に示す。本研究は $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の粉末試料を用いているので、そのスペクトルの形状は粉末パターンと呼ばれる特徴的な形になる。また、金属相の ^{17}O -NMR スペクトル（中心線）は O サイトと O' サイトの 2 種類の異なる形状のスペクトルが観測される。

まず、金属相の中心線スペクトルから見ていく。図 4.1 において、左右非対称に広がっているスペクトルは異方的ナイトシフトと電気四重極相互作用の 2 次摂動の影響を受けた O サイトの粉末パターンである。

一方、図 4.1 において、中心にある鋭いスペクトルは O' サイトのスペクトルである。O' サイトは Os との超微細結合による等方的ナイトシフトのみ影響し、スペクトルの形状は鋭いものとなると考えられる。また、後述するように、ナイトシフトと線幅が磁化率と同じ温度依存性を示すことから不純物によるスペクトルではないことがわかる。従って、得られたスペクトルは ^{17}O 核の周囲の結晶構造をよく反映しており、予想通りのスペクトル形状であるといえる。

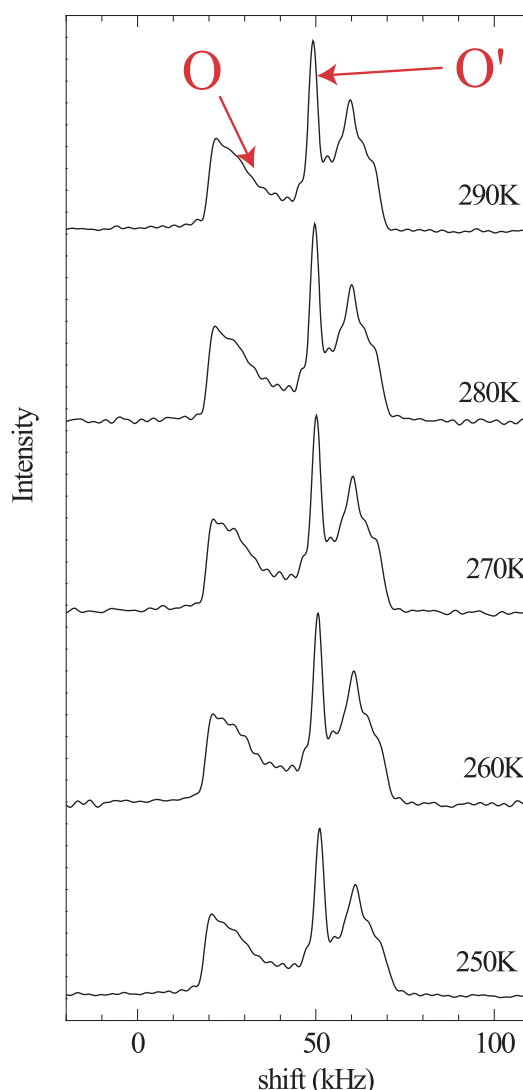


図 4.1: 250K~290K における ^{17}O -NMR 中心線スペクトル

また、250K から 290K までの間で、中心線スペクトルの形状変化はほとんどみられない。すなわち、スペクトルの形状を見る限りでは M-I 転移温度付近までは磁気的な異常は起こっていないように見える。

次に、O サイトのスペクトルは電気四重極相互作用の 1 次摂動により中心線スペクトルの裾にサテライトスペクトルが現れる。図 4.2 は 250K で観測されたサテライトスペクトルで、広い周波数範囲に分布している為に、磁場スイープにより測定した。従って、横軸が磁場になっている。図 4.2 のサテライトスペクトルから、O サイトの中心線スペクトルを計算により再現する為に必要な O サイトの電場勾配の最大主軸 (z 軸) の値 ν_Q と非対称パラメータ η を見積もることができる。図 4.2 のような値の割り当てから、

$$\nu_Q = 0.548 \text{ MHz} \quad (4.1)$$

$$\eta = 0.138 \quad (4.2)$$

と決定した (付録参照)。

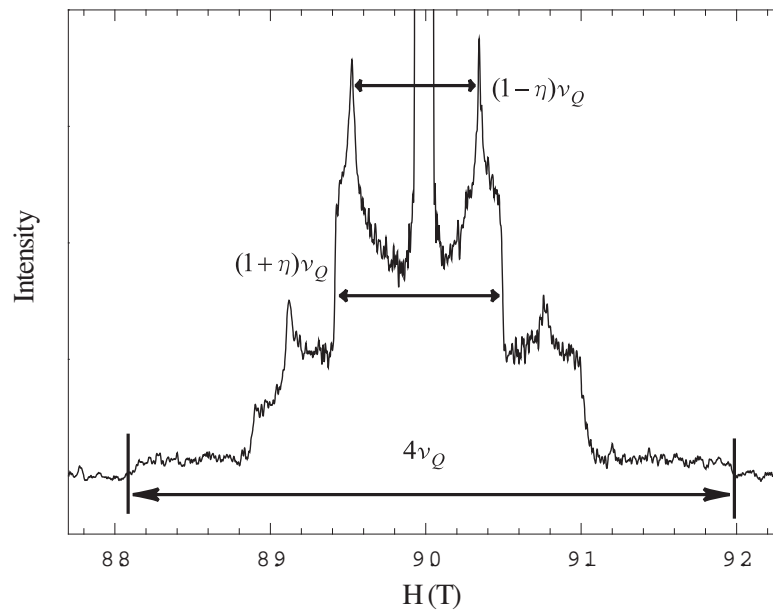


図 4.2: サテライトスペクトル (250K) 横軸は周波数ではなく磁場スイープにより測定したため、磁場で表している。

M-I 転移近傍のスペクトル

図 4.3 は M-I 転移温度近傍における ^{17}O -NMR スペクトル (中心線) である。スペクトルは 230K から 220K までのせてある。230K では金属相でのスペクトルの形状をしているが、 $T_{MI}=226\text{K}$ に近づくにつれて、O サイトのスペクトルの信号強度が弱くなっていることがわかる。一方、O' サイトのスペクトルは MI 転移温度以下でわずかに線幅が広がるが、信号強度の積分値は変化していない。

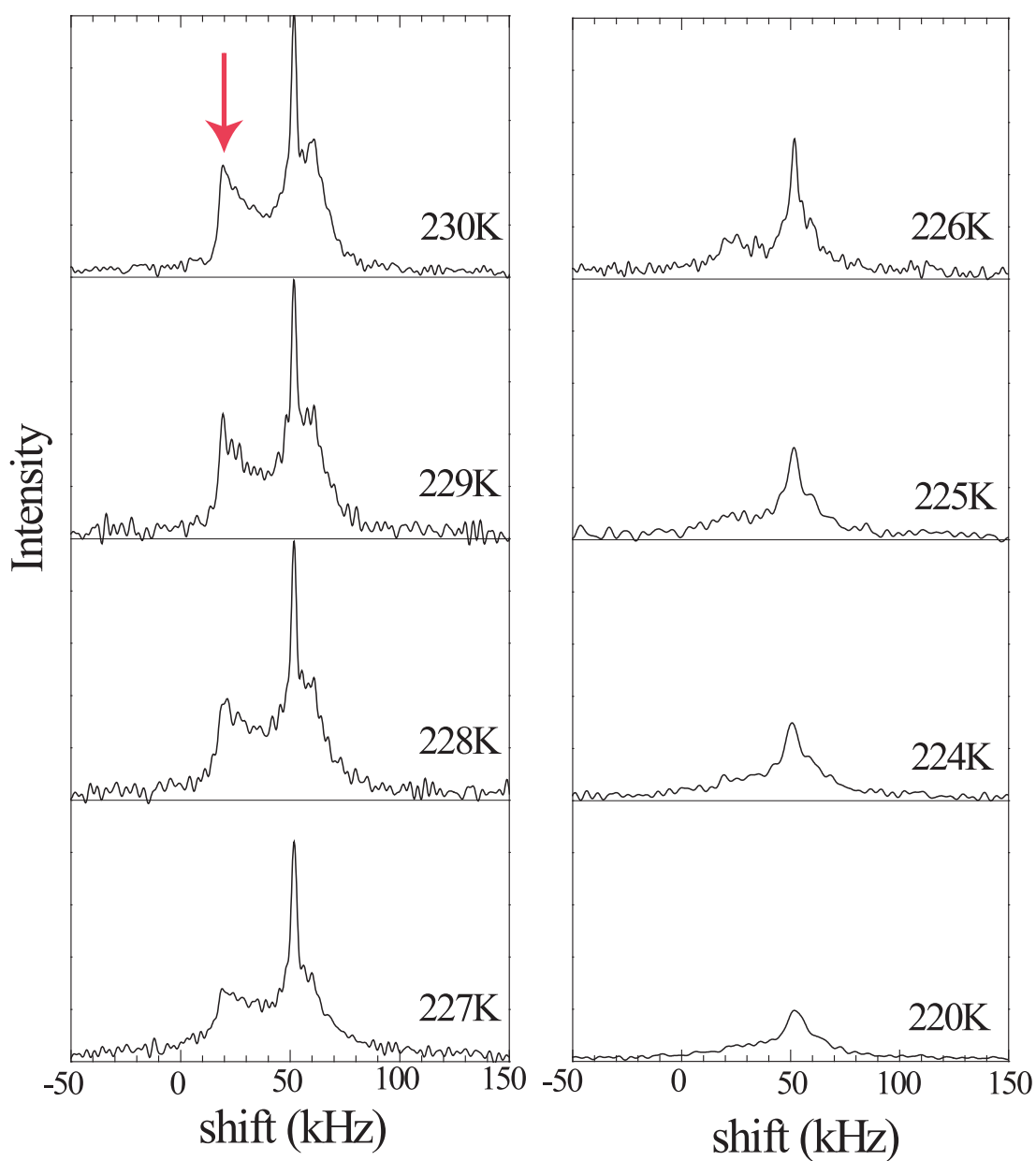


図 4.3: M-I 転移温度近傍における ^{17}O -NMR スペクトル

図 4.4 は図 4.3 において矢印で示したピークの強度をプロットしたものである。これをみると、228K~226K の間においてピークの強度が減少しているのがわかる。このピークの強度の減少は磁気秩序によって内部磁場が発生し、線幅が大きく増大した為であると考えられる。後述するように、低温の測定で実際に大きな幅が観測された。また、赤は昇温、黒は冷却過程で測定したスペクトルのピークの強度である。スペクトルの形状、信号強度共にほとんど違いはみられず、ヒステリシスはないことがわかった。やはりこの物質の M-I 転移は 2 次転移である。

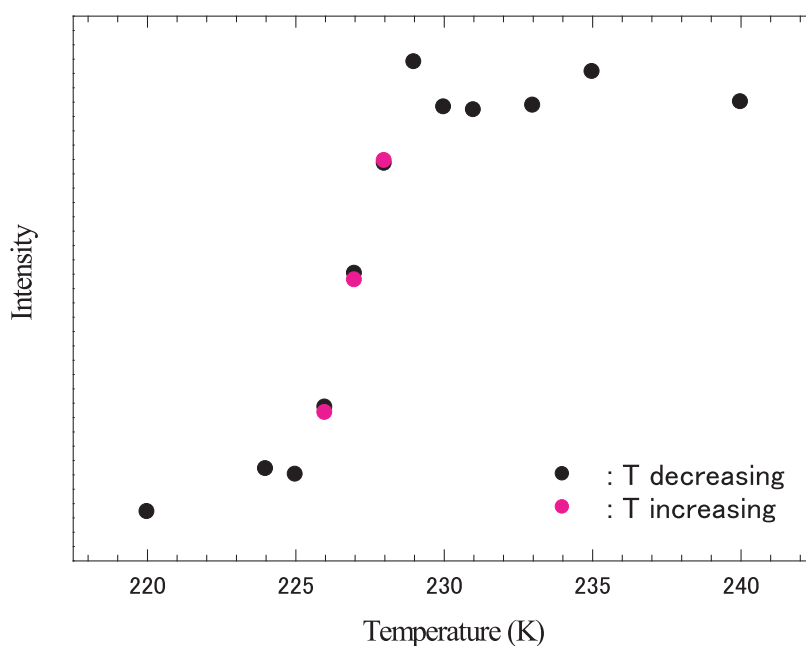


図 4.4: 図 4.3 の矢印で示したピークにおける Intensity の温度変化

O' サイトのナイトシフトと線幅

図 4.5 に O' サイトのナイトシフトの温度依存性を示す。金属相では温度を下げると温度に比例してナイトシフトが増大している。しかし、M-I 転移温度直下で劇的にナイトシフトが減少している。一方、絶縁体相では目立った変化は見られず、温度によらずほぼ一定である。

図 4.6 に O' サイトの線幅の温度依存性を示す。線幅においても M-I 転移温度近傍である 230K~220K の間で変化している。これは図 4.3 においても線幅の広がっていく様子が見える。このように線幅が M-I 転移温度近傍において急激に変化しているということは、中心線スペクトルにおける鋭いスペクトルが、不純物によるものではなく、O' サイトに起因するスペクトルであることを示している。

O' サイトのナイトシフトは M-I 転移近傍で減少し、O' サイトの線幅は O サイトのスペクトルが消失していくことと比べるとわずかに広がっているだけである。これから O' サイトでは M-I 転移温度以下において磁気秩序に伴い内部磁場が消失していると考えられる。

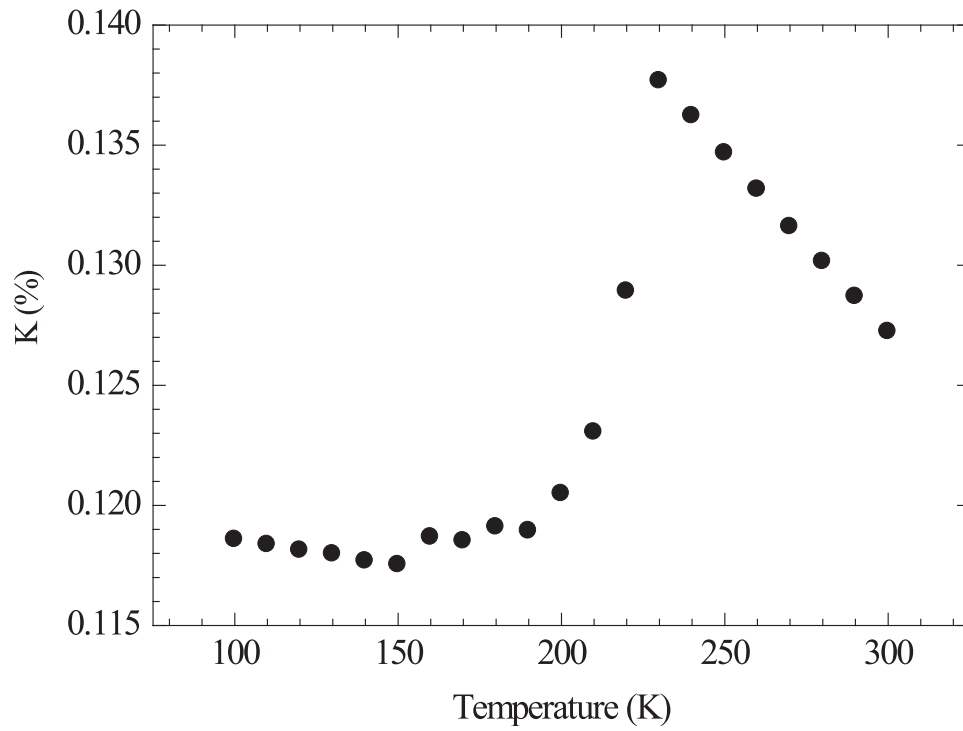


図 4.5: O' サイトのナイトシフトの温度依存性

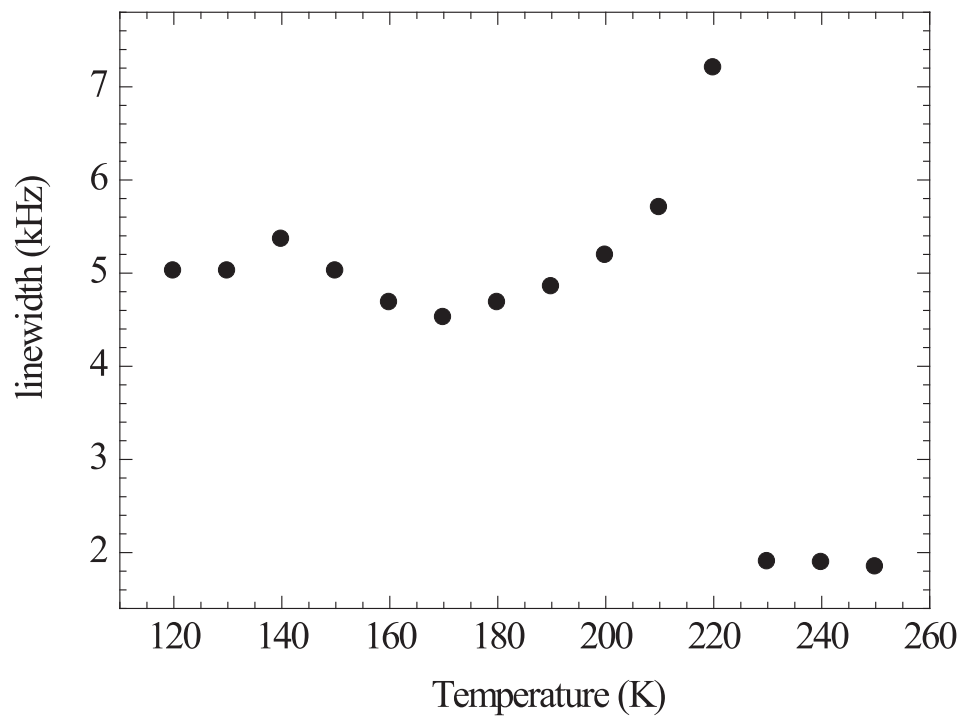


図 4.6: O' サイトの線幅の温度依存性

O' サイトの K- χ プロット

O' サイトの中心線スペクトルからナイトシフトを求め、K- χ プロットから超微細結合定数を見積もる。O' サイトは鋭いスペクトルなので、各温度におけるスペクトルのピークの周波数からナイトシフトを見積もった。O' サイトの超微細結合定数は図 4.7(a) の K- χ プロットから以下のように決定した。

$$A_{O'} = 2.11 \pm 0.13 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.3)$$

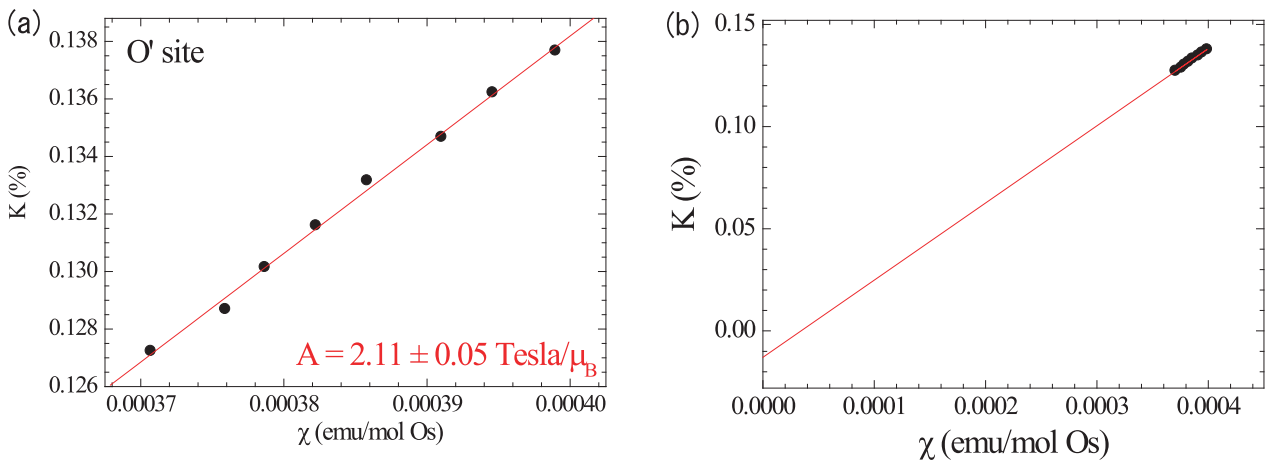


図 4.7: (a)O' サイトの K- χ プロット、(b) 図 (a) におけるフィッティングの切片

ここで、O' サイトの K- χ プロットから金属相の磁化率は Curie-Weiss 則と考えるより温度変化する交換増強 Pauli 常磁性と考える方が良いことがわかる。まず、シフト、磁化率はスピンによる項と温度に依存しない項（反磁性、VanVleck）に分けると

$$K = K_{spin}(T) + K_{ch} = K_{spin}(T) + K_0 \quad (4.4)$$

$$\chi = \chi_{spin}(T) + \chi_{dia} + \chi_{vv} = \chi_{spin}(T) + \chi_0 \quad (4.5)$$

のように書ける。K- χ プロットは spin の項だけで行うと切片は必ず原点を通るが、実際には温度に依存しない項があるために原点からはわずかにずれる。そのときの K- χ プロットは

$$K - K_0 = A(\chi - \chi_0) \quad (4.6)$$

$$K = A\chi + K_0 - A\chi_0 \quad B = K_0 - A\chi_0 \quad (4.7)$$

のように表すことができる。B は図 4.7(b) の切片であるので、図から見積もると、 $B = -1.29 \times 10^{-4}$ である。このとき、O' サイトは Os と結合してなく、ほとんど孤立したイオンと考えると K_0 は十分小さいと仮定して無視する。K=0 とすると温度に依存しない磁化率 $\chi_0 = -\frac{B}{A}$ は $\chi_0 \sim 3.4 \times 10^{-5} \text{ emu/mol Os}$ と求めることができた。これは Curie-Weiss 則から求めた $\chi_0 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ emu/mol Os}$ と比べると約一桁小さいことがわかる。従って、Curie-Weiss 則から求めた χ_0 は VanVleck の磁化率にしては大き過ぎる。よって、遍歴的であると考えた方がよい。

○サイトのK- χ プロット

○サイトの中心線スペクトルからナイトシフトを求め、K- χ プロットを行い超微細結合定数を求める。まず、○サイトにおけるナイトシフトの主軸の方向は図4.8のようになっている。○サイトの対称性はxy面とyz面がミラー面になっており、2つのミラー面が直交している(2mm)。そのため、ナイトシフトの主軸(x軸、y軸、z軸)は電場勾配の主軸と共通である。

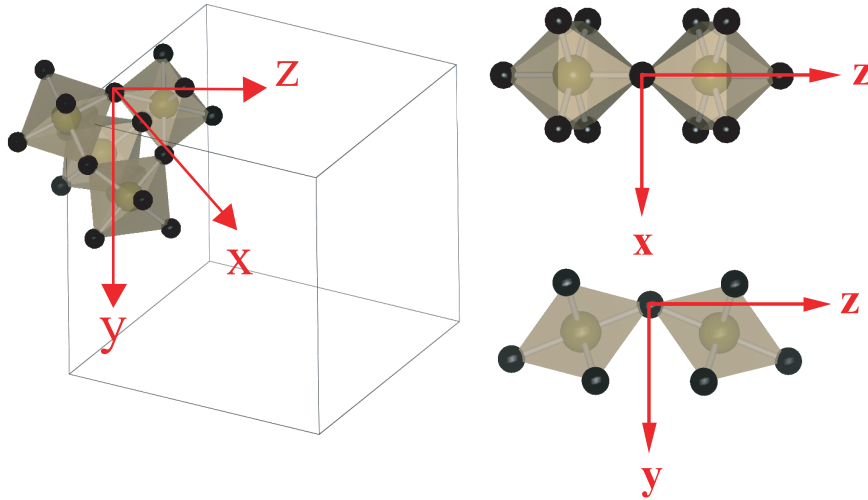


図 4.8: 電場勾配とナイトシフトの主軸

ここで、図 4.8 の主軸の各方向の超微細結合定数 A_x 、 A_y 、 A_z は超微細結合定数の等方的成分 A_{iso} と異方的成分 A_{ax} 、 A_{asym} と以下の関係にある。

$$A_{iso} = \frac{A_x + A_y + A_z}{3} \quad (4.8)$$

$$A_{ax} = A_y - \frac{A_x + A_z}{2} \quad (4.9)$$

$$A_{asym} = A_z - A_x \quad (4.10)$$

○サイトのスペクトルは電気四重極相互作用の2次摂動によるシフトと等方的、異方的ナイトシフトを考慮することによって再現することができる。従って、等方的、異方的なナイトシフトの主値は実験結果を再現するように決定した(詳しくは付録参照)。図 4.9 は 290K における○サイトの中心線スペクトルと計算により実験結果を再現したものである。

このようにして、フィッティングパラメータとして見積もったナイトシフトから K- χ プロットを行なったものが図 4.10(等方的成分)、4.11(軸対称成分)、4.12(非対称成分)である。

その結果、超微細結合定数は以下のように決定した。

$$A_{iso} = 0.88 \pm 0.13 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.11)$$

$$A_{ax} = 2.20 \pm 0.14 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.12)$$

$$A_{asym} = -2.46 \pm 0.13 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.13)$$

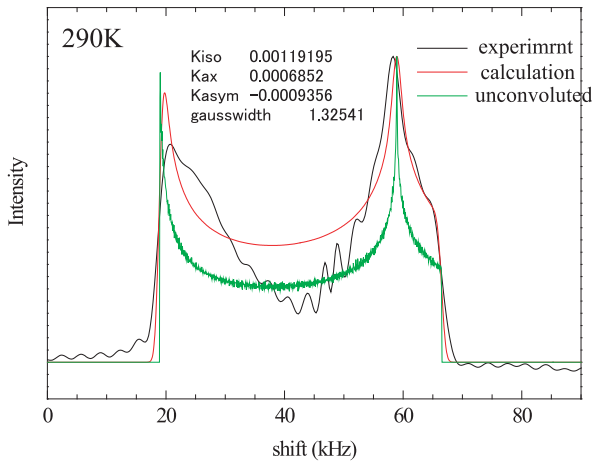


図 4.9: 計算による中心線スペクトルの再現

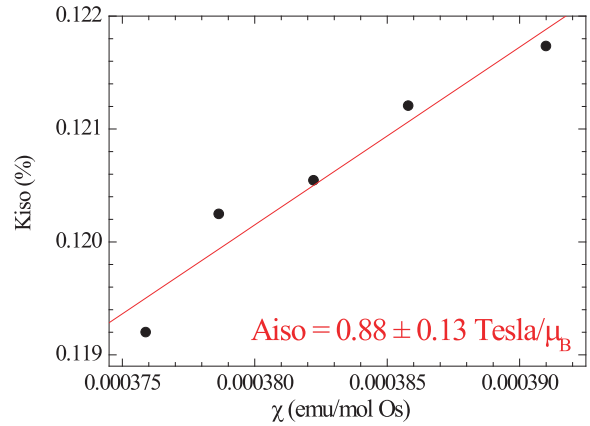


図 4.10: K_{iso} - χ プロット

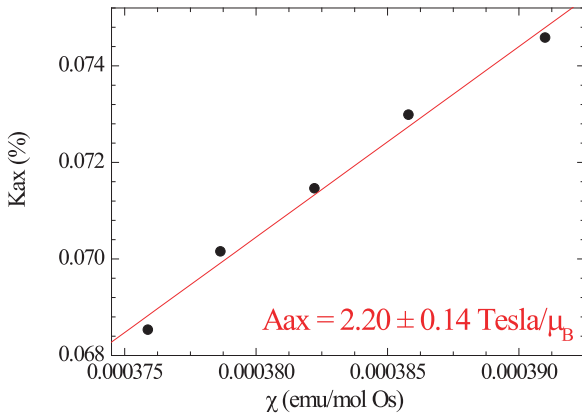


図 4.11: K_{ax} - χ プロット

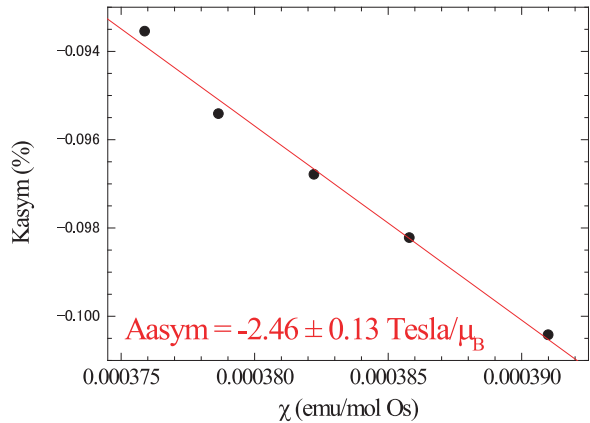


図 4.12: K_{asym} - χ プロット

また、(4.8) 式、(4.9) 式、(4.10) 式の関係を使って、主軸方向の超微細結合定数 A_x 、 A_y 、 A_z は

$$A_x = 1.37 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.14)$$

$$A_y = 2.35 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.15)$$

$$A_z = -1.08 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.16)$$

と求めることができた。これをみると y 軸が一番大きくなることがわかった。また、 O' サイトの超微細結合定数 $A_{O'}$ と O サイトの y 軸の超微細結合定数 A_y を比べると、同じ程度の大きさであることがわかる。また、 O サイトの z 軸の超微細結合定数は負の値になっている。これは O_s のスピン密度が π 結合により、 O サイトの p 軌道までしみだしていることに起因していると考えられる。すなわち、図 4.13 に示したように O サイトの位置にしみだしたスピン密度が z 軸の負の方向に双極子磁場を発生させる。

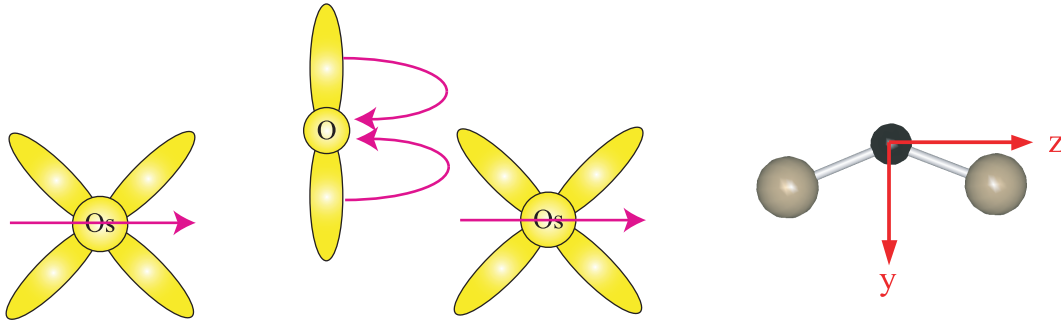


図 4.13: z 軸の超微細結合

O サイトの常磁性状態における超微細結合について

O サイトの超微細結合定数について考える。O サイトは両側の最隣接 Os から超微細結合を通して超微細磁場を受ける。一様磁化が発生している場合、Os の磁気モーメントは同じ方向を向いているので、そのときの O サイトにおける超微細磁場を

$$\vec{H}_{int} = A^{(1)}\vec{m}^{(1)} + A^{(2)}\vec{m}^{(2)} \quad (4.17)$$

$$\vec{m}^{(1)} = \vec{m}^{(2)} \quad (4.18)$$

と表すことにする。 $m^{(1)}$ 、 $m^{(2)}$ はそれぞれ $Os^{(1)}$ 、 $Os^{(2)}$ の磁気モーメントである。 $A^{(1)}$ 、 $A^{(2)}$ はそれぞれ $Os^{(1)}$ 、 $Os^{(2)}$ からの超微細結合テンソルで、O サイトの対称性 ($2mm$) から

$$A^{(1)} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & A_{zy} \\ 0 & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \quad A^{(2)} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & -A_{zy} \\ 0 & -A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

と書け、(4.17) 式から超微細磁場を求めると、

$$\vec{H}_{int} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & A_{zy} \\ 0 & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & -A_{zy} \\ 0 & -A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

$$= 2 \begin{pmatrix} A_{xx} \cdot m_x \\ A_{yy} \cdot m_y \\ A_{zz} \cdot m_z \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

となり、超微細結合テンソルの対角項成分のみが残る。

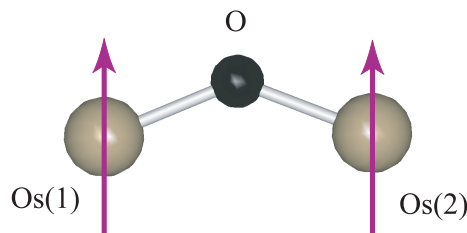


図 4.14: 一様磁化の場合の O サイトにおける Os からの超微細結合

4.1.2 ^{113}Cd -NMR スペクトルとナイトシフト

Cd サイトは核スピンの $1/2$ なので電気四重極相互作用はなく、3 回対称軸を有しているために異方的ナイトシフトは軸対称成分に限られる。よって、Cd サイトのスペクトル形状は軸対称特有な粉末パターンを形成する。図 4.15 は 300~226K において得た Cd サイトのスペクトルであり、典型的な軸対称の粉末パターンが観測された。また、300K から温度を下げて 240K まで形状の変化はほとんどみられない。M-I 転移温度付近である 230K まで温度を下げると、スペクトルの左のピークの信号強度が小さくなり始め、226K になるとほとんど消失する。

図 4.16 は M-I 転移近傍における図 4.15 の矢印で示したピークの信号強度をプロットしたものである。Cd サイトにおいても O サイトと同じように 228K~226K の間で信号強度が急激に減少していることがわかる。また、赤丸は昇温、黒丸は冷却過程での測定であるが、これも O サイトと同様に信号強度、スペクトルの形状共に変化は見られず、ヒステリシスは無いことがわかる。M-I 転移温度以下での Cd-NMR 信号の消失は O サイトと同様に磁気秩序の発生を示している。

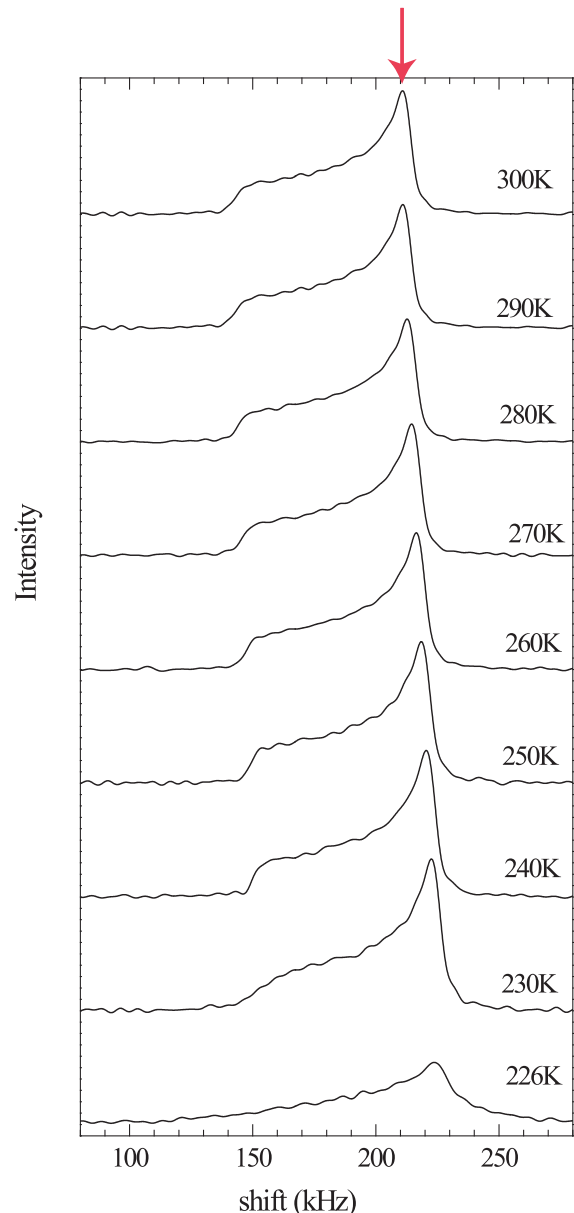
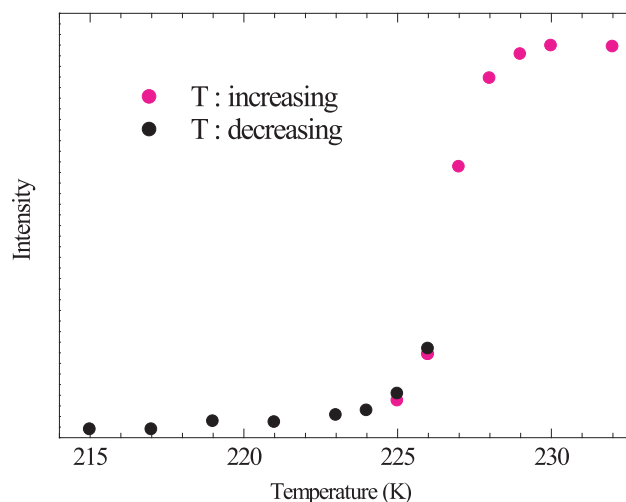
図 4.15: ^{113}Cd -NMR スペクトル

図 4.16: 図 4.15 において矢印で示したピークの Intensity の温度変化

CdサイトのK- χ プロット

CdサイトのナイトシフトはOサイトのナイトシフトと同じように軸対称での粉末パターンによる計算から実験結果を再現することで求めることができる(付録参照)。図4.17は計算による実験結果を再現したスペクトルとナイトシフトの値である。これを見ると、実験結果をよく再現できていることがわかる。

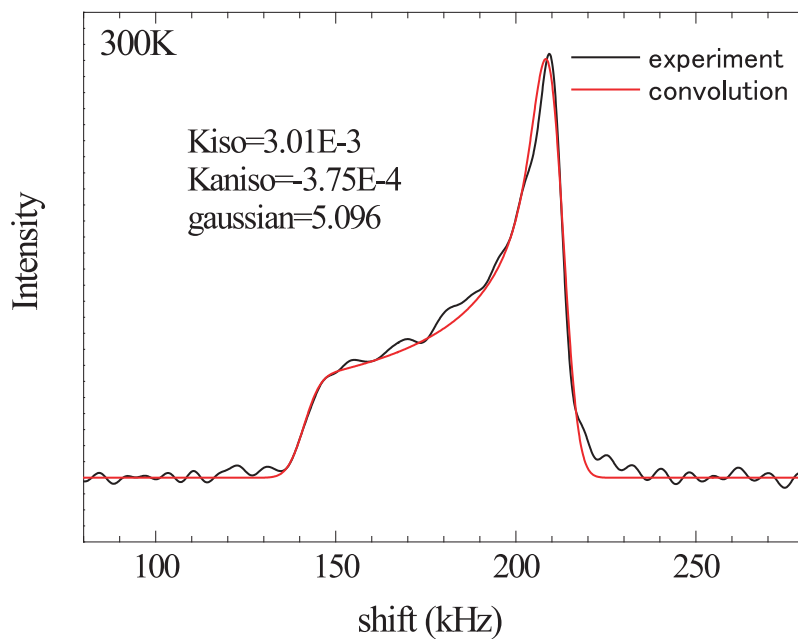


図 4.17: 計算による Cd-NMR スペクトルの再現

これから、フィッティングパラメータとして求めた K_{iso} と K_{aniso} により K- χ プロットを行なったものが、図 4.18、図 4.19 である。

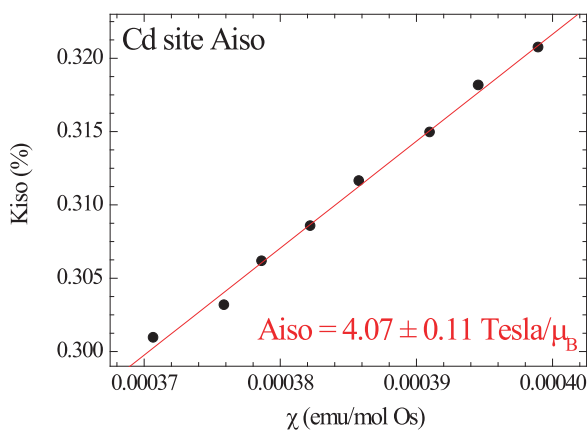


図 4.18: Cd サイト Kiso- χ プロット

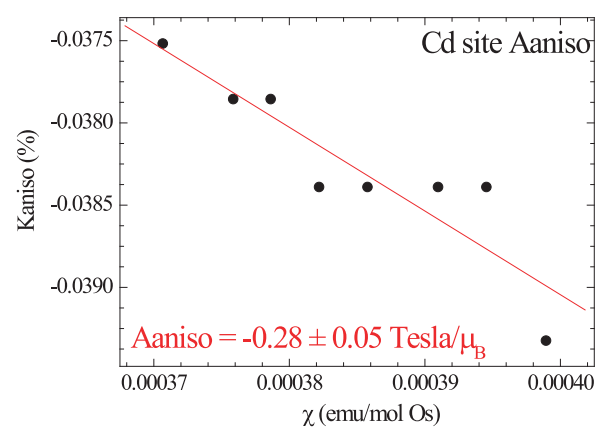


図 4.19: Cd サイト Kaniso- χ プロット

図 4.18 と図 4.19 から Cd サイトの超微細結合定数の等方的成分と異方的成分は

$$A_{iso} = 4.07 \pm 0.11 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.22)$$

$$A_{aniso} = -0.28 \pm 0.05 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.23)$$

となった。この値から、Cd サイトにおける超微細結合定数の等方的成分は O' サイトの超微細結合定数 $A_{O'}=2.11 \text{ Tesla}/\mu_B$ よりも約 2 倍ほど大きい結果となった。また、異方的サイトシフトはほとんど温度変化がなく、超微細結合定数の異方的成分は小さい。

ここで、Cd サイトの 3 回対称軸 (O'-Cd-O' 結合軸に平行) に対して平行成分と垂直成分の超微細結合定数を見積もることができ、その関係は

$$A_{iso} = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3} \quad (4.24)$$

$$A_{aniso} = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{3} \quad (4.25)$$

である。計算すると、

$$A_{\parallel} = 3.50 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.26)$$

$$A_{\perp} = 4.36 \text{ Tesla}/\mu_B \quad (4.27)$$

となり、やはり異方性は小さく、ほとんど等方的である。これは Cd サイトの s 軌道による Fermi 接触相互作用によるためだと考えられる。

4.2 磁気ダイナミクス

次に磁気的なダイナミクスを調べるために、スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を O' サイトと Cd サイトにおいて測定した。O サイトのスペクトルは金属相において O' サイトのスペクトルに重なっており、また電気四重極相互作用の 2 次摂動によって左右非対称に広がっている。そのため、O サイトのスピン-格子緩和率 $1/T_1$ は測定していない。

4.2.1 O' サイトの $1/T_1$

図 4.20 に O' サイトにおける $1/T_1 T$ の温度依存性を示す。これを見ると金属相において $1/T_1 T$ が温度によらず一定になっており、M-I 転移温度近傍まで磁気的な揺らぎが変化していないことがわかる。しかしながら、O' サイトのナイトシフトは金属相において温度を下げていくと温度に比例して増大している。また、磁化率の振る舞いも温度に依存し、M-I 転移温度でピークを形成するように徐々に増大していく。これは交換相互作用が増大している為だと考えていた。しかし、金属相における O' サイトの $1/T_1 T$ の振る舞いはナイトシフトや磁化率の結果とは異なり、交換相互作用が増大するような磁気的な揺らぎは観測できていない。

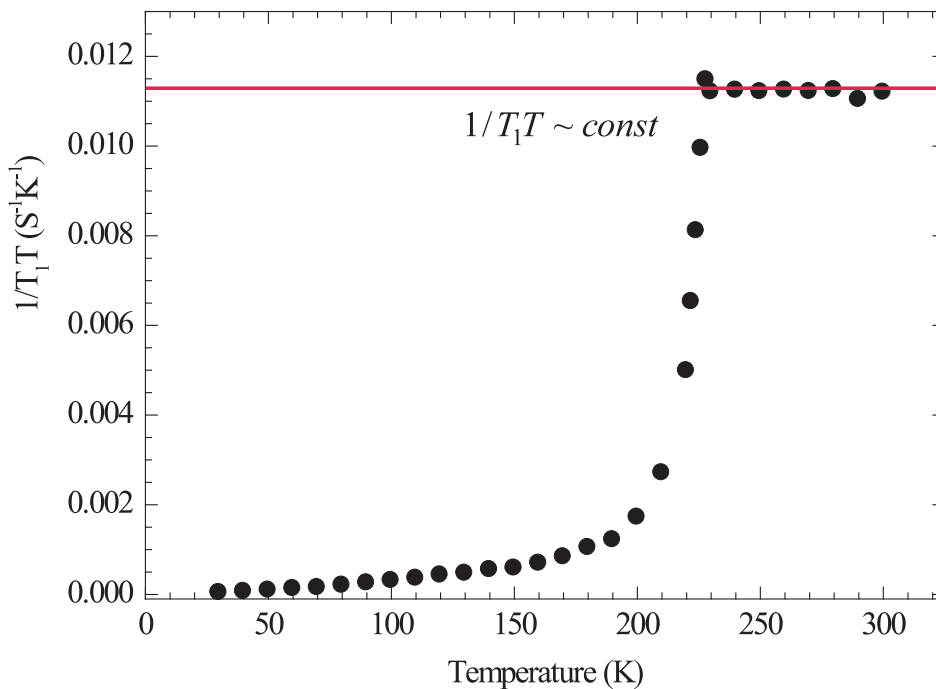


図 4.20: O' サイトにおける $1/T_1 T$ の温度依存性

228K 以下において急激に $1/T_1 T$ が減少する。通常、磁気秩序が発生すると、 $1/T_1 T$ は磁気転移温度でピークを示す。しかし、O' サイトではナイトシフト、線幅の温度変化などから、磁気秩序が発生すると内部磁場がキャンセルしていると考えられる。そのため、O' サイトの $1/T_1 T$ では磁気秩序に伴う臨界発散が観測されないのではないかと考えられる。

図 4.21 に縦軸、横軸共に対数表示した $1/T_1$ の温度依存性を示す。これを見ると 150K 以下において、 $1/T_1$ が温度の約 2.71 乗によく比例していることがわかる。もし、磁気励起にギャップがあれば $1/T_1$ は熱活性型

$$\frac{1}{T_1} \propto \exp\left(\frac{-\Delta(T)}{k_B T}\right) \quad \text{熱活性型} \quad (4.28)$$

となる関係が知られているが、実験結果とは異なる。従って、熱活性型ではなく磁気励起にギャップはないことがわかる。磁気励起が 3 次元スピン波であれば、 $1/T_1$ の振る舞いは

$$\frac{1}{T_1} \propto T^3 \quad \text{3次元スピン波} \quad (4.29)$$

となる。実験結果は 3 次元スピン波の振る舞いに近いが、(4.29) 式は内部磁場が発生している場合である。O' サイトはナイトシフトの M-I 転移温度以下の急激な減少から内部磁場がキャンセルしていると考えられるので (4.29) 式をそのまま比較することはできない。今のところ $\frac{1}{T_1} \propto T^{2.71}$ からどのような磁気励起であるのかは判断できない。また、 μSR の緩和率において磁気秩序を示した 150K では、O' サイトの $1/T_1 T$ には変化は見られなかった。

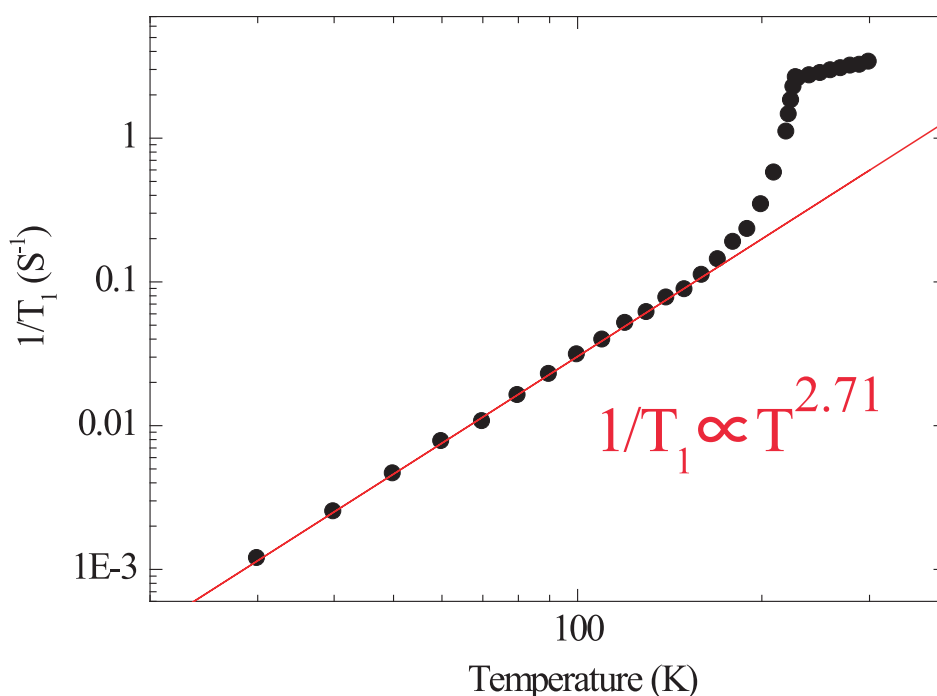


図 4.21: O' サイトにおける $1/T_1 T$ の温度依存性 (log スケール)

4.2.2 Cd サイトの $1/T_1$

図4.22 に Cd サイトの $1/T_1$ の温度依存性を示す。金属相では O' サイトと同様に、温度によらず一定の振る舞いを示している。

一方、M-I 転移近傍では O' サイトとは異なり、240K 付近から上昇し始め、226K でピークを示した。これは磁気秩序に起因する臨界発散であり、M-I 転移温度において磁気秩序が発生しているという強い証拠となる。絶縁体相では強い内部磁場を受けてスペクトルの信号強度が非常に小さくなってしまった為、残念ながら T_1 の測定はできていない。

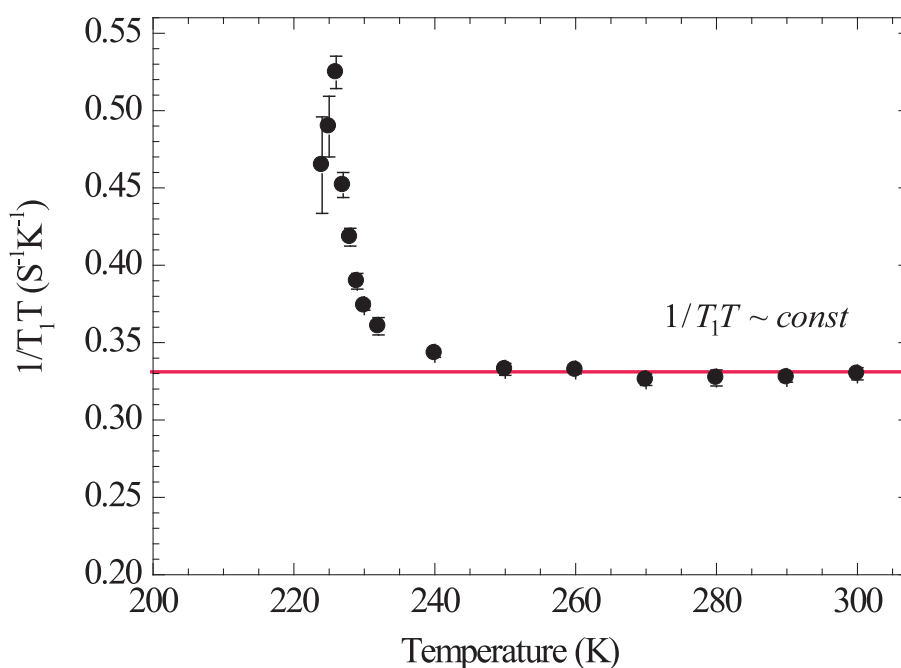


図 4.22: Cd サイト $1/T_1T$ の温度依存性

4.2.3 拡張コリン八則の $K(\alpha_q)$

電子同士の相関がない自由電子状態にある金属の場合にはスピン揺らぎに起因する緩和率とナイトシフトとの間には以下のような関係が成り立つ。

$$\frac{1}{T_1T} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right) \cdot K_s^2 \quad (4.30)$$

これはコリン八則と呼ばれ、 k_B はボルツマン定数、 \hbar はプランク定数、 γ_n は核磁気回転比、 γ_e は電子の磁気回転比である。これには電子同士の相互作用が含まれていないことから、実際の物質でこの関係式はほとんど成立していない。電子相関の効果を取り入れる近似として一様磁化率に対してストーナー模型、動的磁化率に対して乱雑位相近似 (RPA) を考えると、4.30 式は拡張コ

リンハ則として以下のように表される。

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right) \cdot K_s^2 \cdot K(\alpha_q) \quad K(\alpha_q) = \left\langle \frac{(1 - \alpha_0)^2}{(1 - \alpha_q)^2} \right\rangle \quad (4.31)$$

ここで、 $\alpha_q = I\chi_0(\mathbf{q})/2$ であり、 $I = U/N$ 、 U は同一原子上でのクーロン積分である。電子間に強磁性的な強い相関がある場合には $\chi_0(\mathbf{q})$ が $q=0$ 付近で増大するために $K(\alpha_q) \ll 1$ となる。逆に反強磁性的な相関が強い場合には $\chi_0(\mathbf{q})$ はある有限の波数 Q で増大するため $K(\alpha_q) \gg 1$ となる。自由電子の場合は $K(\alpha_q) = 1$ となり、4.30 式になる。

図 4.23 は O' サイトと Cd サイトによる $1/T_1 T$ とナイトシフトの等方的成分から各温度に対して見積もった $K(\alpha_q)$ である。

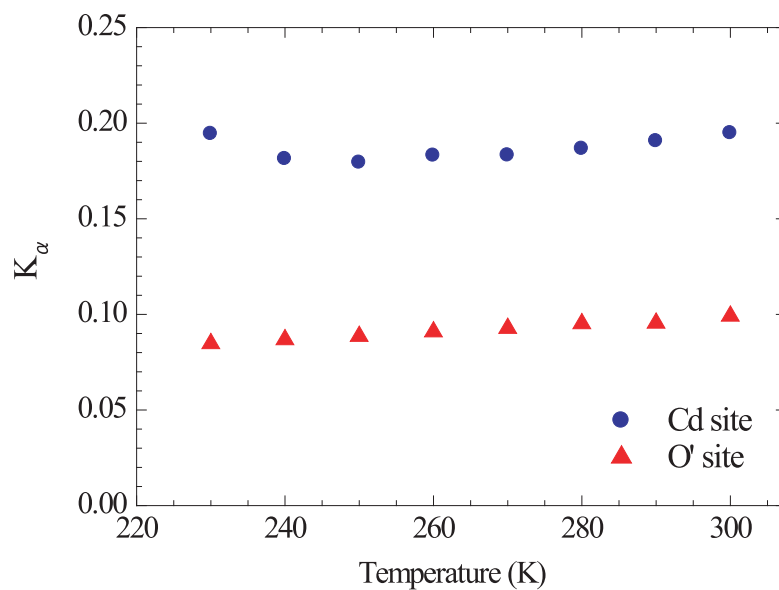


図 4.23: O' サイトと Cd サイトの K_α

Cd サイトと O' サイトの $K(\alpha_q)$ は温度によって少し異なるが、O' サイトが $K(\alpha_q)=0.095$ Cd サイトが $K(\alpha_q)=0.171$ である。この値からは $K(\alpha_q) \ll 1$ の強磁性的な相関があるという結果になった。確かに、金属相 ($T > T_{MI}$) の磁化率は温度を下げると徐々に増加していくことから、強磁性的な相関が強くなっている可能性がある。さらに、磁化率 (FC) 測定では弱強磁性も観測されている。

しかし、後述するように絶縁体相のスペクトルからは反強磁性秩序のスペクトル形状が観測されていることから、少なくとも Cd サイトの $1/T_1 T$ の臨界発散に寄与しているのは反強磁性的な揺らぎである。ここで、O' サイトは磁気秩序に伴い内部磁場が消失し、 $1/T_1 T$ が M-I 転移温度近傍において発散していないことから、反強磁性的な揺らぎは消失している。従って、金属相においても O' サイトでは反強磁性的な揺らぎが消失し、 $1/T_1 T \sim$ 一定になっていることは理解できる。しかしながら、M-I 転移温度近傍において反強磁性的な揺らぎが観測された Cd サイトの金属相 (250K 以上) もまた $1/T_1 T \sim$ 一定の振る舞いを示している。よって、 $K(\alpha_q)$ の値が小さいことは少なくとも金属相において反強磁性的な揺らぎは示唆していないことがわかるが、強磁性的な揺らぎを反映しているかは判断できない。

4.3 絶縁体相のスペクトル

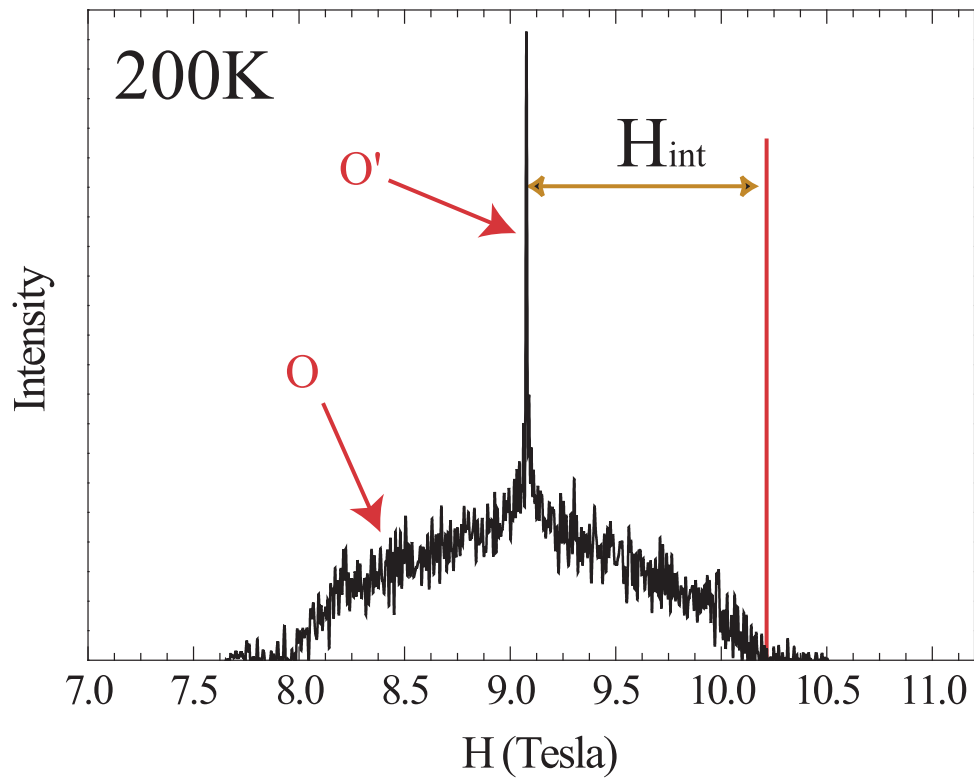
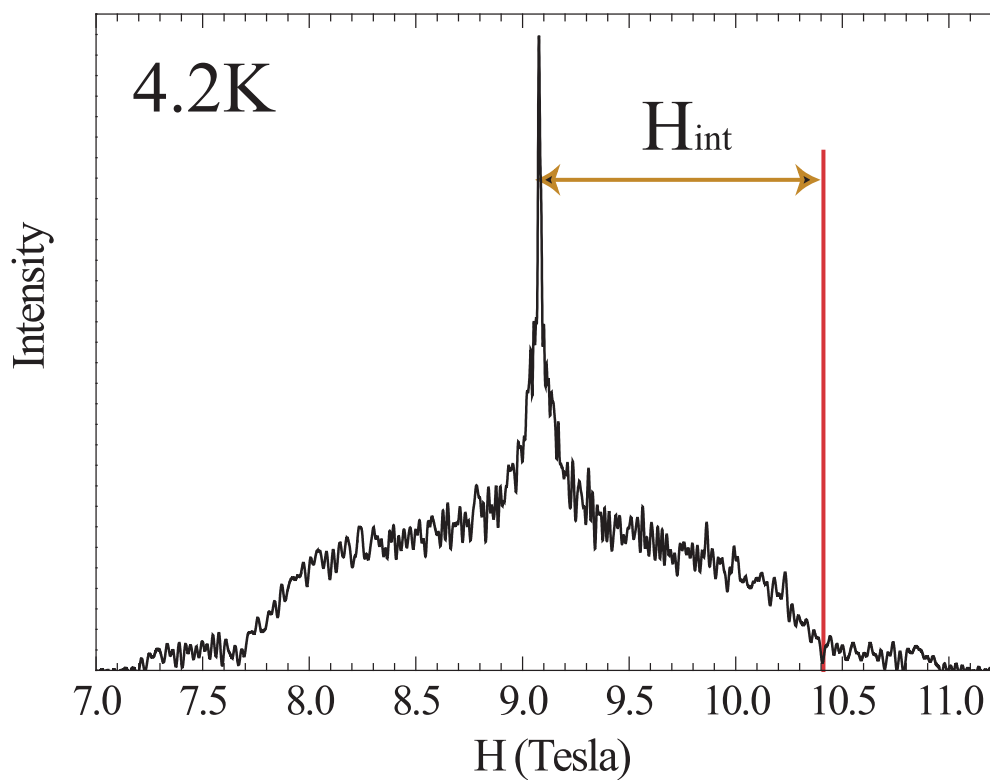
M-I転移温度近傍においてO'サイトの信号強度は変わらず存在した。しかし、Oサイトの信号強度は急激に減少していった。これはOサイト、Cdサイトの信号強度はOsからの強い内部磁場を受けて、大きくシフトしまったと推測される。従ってシフトしたスペクトルは一度の測定では見えないため、FTsum(一定の周波数間隔で測定したスペクトルの足し合わせ)をすることにより、スペクトルの全体を得ることに成功した。

4.3.1 ^{17}O -NMR スペクトル

まず、絶縁体相の ^{17}O -NMRスペクトルを見ていく。金属相ではOサイトが電気四重極相互作用の2次摂動により左右非対称に広がった形状をとり、O'サイトは電気四重極相互作用がなく、等方的なナイトシフトの寄与だけであったので、鋭いスペクトルの形状をしていた。図4.24は200KにおいてFTsumにより得られたスペクトルである。これをみると、Oサイトのスペクトルは左右に大きく広がっていることがわかる。これはOサイトで磁気秩序に伴う大きな内部磁場が発生していることを意味している。一方、O'サイトのスペクトルは金属相のときと変わらず、中心に位置している。反対に、図4.25に示すように温度を4.2Kにすると、Oサイトのスペクトルにおける左右への広がりが大きくなっていることがわかる。このことから温度を下げるとOサイトにおいて内部磁場がさらに大きくなると考えられる。従って、Oサイトのスペクトルの左右への大きな広がりや、Cdサイトの $1/T_1T$ のM-I転移温度近傍の臨界発散から、磁気秩序がM-I転移温度と同じ226K近傍で発生していることが明らかである。

絶縁体相のOサイトのスペクトルからOサイトに発生している最大内部磁場を見積もった。図4.24と図4.25のスペクトルから、Oサイトの最大内部磁場は1.15 Tesla(200K)から1.27 Tesla(4.2K)に増加したことがわかった。また中心のO'サイトのスペクトルの線幅から内部磁場を 4.4×10^{-4} Teslaであるとした。金属相において見積もった超微細結合定数はO'サイト($A_{O'} = 2.11 \text{ Tesla}/\mu_B$)とOサイト($A_y = 2.35 \text{ Tesla}/\mu_B$)でほとんど同じであったが、磁気秩序相ではOサイトとO'サイトの最大内部磁場に4桁の差が生じた。この解釈としてO'サイトとOサイトにおける最隣接Osの構造の違いがある。O'サイトの最隣接Osに注目すると、Osは12個存在する(図4.26)。O'-Oの距離は 4.2142\AA であり、非常に対称性が良い。よって、磁気秩序するとO'サイトで内部磁場がキャンセルするように最隣接Osにスピンの配列すると考えられる。

では、絶縁体相においてどのような磁気秩序が発生しているのだろうか。絶縁体相のOサイトのスペクトル形状から可能性のある状態が2つ考えられる。

図 4.24: 200K における ^{17}O -NMR スペクトル図 4.25: 4.2K における ^{17}O -NMR スペクトル

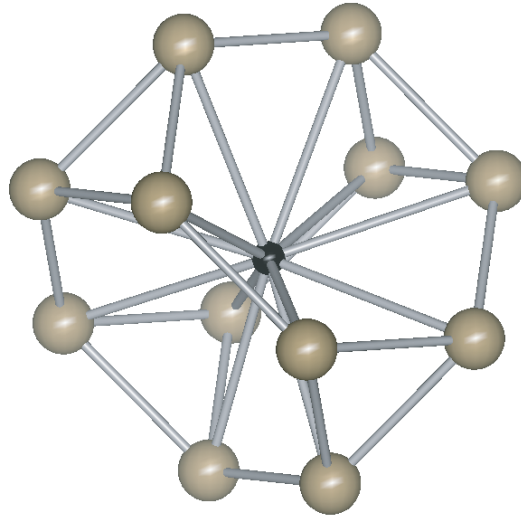


図 4.26: O' サイトにおける最隣接 Os

反強磁性秩序

1 つ目に反強磁性秩序の状態が挙げられる。まず、全ての O サイトにおける内部磁場が同じである（内部磁場が一種類）と仮定した粉末パターンを考察する。粉末試料は秩序化していても外部磁場に対して内部磁場の方向がランダムに存在している。このような内部磁場が作るスペクトルは図 4.27 のようにほぼ台形になるはずである。以下の計算により、

$$\begin{aligned}
 H_{eff}^2 &= H_{ext}^2 + H_{int}^2 + 2H_{ext}H_{int} \cos \theta \\
 P(H_{eff})dH_{eff} &= (\sin \theta)d\theta \\
 P(H_{eff}) &= |\sin \theta| \left| \frac{dH_{eff}}{d\theta} \right| \\
 \left| \frac{dH_{eff}}{d\theta} \right| &= \frac{d(H_{ext}^2 + H_{int}^2 + 2H_{ext}H_{int} \cos \theta)^{1/2}}{d\theta} \\
 &= \frac{1}{2H_{eff}} \cdot 2H_{ext}H_{int} \sin \theta \\
 P(H_{eff}) &= \frac{H_{eff}}{H_{ext} \cdot H_{int}}
 \end{aligned}$$

粉末パターンが導かれる。

しかし、実験結果は中心の信号強度が強く、スペクトルの裾に向かうに従って信号強度が弱くなっている。このため、実験結果とは一致していない。

ここで $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁性を担う Os 原子のネットワークが幾何学的フラストレーションを伴うパイロクロア格子であることを考慮に入れると内部磁場が少なくとも 2 種類でてくる。パイロクロア格子は四面体が繋がったネットワークをしている。図 4.28 のような四面体上のスピン配置を仮定すると、部分的に最近接スピンが強磁性的になるペアが生じる。O サイトは 2 つの Os と結合しており、反強磁性的なスピン対の間に位置する O サイトでは内部磁場がキャンセルするのであま

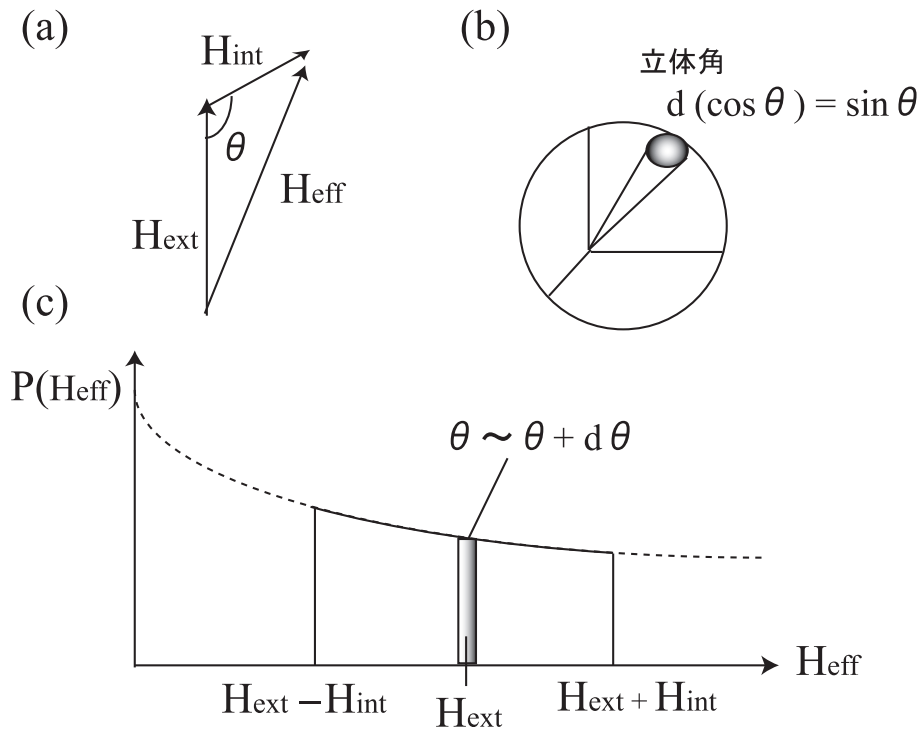


図 4.27: (a) 外部磁場と内部磁場を足し合わせた有効磁場。内部磁場は外部磁場に対してランダムな方向を向いている為、各方向の内部磁場によって有効磁場が分布する。(b) 立体角 (c) 内部磁場が一種類の粉末パターン

リシフトせず、スペクトルの中心に存在すると考えられる。一方、強磁性的ペアの間にある O サイトでは内部磁場が大きいので、幅の広いスペクトルに寄与すると考えられる。しかしながら、この考えの欠点は強磁性的ペアに比べて、反強磁性秩序ペアの数が圧倒的に多いと考えられることである。図 4.28 から明らかなように、反強磁性的ペアと強磁性的ペアの割合は 2:1 である。従って、スペクトルの中心の信号強度の積分値が実験結果に比べてより大きくなると予想される。

このようにパイロクロア格子上の幾何学的フラストレーションを考慮して、O サイトに生じる内部磁場が 2 種類あるとしてもスペクトルの形状を説明できない。しかしながら、O サイトに 3 種類以上の内部磁場が存在する場合にはスペクトルの形状を説明できるかもしれない。

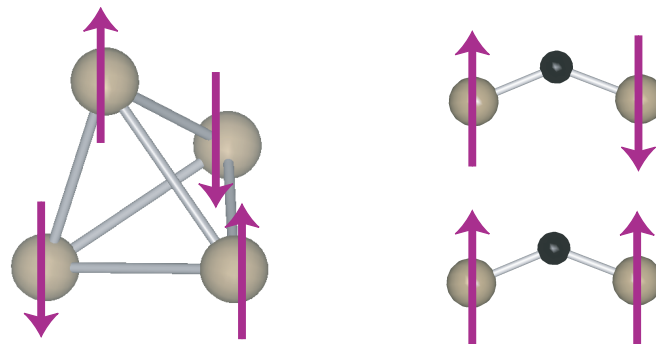


図 4.28: パイロクロア格子による幾何学的フラストレーション (a) パイロクロア四面体に反強磁性相互作用を仮定してスピンを配置している。(b) Os-O-Os 結合の反強磁性スピンと強磁性スピンの模式図 (y 軸を向いたとき)。

Oサイトの反強磁性状態における超微細結合について

Oサイトについて常磁性の場合には前述したように、超微細結合テンソルの対角項成分のみが残ると考えられた。しかし、反強磁性状態になると、超微細結合テンソルの非対角項成分の影響が現れる。Osの反強磁性スピンのよるOサイトにおける内部磁場は

$$\vec{m}^{(1)} = -\vec{m}^{(2)} \quad (4.32)$$

$$\vec{H}_{int} = A^{(1)}\vec{m}^{(1)} + A^{(2)}\vec{m}^{(2)} \quad (4.33)$$

$$= \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & A_{zy} \\ 0 & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & -A_{zy} \\ 0 & -A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -m_x \\ -m_y \\ -m_z \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

$$= 2 \begin{pmatrix} 0 \\ A_{zy} \cdot m_z \\ A_{yz} \cdot m_y \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

となり、対角項成分が消え、反強磁性スピンのy、z軸を向いている場合には、非対角項成分がOサイトに生じる内部磁場に効いてくる。x軸に反強磁性スピンの向いている場合、ミラー面があるために非対角項成分は生じない。前述したように、パイロクロア格子による幾何学的フラストレーションのために強磁性的なOs最近接ペアがあるときは、少なからず対角項成分の影響もあると考えられる。

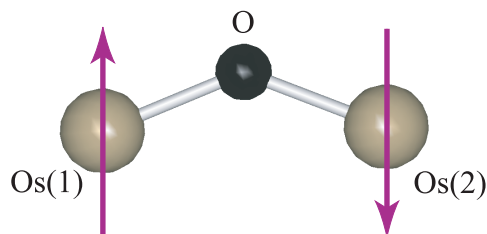


図 4.29: y 軸方向に反強磁性スピンの向いた状態

SDW

2つ目にSDW（スピン密度波）の状態が考えられる。SDWはスピン密度が空間をsin波で変化していく状態である。これを図4.30(a)に示してある。このsin波の山の頂点の青丸の部分のシフトのみ取り出していくと、反強磁性秩序のような台形のスペクトル形状になる。さらに、sin波の緑と赤の部分のシフトも足し合わせると図4.30(b)のような形になる。実験結果はこのSDW状態の粉末パターンに近い形になっているように見える。

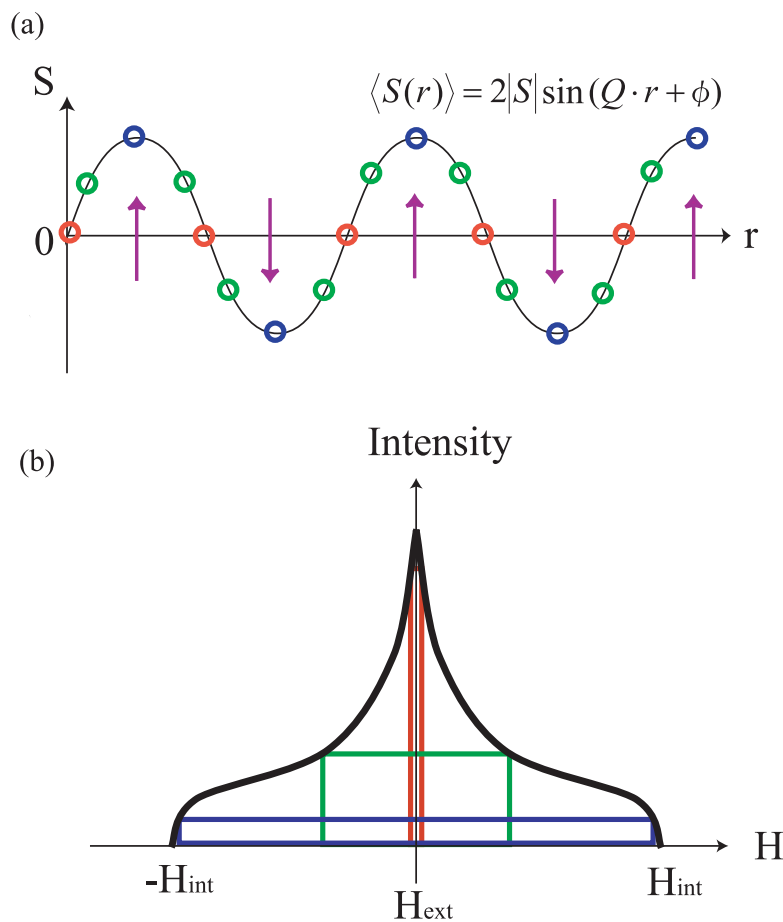


図 4.30: SDW 状態でのスペクトル形状の説明

(a) は SDW 状態におけるスピン密度の sin 波を表したもの。(b) は粉末試料での SDW 状態で予想されるスペクトル形状。

実際に SDW の粉末パターンの理論計算式があり、実験結果と比較することを試みた。SDW の粉末パターンの計算式は

$$\rho(H) = A \log \frac{H_{int} + \sqrt{H_{int}^2 - (H - H_{ext})^2}}{|H - H_{ext}|} \quad (4.36)$$

のように書ける。ここで A は定数である。この式を使用して描いたものを 4.2K でのスペクトルに重ねたものが図 4.31 である。赤線が計算式から再現された SDW の粉末パターンである。これを見

るとスペクトルの中心は良く合っているが、 ^{17}O -NMR スペクトルの左右の肩が盛り上がっていて SDW の粉末パターンからはずれていることがわかる。これをどう解釈するかは難しいが、もともと SDW 状態ではないために合っていないのかもしれない。もし、SDW 状態であるとすれば、図 4.31 において何らかの理由で SDW の sin 波の山の部分が増え、実験結果のスペクトルでは左右の肩が盛り上がっているのではないかと考えられる。

とはいえ、絶縁体相の O サイトのスペクトルが SDW の粉末パターンに比較的近いことから、この時点ではこの物質の磁気秩序は SDW だろうと考えていた。ところが、この後にゼロ磁場共鳴測定を 4.2K において行ったところ、磁気秩序は少なくとも SDW 状態ではないことが明らかとなる。

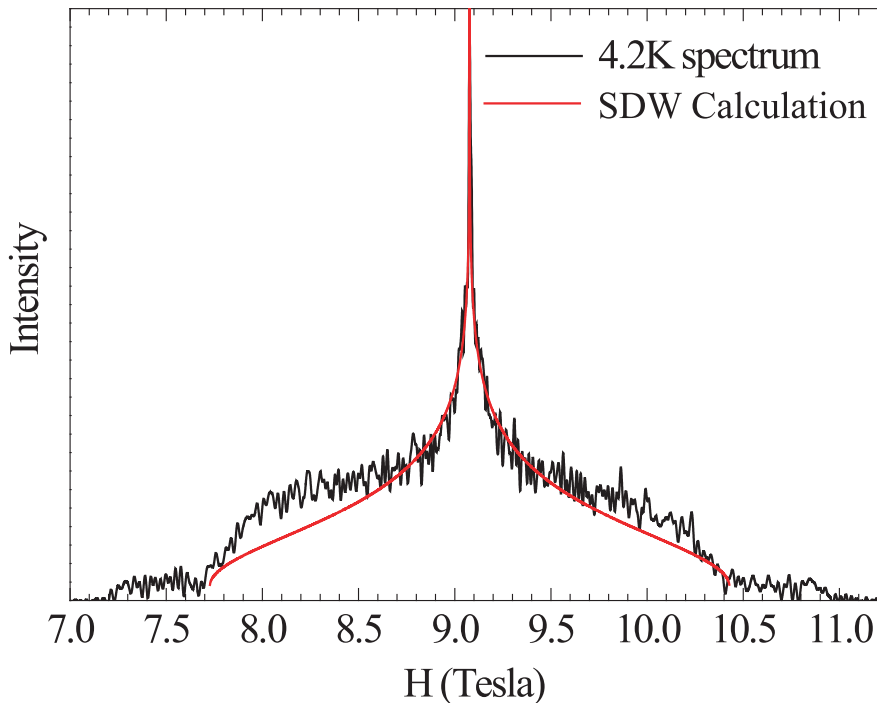


図 4.31: SDW calculation

4.3.2 ^{113}Cd -NMR スペクトル

絶縁体相の Cd-NMR スペクトルは O サイトと同様に、M-I 転移温度以下において信号強度が小さくなったことから、大きな内部磁場によってかなり広い周波数領域に分布している。そこで、ラーモア周波数 $\nu_0 = \gamma_n H_{ext} = 62.505 \text{ MHz}$ から信号がどこまで測定できるか調べたところ、82.727 MHz において信号をほとんど観測できなくなった。この最大シフトを Cd サイトの核磁気回転比 $\gamma_n = 9.449 \text{ MHz/Tesla}$ で割ると Cd サイトの最大内部磁場をおおまかに知ることができる。その結果、4.2K において Cd サイトの位置には少なくとも $H_{int} \sim 2.1 \text{ Tesla}$ 程度の最大内部磁場が発生していることになる。

このように Cd サイトの場合はサイトシフトが O サイトに比べて大きいので FTsum によるスペクトルの取得は行っていない。

4.3.3 磁気秩序によるゼロ磁場共鳴スペクトル

外部磁場の下での絶縁体相のスペクトルから、O サイト、Cd サイトは磁気秩序相において Os スピンからの大きな内部磁場を受けていることがわかった。大きな内部磁場を受けているということは、外部磁場 H_{ext} をゼロにしても十分 NMR 測定することができる。そのときの共鳴条件は $\nu_0 = \gamma_n H_{int}$ となる。また、外部磁場がないため内部磁場の方向に区別がないので、ゼロ磁場の下では単結晶、粉末試料ともに得られるスペクトルは同じである。ここで、ゼロ磁場共鳴で得られる O サイトのスペクトルは SDW と内部磁場が 1 種類の場合のコメンシュレート（格子に整合）な反強磁性構造のそれぞれに対し、図 4.32 のようになると考えられる。

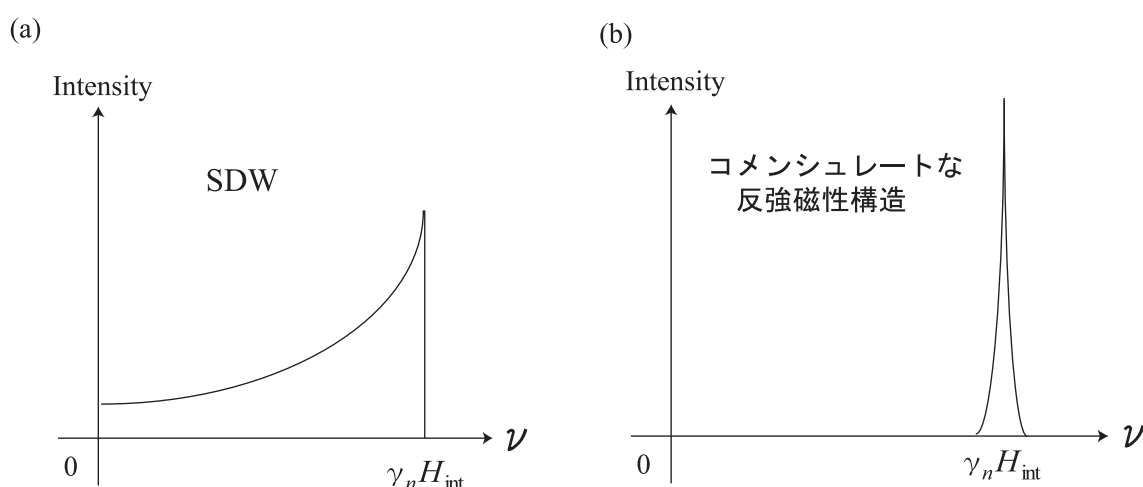


図 4.32: (a) ゼロ磁場共鳴での SDW のスペクトル、(b) ゼロ磁場共鳴での内部磁場が 1 種類のコメンシュレートな反強磁性構造のスペクトル

SDW のスペクトルは最大内部磁場を与えるスピン密度の山の部分が多いため右端の信号強度が強くなる。一方、内部磁場を与えない ($\nu = 0$) スピン密度の谷の部分は山の部分より少なく、信号強度が弱くなる。従って、sin 波におけるスピン密度の信号強度を足し合わせると、図 4.32(a) のようになる。また、内部磁場が 1 種類のコメンシュレートな反強磁性構造のスペクトルは全ての O サイトに同じ内部磁場を与える為、図 4.32(b) のように鋭いスペクトルが 1 本得られる。

観測した O サイトのスペクトル

図 4.33 は $T = 4.2\text{K}$ でのゼロ磁場共鳴により得られたスペクトルである。図から鋭いスペクトルが 5 本確認できる。中心のスペクトルの周波数は $\nu = 7.318\text{MHz}$ なので、このスペクトルを O サイトによるものと予測して、O サイトの核磁気回転比 $\gamma_n = 5.7718\text{MHz/T}$ で割って内部磁場を求めたところ、内部磁場は $H_{int} = 1.27\text{ Tesla}$ となった。この値は 4.2K において外部磁場を印加した場合の絶縁体相の O サイトのスペクトル図 4.25 で求めた最大内部磁場 $H_{int} = 1.27\text{ Tesla}$ にちょうど一致した。これから図 4.33 のスペクトルが O サイトのスペクトルであることがわかる。

ほとんど等間隔である5本の鋭いスペクトルは電気四重極相互作用の一次摂動により1つの内部磁場に対するスペクトルが5本に分裂したと考えられる。このことは、図4.33のスペクトルに寄与しているOサイトの内部磁場の大きさと方向が結晶軸に対してユニークに決まっていて、分布していないことを意味する。また、5本の鋭いスペクトルの両側には裾は引いていないことから、図4.33のスペクトルはインコメンシュレートなSDWによるものではないことがわかる。従って、コメンシュレートな反強磁性状態によるスペクトルであることが判明した。しかし、コメンシュレートな反強磁性状態の場合には内部磁場が何種類か存在する可能性があるため、全てのOサイトが図4.33のスペクトルに寄与しているとは限らない。

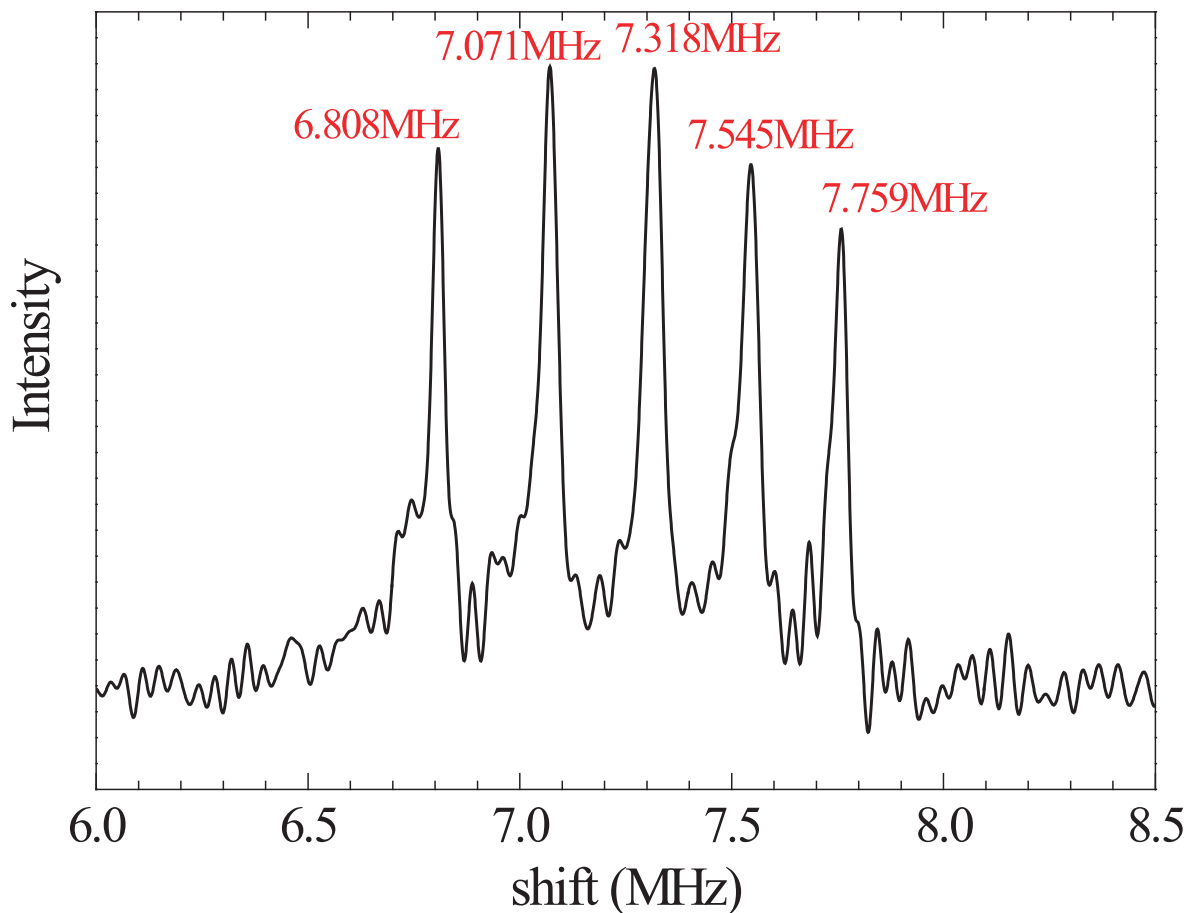


図 4.33: O サイトにおけるゼロ磁場スペクトル

○ サイトにおける内部磁場

図 4.33 のスペクトルは電気四重極相互作用の 1 次摂動により 5 本に分裂していることから、スペクトル間の周波数差により一次の分裂幅 $v^{(1)}$ の値がわかる。図 4.33 のスペクトルには内部磁場方向の電場勾配が寄与している。すなわち、内部磁場の方向は一次の分裂幅 $v^{(1)}$ に一致する電場勾配を求めることで決めることができる。

250K における z 軸（電場勾配の最大主軸）での電場勾配 v_Q の値が図 4.2 のサテライトスペクトルから求められている。電場勾配は温度によってわずかに変化するものの、絶縁体相でのサテライトスペクトルの取得ができないため、ここでは 250K で得られた電場勾配を用いる。まず、 η とラプラス方程式を用いて

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) / \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (4.38)$$

x, y, z 軸の電場勾配 v_x, v_y, v_Q を求めると

$$v_x = -236 \text{kHz} \quad (4.39)$$

$$v_y = -312 \text{kHz} \quad (4.40)$$

$$v_Q = 548 \text{kHz} \quad (4.41)$$

のようになっていることがわかる。

まず、図 4.33 のスペクトルのシフトを左から順に $v_{(-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2})}$ 、 $v_{(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})}$ 、 $v_{(\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}$ 、 $v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2})}$ 、 $v_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{7}{2})}$ とする。これらは内部磁場と電気四重極相互作用の 1 次摂動、2 次摂動によるシフトで以下のように表せる。

$$v_{(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})} = v_0 + v_{(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})}^{(2)} \quad (4.42)$$

$$v_{(\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2})} = v_0 \pm v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(1)} + v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(2)} \quad (4.43)$$

$$v_{(\pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2})} = v_0 \pm 2v_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(1)} + v_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(2)} \quad (4.44)$$

図 4.33 から、一次の分裂幅 $v^{(1)}$ を求める。まず、 $v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(1)}$ は (4.43) 式と図 4.33 から、

$$v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(1)} = \frac{v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})} - v_{(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})}}{2} \quad (4.45)$$

$$= \frac{7545 \text{kHz} - 7071 \text{kHz}}{2} \quad (4.46)$$

$$= 237 \text{kHz} \quad (4.47)$$

のように求められた。同様に、 $v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(1)}$ は (4.44) 式と図 4.33 から、

$$v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(1)} = \frac{v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(1)} - v_{\left(-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}\right)}^{(1)}}{4} \quad (4.48)$$

$$= \frac{7759\text{kHz} - 6808\text{kHz}}{4} \quad (4.49)$$

$$= 237.75\text{kHz} \quad (4.50)$$

のように求められた。 $v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(1)}$ と $v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(1)}$ の値は $v_x = 236\text{kHz}$ に近いことがわかる。

次に、電気四重極相互作用の2次摂動によるシフトには以下の関係があることが知られていて、スペクトルを水平移動させる。ここでの $v_{x'}$ 、 $v_{y'}$ は内部磁場に垂直方向の電場勾配とする。

$$v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)}^{(2)} = \frac{2(v_{x'} - v_{y'})^2}{9v_0} \quad (4.51)$$

$$v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(2)} = \frac{5(v_{x'} - v_{y'})^2}{36v_0} \quad (4.52)$$

$$v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(2)} = -\frac{1(v_{x'} - v_{y'})^2}{9v_0} \quad (4.53)$$

電気四重極相互作用の2次摂動によるシフトの差 $\delta v^{(2)}$ を図 4.33 から求める。まず、 $\delta v^{(2)}$ を導出する。(4.43) 式から (4.42) 式を引いて、

$$v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)} - v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)} = v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(1)} + v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(2)} - v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)}^{(2)} \quad (4.54)$$

$$v_{\left(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)} - v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)} = -v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(1)} + v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(2)} - v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)}^{(2)} \quad (4.55)$$

この2つの式を足して、

$$\delta v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(2)} = v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(2)} - v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)}^{(2)} \quad (4.56)$$

$$= \frac{v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)} + v_{\left(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)} - 2v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)}}{2} \quad (4.57)$$

のように $\delta v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(2)}$ を定義する。同様にして、 $\delta v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(2)}$ についても

$$\delta v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(2)} = v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(2)} - v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)}^{(2)} \quad (4.58)$$

$$= \frac{v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)} + v_{\left(-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}\right)} - 2v_{\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right)}}{2} \quad (4.59)$$

と定義する。(4.57) 式と (4.59) 式に図 4.33 のスペクトルの周波数を代入して、

$$\delta v_{\left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}\right)}^{(2)} = \frac{7545\text{kHz} + 7071\text{kHz} - 2 \times 7318\text{kHz}}{2} \quad (4.60)$$

$$= -10\text{kHz} \quad (4.61)$$

$$\delta v_{\left(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}\right)}^{(2)} = \frac{7759\text{kHz} + 6808\text{kHz} - 2 \times 7318\text{kHz}}{2} \quad (4.62)$$

$$= -34.5\text{kHz} \quad (4.63)$$

のように求められた。

このようにスペクトルから求められた電気四重極相互作用の1次摂動によるシフト $v^{(1)}$ と電気四重極相互作用の2次摂動によるシフトの差 $\delta v^{(2)}$ の値にちょうど一致する電場勾配の値を計算で求める。そして、この電場勾配における主軸のなす角度 θ, ϕ (図 4.34) を求める。ゼーマン相互作用と電気四重極相互作用のハミルトニアンは

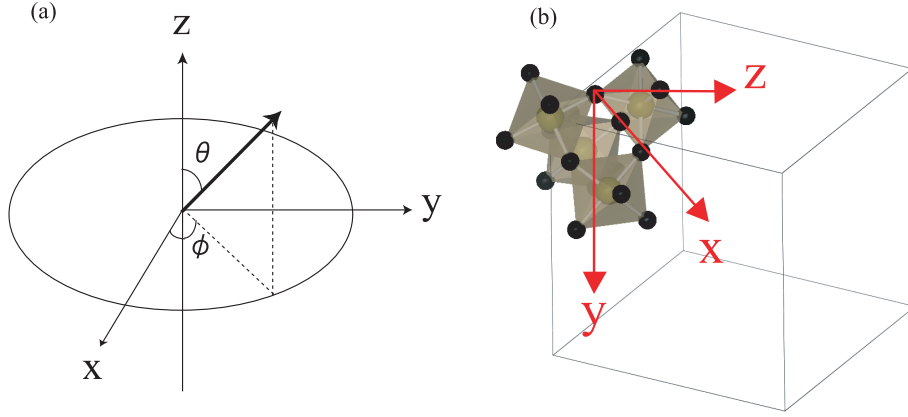


図 4.34: (a) はナイトシフト、電場勾配の主軸。(b) パイロクロア酸化物の O サイトにおけるナイトシフト、電場勾配の主軸

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -v_0 [I_z \cos \theta + I_x \sin \theta \cos \phi + I_y \sin \theta \sin \phi] \\ & + \frac{v_Q}{6} \left[3I_z^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \end{aligned} \quad (4.64)$$

である。ここで、核スピン $I = \frac{5}{2}$ の場合、(4.64) 式の I_x, I_y, I_z, I_+, I_- を行列表示すると、

$$\begin{aligned} I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad I_y = \frac{-i}{2}(I_+ - I_-) \quad I_z = & \begin{pmatrix} \frac{5}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{5}{2} \end{pmatrix} \\ I_+ = & \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad I_- = & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.65)$$

となり、(4.64) 式を対角化して、対応するエネルギー固有値を差し引きすることで $v^{(1)}$ と $\delta v^{(2)}$ について求めた。これから θ, ϕ をパラメータとして実験結果の $v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(1)}$ 、 $v_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(1)}$ 、 $\delta v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(2)}$ 、 $\delta v_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(2)}$ に近い θ, ϕ を探した。表 4.1 には解析結果 $v^{(1)}$ が実験結果 $v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(1)}$ 、 $v_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(1)}$ に近い値となった θ, ϕ を示す。また、図 4.35 に解析結果の $\delta v_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(2)}$ 、 $\delta v_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(2)}$ の ϕ 依存性を示す。

表 4.1: 解析結果 $\nu^{(1)}$ が実験結果 $\nu_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(1)}$ 、 $\nu_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(1)}$ に近い値となった θ 、 ϕ

θ	ϕ	$\nu_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(1)}$ (kHz)	$\nu_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(1)}$ (kHz)	$\delta\nu_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(2)}$ (kHz)	$\delta\nu_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(2)}$ (kHz)
90°	0°	234.7	236.1	-8.3	-33.5
90°	10°	237.0	235.3	-8.2	-33.2
84.5°	20°	236.6	237.4	-6.9	-27.7
81.6°	30°	237.2	237.4	-5.1	-20
79°	40°	237.5	236.8	-2.9	-11.0
76.9°	50°	238.2	236.8	-0.7	-1.7
75.2°	60°	238.7	236.5	1.36	6.8
73.9°	70°	238.6	235.7	3.07	13.9
73.2°	80°	239.2	236.0	4.1	18.0
72.9°	90°	238.9	235.5	4.5	19.7

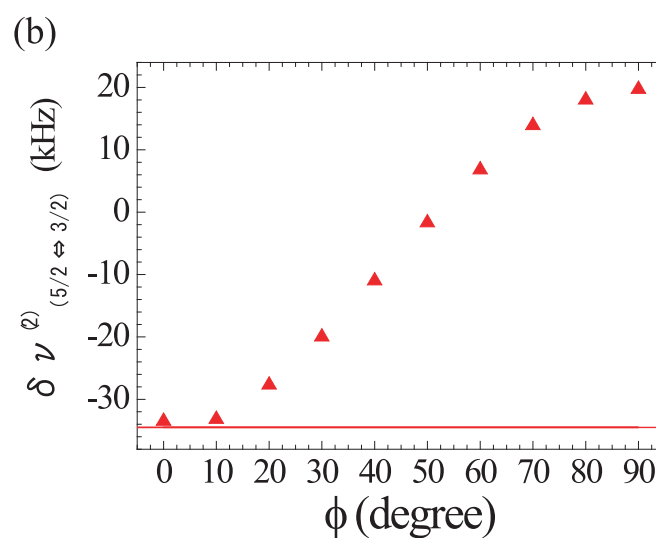
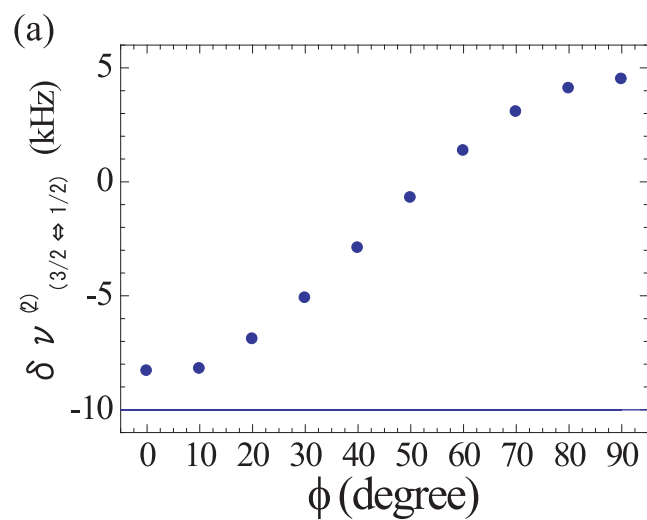


図 4.35: (a) $\delta\nu_{(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})}^{(2)}$ の ϕ 依存性、(b) $\delta\nu_{(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})}^{(2)}$ の ϕ 依存性

これを見ると、 $\theta = 90^\circ$ 、 $|\phi| \leq 10^\circ$ の領域において実験結果に近い値であることがわかる。また、図 4.35 にあるように、 $\phi > 10^\circ$ にすると、 $\nu^{(1)}$ が実験結果に近い値をとる角度はあるが、 $\delta\nu^{(2)}$ の値が実験結果の値から外れていってしまう。すなわち、図 4.33 のスペクトルに寄与している O サイトの内部磁場の方向は x 軸方向 ($\theta = 90^\circ$ 、 $\phi = 0^\circ$) と、わずかに y 軸に傾いた方向 ($\theta = 90^\circ$ 、 $0^\circ < \phi \leq 10^\circ$) にあると考えられる。

まず、図 4.33 のスペクトルに寄与している O サイトでの内部磁場の方向が x 軸方向 ($\theta = 90^\circ$ 、 $\phi = 0^\circ$) であると仮定しよう。O サイトの対称性 (2mm) から、xy 面と yz 面にミラーがあるため、O サイトの内部磁場は以下ようになる。

$$\vec{H}_{int} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & A_{zy} \\ 0 & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x^{(1)} \\ m_y^{(1)} \\ m_z^{(1)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & -A_{zy} \\ 0 & -A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x^{(2)} \\ m_y^{(2)} \\ m_z^{(2)} \end{pmatrix} \quad (4.67)$$

$$= 2 \begin{pmatrix} A_{xx}(m_x^{(1)} + m_x^{(2)}) \\ A_{yy}(m_y^{(1)} + m_y^{(2)}) + A_{zy}(m_z^{(1)} - m_z^{(2)}) \\ A_{yz}(m_y^{(1)} - m_y^{(2)}) + A_{zz}(m_z^{(1)} + m_z^{(2)}) \end{pmatrix} \quad (4.68)$$

$\vec{H}_{int} // \vec{x}$ の条件から、 $H_{int}^y = H_{int}^z = 0$ 、であるから

$$A_{yy}(m_y^{(1)} + m_y^{(2)}) + A_{zy}(m_z^{(1)} - m_z^{(2)}) = 0 \quad (4.69)$$

$$A_{yz}(m_y^{(1)} - m_y^{(2)}) + A_{zz}(m_z^{(1)} + m_z^{(2)}) = 0 \quad (4.70)$$

偶然、 $A_{yy}(m_y^{(1)} + m_y^{(2)}) = -A_{zy}(m_z^{(1)} - m_z^{(2)})$ 、 $A_{yz}(m_y^{(1)} - m_y^{(2)}) = -A_{zz}(m_z^{(1)} + m_z^{(2)})$ となるような場合を除けば、

$$m_y^{(1)} = m_y^{(2)} = 0 \quad m_z^{(1)} = m_z^{(2)} = 0 \quad (4.71)$$

となり、図 4.36 に示すように、最隣接 Os スピンは x 軸方向に平行に向くことがわかる。

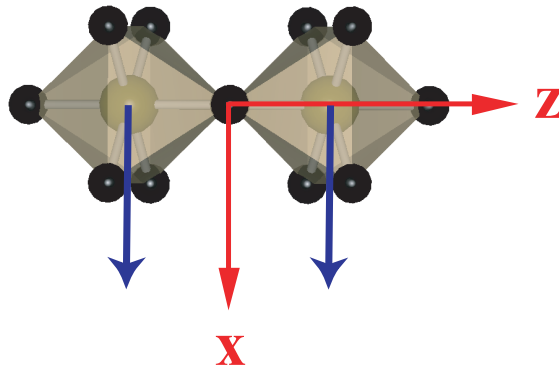


図 4.36: 内部磁場の方向が x 軸方向である場合の最隣接 Os スピンの方向

このとき、金属相により求められたOサイトのx軸方向の超微細結合定数 $A_x=1.37\text{Tesla}/\mu_B$ と内部磁場 $H_{int}=1.27\text{Tesla}$ がわかっているので、磁気秩序した磁気モーメント $[\mu_B]$ の大きさを見積もることができる。磁気秩序した磁気モーメントの大きさは

$$\frac{1.27 \text{ Tesla}}{1.37 \text{ Tesla}/\mu_B} = 0.927 \mu_B \quad (4.72)$$

と見積もられる。しかし、Osには5d電子が3つ ($\text{Os}^{5+} \rightarrow (5d)^3$) あり、これが局在モーメントとして振る舞うならば $3\mu_B$ が期待されるが、その値の $\frac{1}{3}$ にも満たない小さい値であることがわかる。

次に内部磁場の方向がx軸からy軸にわずかに傾いた場合 ($\theta = 90^\circ, 0 < \phi \leq 10$) を考える。

$$\vec{H}_{int} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & A_{zy} \\ 0 & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x^{(1)} \\ m_y^{(1)} \\ m_z^{(1)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & -A_{zy} \\ 0 & -A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x^{(2)} \\ m_y^{(2)} \\ m_z^{(2)} \end{pmatrix} \quad (4.73)$$

$$= 2 \begin{pmatrix} A_{xx}(m_x^{(1)} + m_x^{(2)}) \\ A_{yy}(m_y^{(1)} + m_y^{(2)}) + A_{zy}(m_z^{(1)} - m_z^{(2)}) \\ A_{yz}(m_y^{(1)} - m_y^{(2)}) + A_{zz}(m_z^{(1)} + m_z^{(2)}) \end{pmatrix} \quad (4.74)$$

内部磁場の方向が $\theta = 90^\circ, 0 < \phi \leq 10$ という条件なので、 $H_{int}^z = 0$ であるから

$$A_{yz}(m_y^{(1)} - m_y^{(2)}) + A_{zz}(m_z^{(1)} + m_z^{(2)}) = 0 \quad (4.75)$$

ここでも偶然、 $A_{zz}(m_z^{(1)} + m_z^{(2)}) = -A_{yz}(m_y^{(1)} - m_y^{(2)})$ となるような場合を除けば、

$$m_y^{(1)} = m_y^{(2)} \quad m_z^{(1)} = -m_z^{(2)} \quad (4.76)$$

となり、最隣接Osスピンの方向は図4.37のようにz軸方向、あるいはy軸方向に傾く可能性がでてくる。

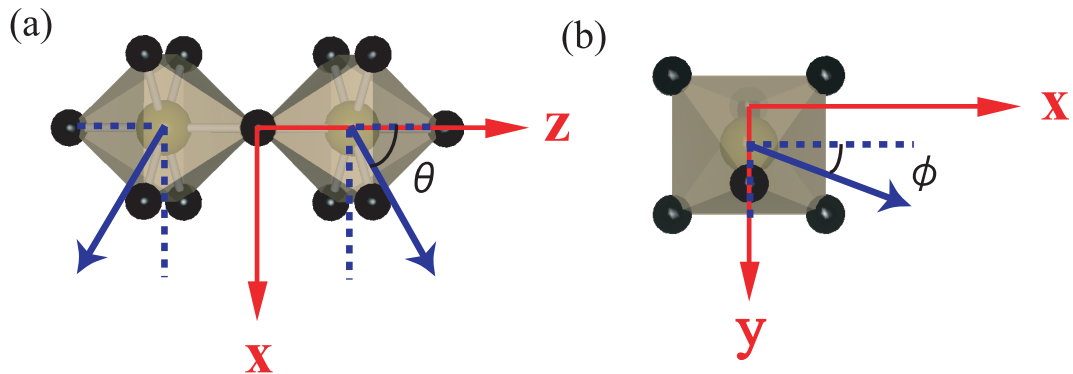


図 4.37: (a) 最隣接 Os スピンが z 軸に傾く場合、(b) 最隣接 Os スピンが y 軸に傾く場合

ここで、最隣接 Os スピンが z 軸方向には傾かないとし、図 4.37(b) のように y 軸方向にだけ傾くときには

$$m_y^{(1)} = m_y^{(2)} \quad m_z^{(1)} = m_z^{(2)} = 0 \quad (4.77)$$

であり、y 軸方向の超微細結合定数が K- χ プロットから $A_{yy} = 2.35 \text{ Tesla}/\mu_B$ とわかっているので、最隣接 Os スピンの方向を求めることができる。内部磁場が x 軸から y 軸に $\phi = 10^\circ$ 傾いている場合、内部磁場の x 軸成分と y 軸成分は

$$H_{int}^x = 1.27 \cos 10^\circ \text{ Tesla} \quad (4.78)$$

$$H_{int}^y = 1.27 \sin 10^\circ \text{ Tesla} \quad (4.79)$$

と表される。これから、x 軸成分と y 軸成分の磁気モーメントは

$$m_x = \frac{1.27 \cdot \cos 10^\circ}{1.37} = 0.913 \mu_B \quad (4.80)$$

$$m_y = \frac{1.27 \cdot \sin 10^\circ}{2.35} = 0.094 \mu_B \quad (4.81)$$

となり、最隣接 Os スピンが y 軸に傾く角度 ϕ は

$$\tan \phi = \frac{m \cdot \sin \phi}{m \cdot \cos \phi} = \frac{0.094}{0.913} \quad (4.82)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{0.094}{0.913} \right) = 5.88^\circ \quad (4.83)$$

である。これから、最隣接 Os スピンの x 軸から y 軸方向への傾きは最大で 5.88° と、ほんのわずかであるといえる。

一方、最隣接 Os スピンを z 軸方向に傾けた場合、超微細結合定数の非対角項成分 A_{zy} が内部磁場の y 軸成分に効いてくる。しかし、 A_{zy} の大きさがどの程度なのかは決めることができない。 A_{zy} の大きさは図 4.38 にあるように結合角 $\angle \text{O-Os}(2)\text{-Os}(1)$ の大きさに依存し、結合角 $\angle \text{O-Os}(2)\text{-Os}(1)$ が大きいほど A_{zy} も大きな値となるはずである。ここで 12K の結合角 $\angle \text{Os}(1)\text{-O-Os}(2)$ の値が 136.35° であることが粉末中性子回折によってわかっている [3]。すると結合角 $\angle \text{O-Os}(2)\text{-Os}(1)$ の値が 21.825° であることが図 4.38 に示すように明らかである。よって、超微細結合定数の非対角項成分 A_{zy} の

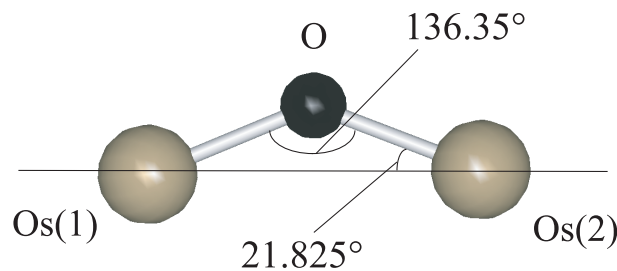


図 4.38: 12K での Os-O-Os 結合の角度

値は具体的には知ることはできないが、対角項成分の値に比べてもそこまで小さくはなく、最隣接 Os スピンは大きく z 軸方向に傾く状態はないと予想される。また、 A_{zy} の具体的な値もわからないため、ここからは図 4.33 のスペクトルに寄与している O サイトの最隣接 Os スピンが完全に x 軸方向に向いている場合のスピンの構造を考えていく。

パイロクロア格子上的スピン構造

O_s のパイロクロア格子上的に図 4.36 のようにスピンを反強磁性的に配列するスピン構造を考察する。まず、反強磁性的なハイゼンベルグ模型では四面体にスピンを配列していく場合、図 4.39 に示すように

$$\mathcal{H} = J \sum_{i,j} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad J = \frac{4t^2}{U} \quad (4.84)$$

$$= J(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_4) \quad (4.85)$$

$$= J(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4)^2 - 4S(S+1) \quad (4.86)$$

$$\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4 = 0 \quad (4.87)$$

となり、四面体内で全スピンの和がゼロとなるような配置に対してエネルギーが最小となる。

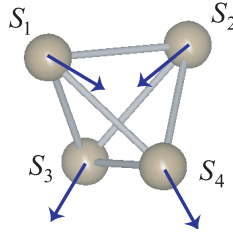


図 4.39: 四面体上のスピンの和がゼロになる例 (アイスルール 2-in, 2-out)

しかしながら、実際にスピンを O_s 四面体において O サイトの x 軸に平行に配置していくと図 4.40 のようになり、四面体内の全スピンの和がゼロにならないことがわかる。どうしてこのようなことが生じているのかは現時点ではよくわからないが、考えられる理由として、波動関数の広がり大きい 5d 軌道により、秩序化している場合でもスピン-軌道相互作用の効果が大きいと考えられる。これがスピン構造に対して重要な働きをしている可能性がある。

また、図 4.40 から全ての O サイトについて、隣接している O_s スピンを x 軸方向 (着目している O サイトの電場勾配の最小主軸) に平行にそろえることは不可能である。これは O サイトの内部磁場が多数存在することを意味する。従って、観測した O サイトのスペクトルは最隣接 O_s スピンが強磁性的になっている O サイトだけが寄与していることになる。これから、外部磁場の下での絶縁体相における O サイトのスペクトル形状を説明できる可能性がある。従って、ここまでの考察が正しければ、ゼロ磁場共鳴において、x 軸に平行ではないスピンが作る内部磁場による O サイトのスペクトルは 5 本の鋭いスペクトルが観測された周波数より低周波数側に存在している。

そして、図 4.41 はパイロクロア格子上的にスピンを配置していった例である。強くフラストレートしたパイロクロア格子上で何故このような秩序状態が安定化されるのかは興味深い問題である。これを解明するにはゼロ磁場共鳴において Cd サイトのスペクトル、低周波数に存在する O サイトのスペクトルを見つけ、解析する必要がある。また、O' サイトの内部磁場が打ち消すようなスピン配列を考えれば、スピン構造を理解することができるかもしれない。

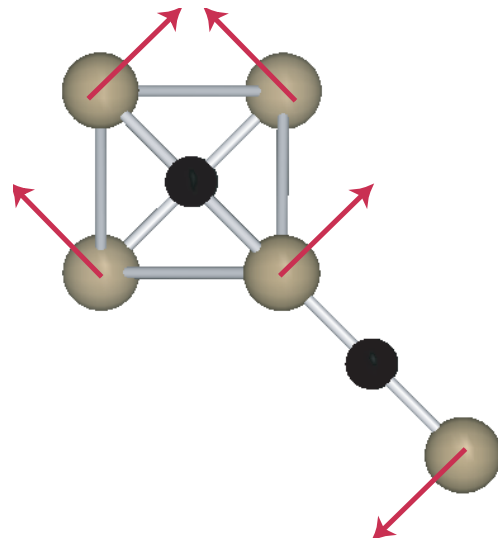


図 4.40: Os 四面体におけるスピンの配置

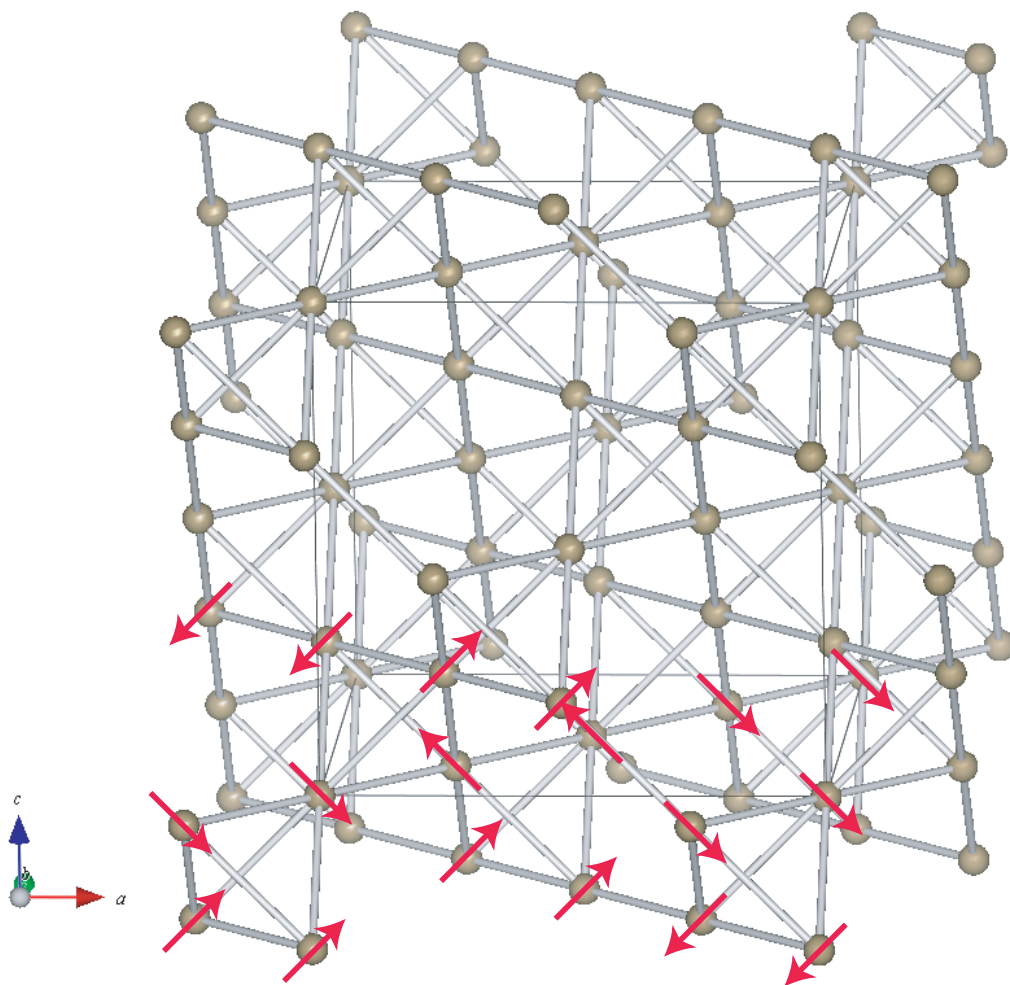


図 4.41: 考えられる Os パイロクロア格子上の反強磁性スピン配列

M-I 転移の機構

4.2K でのスピン構造から、226K の M-I 転移の機構がどのようなものであるか考察する。これまで、この物質の M-I 転移は Slater 転移であると言われてきた。それは M-I 転移と同時に生じる磁気秩序がインコメンシュレートな SDW であると考えられてきたためであった。しかしながら、本研究の O サイトのゼロ磁場共鳴測定によって、磁気秩序は少なくともインコメンシュレートな SDW ではないことがわかった。一方、スピン構造は完全に理解できたわけではないが、今回、図 4.41 に示すようなスピン構造を提案した。これから、コメンシュレートな反強磁性状態になっていることがわかるが、その場合には M-I 転移は Slater 転移だけではなく Mott 転移である可能性も考えられる。ここで Mott 転移と Slater 転移の特徴を表 4.2 にまとめた。

表 4.2: Mott 転移と Slater 転移の特徴

Mott 転移	Slater 転移
ギャップが急激に開く	BCS ギャップの振る舞い
1 次転移	2 次転移
コメンシュレート	インコメンシュレート
フラストレーションが重要	あまり重要ではない
磁気転移温度は低い	高くなる可能性あり

基本的にコメンシュレートな反強磁性状態で考えられるのは Mott 転移である。しかし、秩序化した磁気モーメントの大きさ ($0.92\mu_B$) が局在モーメントとして振る舞う場合の値 ($3\mu_B$) よりも十分小さいことやギャップの開き方が BCS ギャップの振る舞いをしていること、M-I 転移が 2 次転移であることなどから、Mott 転移ではないように見える。今回の場合、コメンシュレートな反強磁性状態なのでフラストレーションの効果が重要になるが、反強磁性転移温度が 226K と高温であり、フラストレーションとは関係なく転移が生じているように見える。そのような場合は Slater 転移である可能性が高い。しかし、単なる Slater 転移として良いのかはどうかは疑問である。通常、Slater 転移はインコメンシュレートであることが多い。また、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ のフェルミ面のネスティングが良くないことも気になるところである。

従って、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の M-I 転移の機構は単純な Mott 転移や Slater 転移という括りで考えることが難しい。そこにはこれまでにない M-I 転移の機構が潜んでいると思われる。

第5章 結論

本研究では金属絶縁体転移を示すパイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ について、粉末試料を用いた ^{17}O -NMR、 ^{113}Cd -NMR 測定を行なった。

金属相の振る舞い

核磁気緩和率において O' サイト、Cd サイト共に金属相では $1/T_1T \sim$ 一定になっており、コリン八則に従っていることがわかった。また、 $1/T_1T$ とナイトシフトから、拡張コリン八則の $K(\alpha_q)$ を見積もったところ、O' サイトが $K(\alpha_q)=0.095$ Cd サイトが $K(\alpha_q)=0.171$ となった。この値からは $K(\alpha_q) \ll 1$ の強磁性的な相関があるという結果になった。

確かに、金属相 ($T > T_{MI}$) の磁化率は温度を下げると徐々に増大していくことから、強磁性的な相関が強くなっている可能性がある。また、磁化率 (FC) 測定では弱強磁性も観測されている。しかし、絶縁体相のスペクトルからは反強磁性秩序のスペクトル形状が観測されているので、少なくとも Cd サイトの $1/T_1T$ の臨界発散に寄与しているのは反強磁性的な揺らぎである。ここで、O' サイトは磁気秩序に伴い内部磁場が消失し、 $1/T_1T$ が M-I 転移温度において発散していないことから、反強磁性的な揺らぎは消失している。すなわち、O' サイトの $1/T_1T$ は金属相においても反強磁性的な揺らぎは寄与していない。

金属相での O' サイト、Cd サイトの $1/T_1T \sim$ 一定の振る舞いは少なくとも反強磁性的な揺らぎはなく、磁氣的な揺らぎはないように見えるが、金属相での磁化率の増大から何か別の揺らぎが存在している可能性がある。

磁気秩序について

O' サイトではナイトシフト、核磁気緩和率ともに M-I 転移温度以下において急激に減少していることがわかり、絶縁体相 ($T < T_{MI}$) ではほとんど変化は見られなかった。一方、Cd サイトでは M-I 転移温度近傍で核磁気緩和率の臨界発散を観測した。M-I 転移温度以下において O' サイトで内部磁場がちょうどキャンセルするように最隣接 Os にスピンの配列すると考えられる。

また、O サイトにおいて M-I 転移温度以下でスペクトルが大きな内部磁場により左右に大きくシフトした。O サイトのスペクトルから得られた最大内部磁場は $H_{int} = 1.15$ Tesla (200k) から $H_{int} = 1.27$ Tesla (4.2K) に増大した。O' サイトのスペクトルについては O サイトのスペクトルに

比べ、線幅にわずかな変化が生じた。一方、CdサイトのスペクトルはOサイトよりもさらに大きい最大内部磁場 $H_{int} \sim 2.1$ Tesla (4.2K) を受けて大きく左右にシフトした。

このように、絶縁体相のスペクトル形状、温度変化、Cdサイト、O'サイトの $1/T_1 T$ の温度変化、O'サイトのナイトシフト、線幅の温度変化などから、 μSR で報告された 150K における磁気異常は観測されず、磁気秩序は M-I 転移と同時に生じていると結論できる。

また、磁気秩序相における O'サイトの核磁気緩和率 $1/T_1$ は $1/T_1 \propto T^{2.71}$ となった。磁気励起が熱活性型 $1/T_1 \propto \exp\left(\frac{-\Delta(T)}{k_B T}\right)$ 、3次元スピン波の場合 $1/T_1 \propto T^3$ となるので、少なくとも磁気励起にギャップはないことがわかる。3次元スピン波に近いが、これは内部磁場が生じている場合なので、そのままでは比較できない。これから磁気励起の性質についてさらなる検討が必要である。

磁気構造

外部磁場を印加して得た絶縁体相 Oサイトのスペクトル形状から磁気秩序は反強磁性秩序、SDW のどちらかの可能性が示された。反強磁性秩序の場合、フラストレーションを考えた2種類の内部磁場では Oサイトのスペクトル形状は説明ができず、3種類以上の内部磁場を考慮する必要がある。一方、SDW の場合、粉末パターンを計算したものと比べたところ、絶縁体相の Oサイトのスペクトルが SDW の粉末パターンに比較的近いことがわかり、この時点ではこの物質の磁気秩序は SDW と考えていた。

ところが、ゼロ磁場共鳴測定を行ったところ、Oサイトの5本の鋭いスペクトルを得ることに成功した。そのスペクトル形状からは磁気秩序は SDW ではなく、コメンシュレート（格子に整合）な反強磁性秩序であることがわかった。また、5本のスペクトル間隔から電場勾配を求めることで、スペクトルに寄与している Oサイトの内部磁場の方向が x 軸方向、あるいは x 軸からわずかに y 軸に傾いた方向であることが明らかとなった。その最隣接 O_s スピンは x 軸方向に平行であると考えられるが、y 軸、z 軸方向にわずかに傾く可能性がある。

ここで、最隣接 O_s スピンが完全に x 軸方向に平行な場合、パイロクロア格子上的スピン構造を考察したところ、全ての Oサイトについて、隣接する O_s スピンを x 軸方向にそろえることは不可能である。すなわち、Oサイトの内部磁場が多数存在する。従って、観測した Oサイトのスペクトルは最隣接 O_s スピンが強磁性的になっている Oサイトだけが寄与している。ここまでの考察が正しければ、ゼロ磁場共鳴測定において、x 軸に平行ではないスピンの作る内部磁場による Oサイトのスペクトルは5本の鋭いスペクトルが観測された周波数より低周波数側に存在している。

M-I 転移の機構

4.2K でのコメンシュレートな反強磁性状態から、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の M-I 転移には Slater 転移だけでなく Mott 転移の可能性も考えられる。

秩序化した磁気モーメントの大きさが局在モーメントとして振る舞うときの大きさよりも非常に小さいことや、BCS ギャップの振る舞い、2 次転移といった性質などは Slater 転移の特徴を示していると思われる。しかしながら、フェルミ面のネスティングが悪いことや、4.2K でのコメンシュレートな反強磁性状態を考えると、Mott 転移の振る舞いのようにも感じられる。また、反強磁性転移が 226K という高温で生じている。フラストレーションがある物質としては反強磁性転移温度は非常に高温であり、フラストレーションは効いていないように思える。コメンシュレートな反強磁性状態でなぜこのようなことが生じるのか疑問が残る。従って、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の M-I 転移は単純な Mott 転移や Slater 転移で考えることが難しい。そこにはこれまでにない M-I 転移の機構があると考えられる。

今後の課題

磁気秩序は M-I 転移温度において反強磁性秩序となっていることが判明したが、パイロクロア格子上的フラストレーションがあるにもかかわらず、226K という高温で生じているのは未だに理解できていない。また、磁気秩序相における反強磁性スピン構造のさらなる解明が求められる。そのためにはゼロ磁場共鳴測定において O サイトの低周波側のスペクトルと Cd サイトのスペクトルを観測し、解析を行う必要がある。そして、M-I 転移の機構についてもさらなる研究が必要である。また、金属相における磁気的な揺らぎや磁気励起の性質を解明することが挙げられる。

今回は粉末試料により NMR 測定を行なったが、単結晶により NMR 測定を行なうことで、これらの上記の課題を解明することができるかもしれない。単結晶では ^{17}O 置換は困難であると思われるが、Cd 核で NMR 測定を行うことができる。

また、構造変化を伴わない M-I 転移 (磁気異常を伴う) を生じる物質に $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) の系がある。 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) の系は序論でも述べたとおりに、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ と似た特徴を示している。この系の NMR 測定を行なうことで M-I 転移の機構や低温でのスピン構造を明らかにし、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ と比較することで謎が解けるかもしれない。今後の研究の発展に期待する。

付録A 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1次のエネルギーシフトによってサテライトスペクトルが出現する。中心線の遷移は一次ではシフトしない。2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、この電気四重極相互作用の2次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Oサイト、Cd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た。以下で粉末パターンの解析方法について説明する。

A.1 Oサイト

外部磁場とナイトシフト、電場勾配の主軸がなす角

まず、外部磁場とナイトシフト、電場勾配の主軸がなす角は図A.1(a)のように定義する。

Oサイトにおける電場勾配の主軸の方向は β 型パイロクロア酸化物において理論計算(神戸大学理学部の播磨先生)により、図A.1のようになっている。 α 型パイロクロア酸化物においてもOサイトの対称性は β 型パイロクロア酸化物と同じであり、サテライトスペクトルから求めた電場勾配 v_Q が β 型パイロクロア酸化物と近い値であった。従って、電場勾配の主軸は β 型パイロクロア酸化物と同じ方向で議論を進める。Oサイトの対称性はxy面とyz面がミラー面になっており、2つのミラー面が直交している(2mm)。そのため、ナイトシフトの主軸(x軸、y軸、z軸)は電場勾配の主軸と共通である。

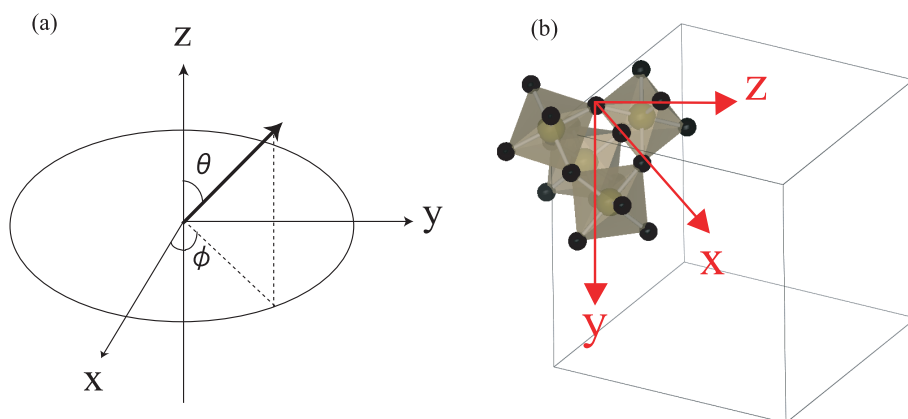


図 A.1: (a) はナイトシフト、電場勾配の主軸と外部磁場の関係。ナイトシフトと電場勾配の主軸は一致している。(b) はパイロクロア酸化物のOサイトにおけるナイトシフト、電場勾配の主軸

電気四重極相互作用の 1 次、2 次摂動

電気四重極相互作用の 1 次、2 次摂動によるシフトは $\mu = \cos \theta$ として

$$\begin{aligned}
v(m \leftrightarrow m-1) = & v_0 + \frac{1}{2}v_Q \left(m - \frac{1}{2}\right) (3\mu^2 - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \\
& + \frac{v_Q^2}{32v_0} (1 - \mu^2) \left[\{102m(m-1) - 18I(I+1) + 39\} \mu^2 \left(1 - \frac{2}{3}\eta \cos 2\phi\right) \right. \\
& \quad \left. - \{6m(m-1) - 2I(I+1) + 3\} \left(1 + \frac{2}{3}\eta \cos 2\phi\right) \right] \\
& + \frac{\eta^2 v_Q^2}{72v_0} [24m(m-1) - 4I(I+1) + 9 - \{30m(m-1) - 6I(I+1) + 12\} \mu^2 \\
& \quad - \left\{ \frac{51}{2}m(m-1) - \frac{9}{2}I(I+1) + \frac{39}{4} \right\} \cos^2 2\phi (\mu^2 - 1)^2] \quad (A.1)
\end{aligned}$$

となり、第 1 項は $v_0 = \gamma H_{ext}$ 、第 2 項が 1 次摂動、第 3 項以下が 2 次摂動を表す。さらに、中心線のシフトは $m = 1/2$ なので、1 次摂動の項が消え、

$$v\left(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}\right) = v_0 - \frac{v_Q^2}{6v_0} \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \{A\mu^4 + B\mu^2 + C\} \quad (A.2)$$

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

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

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

となる。電気四重極相互作用の 1 次摂動はサテライトスペクトルを出現させる。2 次摂動は中心線スペクトルを左右非対称にシフトさせ、一方、サテライトスペクトルを水平移動させる。

 v_Q 、 η の導出

サテライトスペクトルから v_Q と非対称パラメータ η を見積もる。ここで、 v_Q と η は

$$v_Q = \frac{3}{20} \frac{eQ}{h} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (A.4)$$

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) / \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad \left(\left| \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right| \leq \left| \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right| \leq \left| \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right| \right) \quad (A.5)$$

である。サテライトスペクトルは 1st サテライト ($m = \pm 3/2$)、2nd サテライト ($m = \pm 5/2$) に分けることができる。図 A.2 に粉末パターンのサテライトスペクトルにおける外部磁場に対する主軸がなす角度 θ 、 ϕ 、電場勾配 v_Q 、非対称パラメータ η との関係を示す。また、図 A.3 に 250K でのサテライトスペクトルを示す。図 A.3 は 250K での実際に測定したサテライトスペクトルと v_Q と η を求めるときの値の割り当てである。

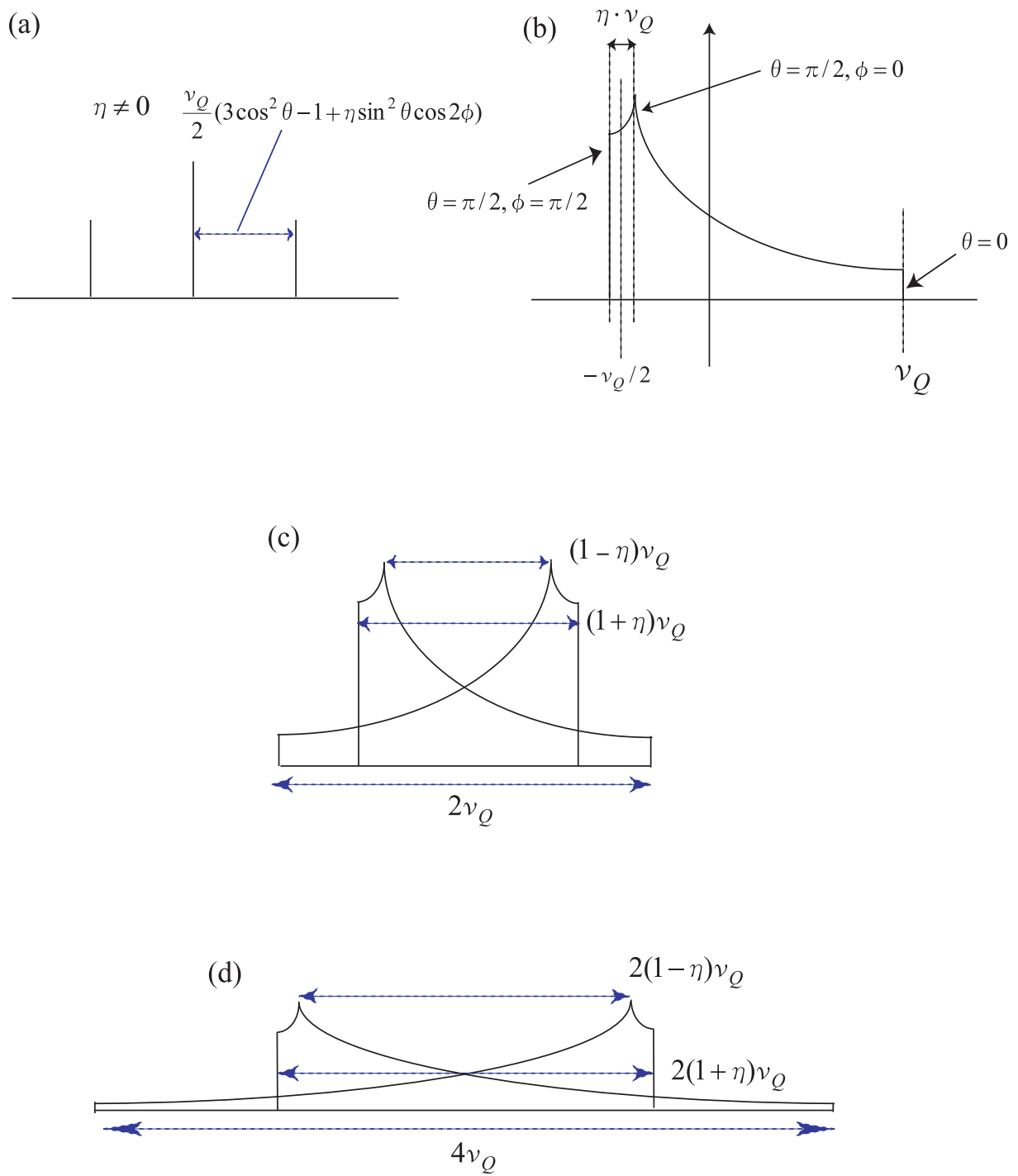


図 A.2: 粉末パターンのサテライトスペクトル (a) $I = 3/2$ の場合における $\eta \neq 0$ のときの中心線スペクトルとサテライトスペクトル、(b) 外部磁場に対する主軸がなす角度 θ 、 ϕ 、(c) 1st サテライト ($m = \pm 3/2$) における電場勾配 v_Q 、非対称パラメータ η の割り当て、(d) 2nd サテライト ($m = \pm 5/2$) における電場勾配 v_Q 、非対称パラメータ η の割り当て

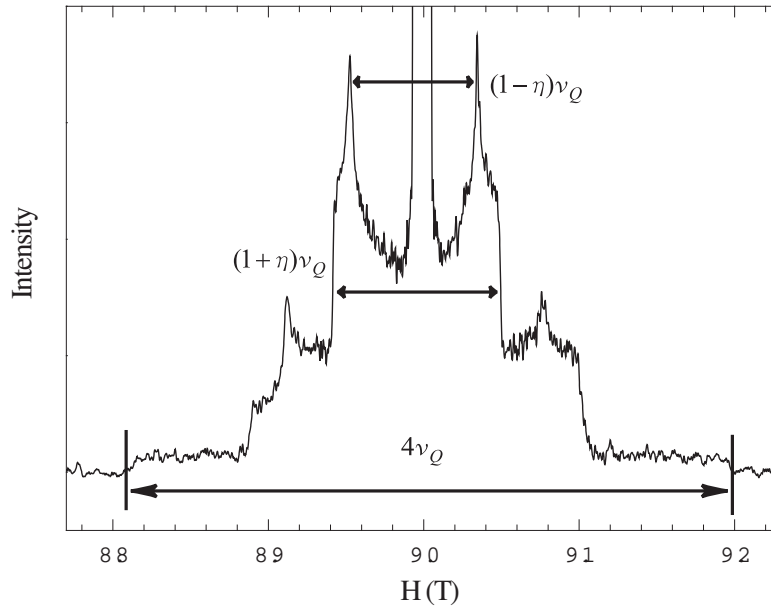


図 A.3: サテライトスペクトル (250K) 横軸は周波数ではなく磁場スweepにより測定したため、磁場で表している。

ナイトシフトの異方性

実際の中心線スペクトルは四重極だけでなく、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 $\mu = \cos \theta$ として、図 A.1(a) から次のようにかける。

$$\nu = \gamma H_{ext} \{ K_x (1 - \mu^2) \cos^2 \phi + K_y (1 - \mu^2) \sin^2 \phi + K_z \mu^2 \} \quad (\text{A.6})$$

ここで、ナイトシフトを新たに

$$K_{iso} = \frac{K_x + K_y + K_z}{3} \quad (\text{A.7})$$

$$K_{ax} = K_y - \frac{K_x + K_z}{2} \quad (\text{A.8})$$

$$K_{asym} = K_z - K_x \quad (\text{A.9})$$

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を移動させ、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。

ヒストグラム

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.3 式と A.6 式を計算すると図 A.4 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。また、ナイトシフトの異方的成分以外にも磁気双極子

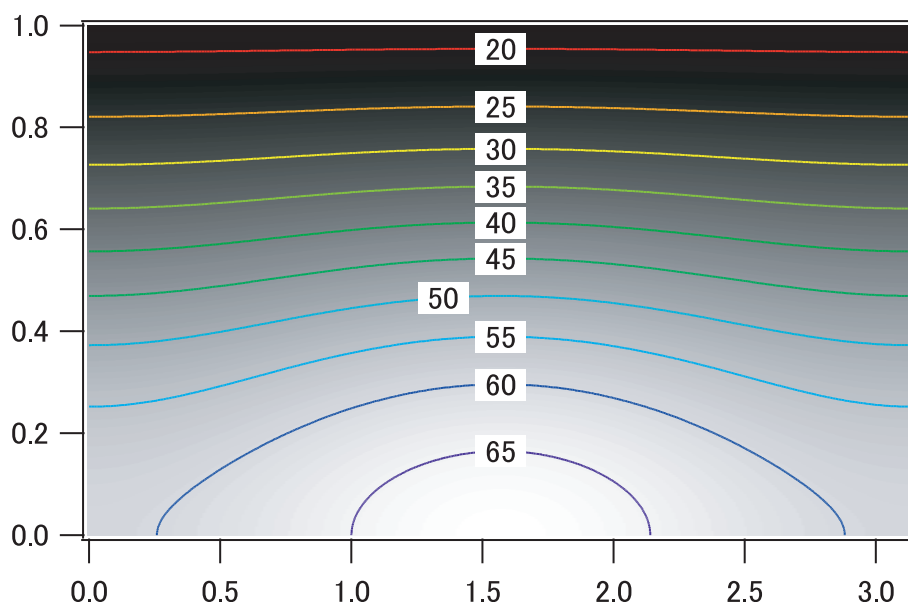


図 A.4: 電気四重極相互作用とナイトシフトに対する ϕ 、 μ 面内における一定振動数の曲線

相互作用や磁場の不均一などが線幅を増大させる。解析では K_{iso} 、 K_{ax} 、 K_{asym} と幅をつけるための Gaussian の4つを独立のパラメータとしている。そして、残差の二乗が最小になるようにそれぞれのパラメータを決めることによって、シフトを決定している。このようにして実験結果を計算により再現したものが図 A.5 である。

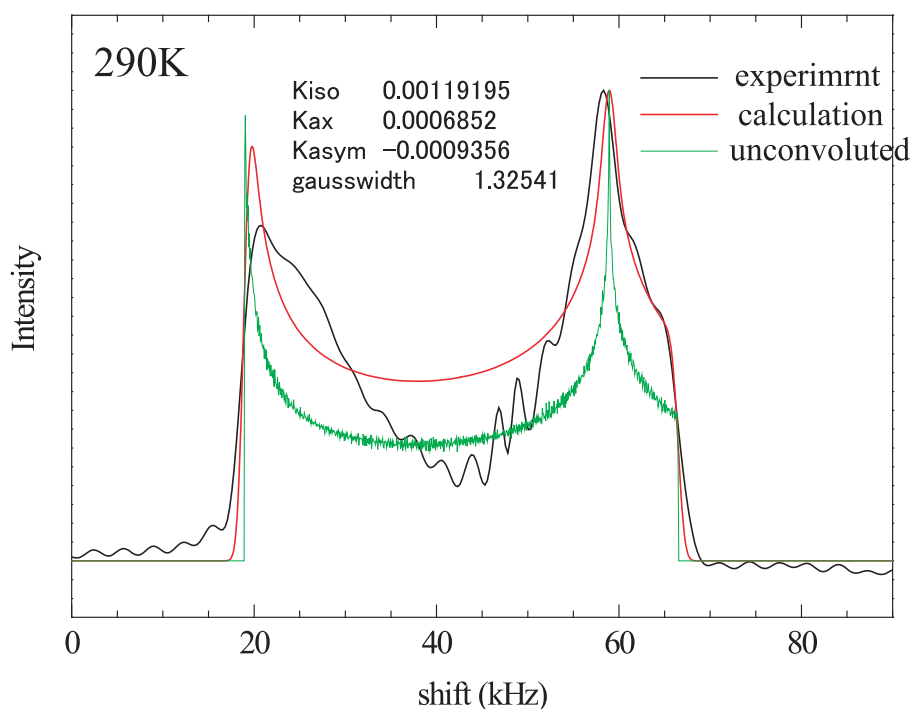


図 A.5: 計算による中心線スペクトルの再現

O' サイトはO サイトとは関係ないため、中心に位置する鋭いスペクトルは取り除いてある。図 A.5 をみると両端はよく再現できてはいるが、中心は合っていないことがわかる。中心を再現できない原因としては、 θ によらず、Gaussian を同じ値で計算したことが考えられる。 θ によって最適な Gaussian の値が異なるからである。このように、ナイトシフトの異方的成分に関しては決定精度が悪いが、ナイトシフトの等方的成分である K_{iso} は全体の平行移動なので、両端が合っていれば正しく見積もることができる。結果・考察ではこの解析結果によって議論をしている。

A.2 Cd サイト

Cd サイトは $I = 1/2$ であるので、電気四重極相互作用はない。一方、O' サイトとの結合から軸対称であり、従って、等方的ナイトシフト (K_{iso}) と異方的ナイトシフト (K_{aniso}) を考慮する事によって、粉末パターンスペクトルを再現することができる。

軸対称のナイトシフトは A.6 式の $K_x = K_y$ とすると得られる。ここで、対称軸 z に平行方向のシフトを K_{\parallel} 、垂直方向を K_{\perp} とする。図 A.6 のように z 軸との傾きが θ の方向に外部磁場 H_{ext} を加えると、 z 軸方向の成分 $H_{ext} \cos \theta$ によって z 軸方向に誘起する磁場は $\Delta H_{\parallel} = K_{\parallel} H_{ext} \cos \theta$ で、その H_{ext} 方向の成分は $\Delta H_{\parallel} \cos \theta = K_{\parallel} H_{ext} \cos^2 \theta$ である。同様に、垂直成分からの寄与は $\Delta H_{\perp} \sin \theta = K_{\perp} H_{ext} \sin^2 \theta$ である。

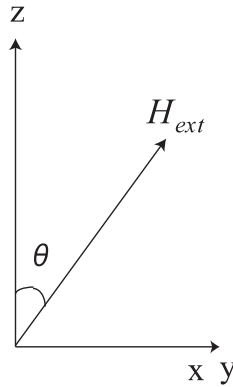


図 A.6: 対称軸と H_{ext} との関係

従って、 θ 方向のナイトシフト $K(\theta)$ は

$$K(\theta) = K_{\parallel} \cos^2 \theta + K_{\perp} \sin^2 \theta \quad (\text{A.10})$$

となる。これを等方的シフト K_{iso} と異方的シフト K_{aniso} で表すと

$$K(\theta) = K_{iso} + K_{aniso}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{A.11})$$

$$K_{iso} = \frac{K_{\parallel} + 2K_{\perp}}{3} \quad (\text{A.12})$$

$$K_{aniso} = \frac{K_{\parallel} - K_{\perp}}{3} \quad (\text{A.13})$$

の関係がある。

スペクトルの形状は次式のように粉末パターンを与える $P(v)$ を Gaussian で convolution することで得られる。

$$I = \int P(v)G(v - v')dv' \quad (\text{A.14})$$

ここで、 $P(v)$ は、立体角 $d(\cos \theta) = \sin \theta d\theta$ から

$$P(v)dv = \sin \theta d\theta \quad (\text{A.15})$$

$$P(v) = \sin \theta \left/ \left\| \frac{dv}{d\theta} \right\| \right. \quad (\text{A.16})$$

ここで、 v は A.12 式に γH_{ext} を掛けると得られる。

$$v = v_{iso} + v_{aniso}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{A.17})$$

$$\cos \theta = \sqrt{\left| \frac{v - v_{iso} + v_{aniso}}{3v_{aniso}} \right|} \quad (\text{A.18})$$

これから、 $P(v)$ は

$$P(v) = \frac{1}{6v_{aniso} \cos \theta} \quad (\text{A.19})$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3}\sqrt{v_{aniso}}\sqrt{(v - v_{iso}) + v_{aniso}}} \quad (\text{A.20})$$

$$\propto 1 \left/ \sqrt{1 + \frac{v - v_{iso}}{v_{aniso}}} \right. \quad v_{iso} - v_{aniso} \leq v \leq v_{iso} + 2v_{aniso} \quad (\text{A.21})$$

となり、A.21 式から Cd サイトスペクトルは解析的に再現できることがわかる。しかし、実験結果のスペクトルは左右が逆であり、実際に使用した解析式は

$$P(v) \propto 1 \left/ \sqrt{1 - \frac{v - v_{iso}}{v_{aniso}}} \right. \quad v_{iso} - 2v_{aniso} \leq v \leq v_{iso} + v_{aniso} \quad (\text{A.22})$$

である。すると、 K_{iso} は変わらないが、 K_{aniso} の関係の符号が変わり、

$$K_{iso} = \frac{K_{\parallel} + 2K_{\perp}}{3} \quad (\text{A.23})$$

$$K_{aniso} = \frac{-K_{\parallel} + K_{\perp}}{3} \quad (\text{A.24})$$

となる。実験結果で議論している超微細結合定数の異方的成分 A_{aniso} は $A_{aniso} = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{3}$ となるように補正してある。

A.22 式により、240K の Cd サイトスペクトルを Gaussian で Convolution をしないで再現したものが図 A.7 である。A.22 式から予想できるように、 $v_{iso} + v_{aniso}$ ($\theta = 90^\circ$) において $P(v)$ が発散していることがわかる。一方、 K_{iso} 、 K_{aniso} 、 K_{\parallel} 、 K_{\perp} の割り当ても図 A.7 のようになっており、解析式によりスペクトルを再現しなくても大まかに求めることができる。

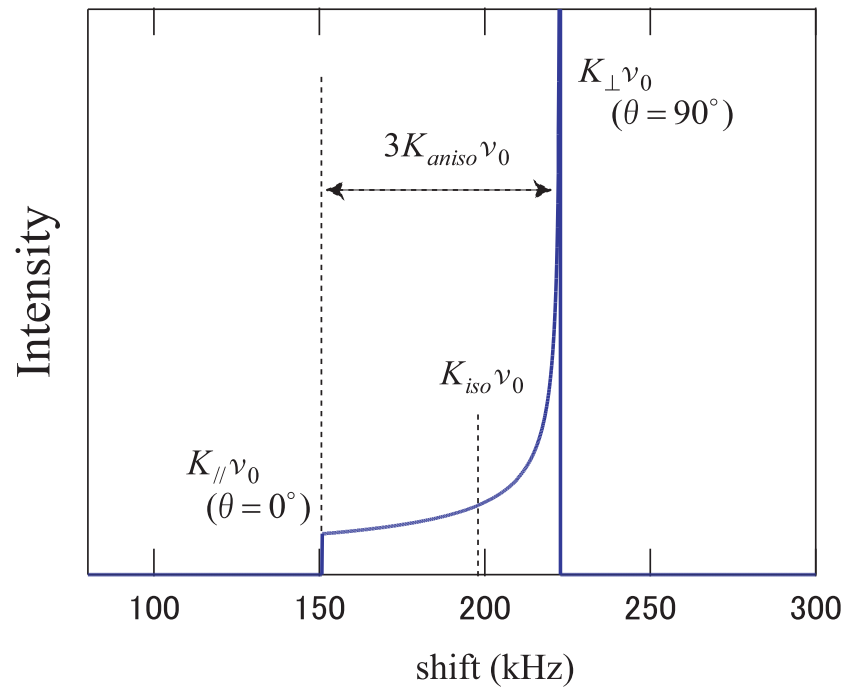


図 A.7: Convolution する前の Cd サイトの解析スペクトル $P(\nu)$

図 A.8 に Convolution による Cd サイトスペクトルの再現した解析スペクトル (赤線) を示す。これから、実験結果をよく再現できていることがわかる。O サイトと同様に、 K_{iso} 、 K_{aniso} と幅をつけるための Gaussian の 3 つをパラメータとしている。そして、残差の 2 乗が最小になるようにそれぞれのパラメータを決めることによって、シフトを決定している。

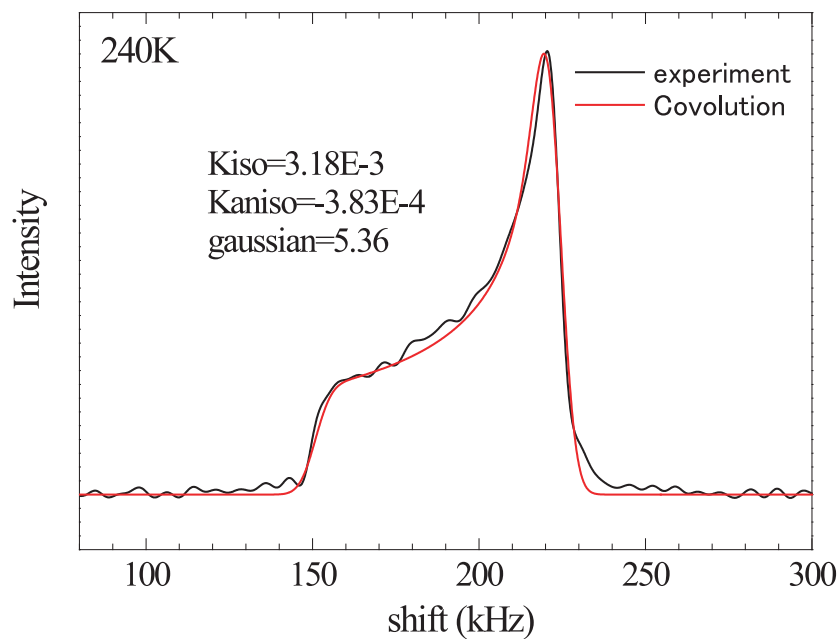


図 A.8: Convolution による Cd サイトスペクトルの再現

参考文献

- [1] A.W.Sleight, J.L.Gillson, J.F.Weiber, and W.Bindloss, Solid State Commun. 14, 357 (1974)
- [2] D.Mandrus, J.R.Thompson, R.Gaal, L.Forro, J.C.Bryan, B.C.Chakoumakos, L.M.Wood, B.C.Sales, R.s.Fishman and V.Kappens: Phys.Rev.B 63 (2001) 195104
- [3] Jonathan Reading and Mark T. Weller: J.Mater.Chemmm,2001,11,2373-2377
- [4] H.Harima: Journal of Phisics and Chemistry of Solids 63 (2002) 1035-1038
- [5] D.J.Singh, P.Blaha and K.schwarz, J.O.Sofa: Phys.Rev.B 65 (2002) 155109
- [6] A.Koda, R.Kadono, K.Ohishi, Shanta R.Saha, W.Higemoto, S.Yonezawa, Y.Muraoka, Z.Hiroi: J.Phy.Soc.Jpn.,Vol76,No.6, June,2007,063703
- [7] W.J.Padilla, D.Mandrus, D.N.Basov: Phys.Rev.B 66 (2002) 035120
- [8] O.Vyaselev, K.Arai, K.Kobayashi, J.Yamazaki, K.Kodama, M.Takigawa, M.Hanawa, Z.Hiroi: Phys.Rev.Lett 89 (2002) 017001
- [9] K.Matsuhira, M.Wakeshima, R.Nakanishi, T.Yamada, A.Nakamura, W.Kawano, S.Takagi, Y.Hinatsu: J.Phy.Soc.Jpn.,Vol.76,No.4, April,2007,043706
- [10] M.A.Subramanian, G.Aravamudan and G.V.Subba Rao: Prog.Solid State Chem. 15,55-144(1983)
- [11] G.C.CARTAR, L.H.BENNETT and D.J.KAHAN: PERGAMONPRESS, Metallic Shifts in NMR
- [12] Jeorge H.Stauss: J. Chem. Phys. 40, 1988 (1964)
- [13] H.Harima: private communication
- [14] 広井善二、瀧川仁: 固体物理 37 (2002) 253
- [15] 開堂竜太:東京大学修士論文 (2006)
- [16] 新井浩一:東京大学博士論文 (2006)
- [17] 米澤茂樹:東京大学博士論文 (2006)
- [18] 長尾洋平:東京大学修士論文 (2008)
- [19] 安達健五: 化合物磁性 (遍歴電子系)
- [20] 鹿児島誠一: 低次元導体
- [21] 朝山邦輔: 遍歴電子系の核磁気共鳴
- [22] C.P. スリクター: 磁気共鳴の原理

謝辞

瀧川研究室で過ごした2年間は優秀な研究者の方々に囲まれ、最先端の研究に触れることができたとても貴重な時間でした。そして、多くの方々に支えられて、修士論文をまとめ上げることができました。

指導教官である瀧川仁教授にはNMRについて何も知らなかった私に研究方針から実験の仕方、実験結果の解釈まであらゆることを丁寧に指導して頂きました。何よりも先生の研究に対する姿勢を学べたことはこれからの人生において財産になるものと思います。そして、先生と接してきた2年間で自分の至らない点にたくさん気付くことができたことが一番大きかったです。先生に教えられたことをこれから社会にでも活かしていきたいと思います。ありがとうございました。

助教の吉田誠博士にはNMRの原理から研究に対する心構えまで研究全般において指導していただきました。特に装置のトラブルが起きた時や実験に行き詰まった時に的確な助言を頂きました。

PDの北川健太郎博士にはゼロ磁場共鳴の測定を行うにあたり、高性能なプリアンプをかして頂きました。また、研究に対して的確な助言を頂きました。

同期の小山幸紀君とはこの2年間楽しい時や苦しい時を共に過ごし、ピンチのときに何度も助けられました。また、小山君のおかげで多くのことを学べたと思っています。

秘書の川井明子さんには、事務手続きのみならず、いつも手作りのお菓子やコーヒーを入れてくださったりと精神的なサポートをして頂きました。

京都大学に移られた和気剛博士にはいつも私の質問に快くこたえて頂きました。また研究に対して的確な助言を頂きました。

修士課程卒業生の鈴木寿也さんには実験の仕方から解析プログラム、物理的な議論まで色々なことを教えていただきました。

後輩である、小林君、森君には短い間でしたが、これからの研究生活がうまくいくよう祈っています。

廣井研究室の修士課程卒業生の長尾洋平さんには $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の試料を作製するにあたり、装置の使い方から化学的な知識まで丁寧に教えていただきました。長尾さんのおかげでこのような素晴らしい試料を作製でき、とても有意義な研究が行なえたのだと思います。

物性研究所の田島裕之教授、松田真生博士には $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ のNMR測定で用いた試料を作製して頂きました。素晴らしい試料を頂いた事により、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ に関して有意義な研究を行なうことができました。

私が学部の際に所属していた東邦大学物性物理学研究室の梶田晃示教授、西尾豊教授には研究に関する様々なことを教えて頂きました。西尾先生には $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ に関して比熱測定を行っていたこともあり、有意義な議論をして頂きました。また、学会や同窓会などで私を気にかけてくださりありがとうございました。

最後になりましたが、大学院の入学を許し、いつも応援してくれた両親、私に関わった様々な友人達、そして、苦しいときにいつも私を支えてくれた林睦子さんに心から感謝致します。