

博士論文

NMR と磁化測定による $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の
四極子相図と多極子揺らぎに関する研究

(The study of quadrupole phase diagrams and the multipole fluctuations by NMR and
magnetization measurements in $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$)

谷口 貴紀

目次

1	序論	6
1.1	研究背景	6
1.2	局在 f 電子系と多極子モーメント	8
1.2.1	多電子系の基底多重項	8
1.2.2	結晶場による基底多重項の分裂	10
1.2.3	電荷・磁荷密度分布の対称性と多極子の定義	12
1.3	多極子研究のこれまで	14
1.3.1	RKKY 相互作用	14
1.3.2	RKKY 型四極子間相互作用	16
1.3.3	CeB ₆ の反強四極子秩序と誘起磁気八極子	17
1.3.4	NMR による多極子の観測原理	21
1.4	$4f^2$ 電子系と多極子モーメント	22
1.4.1	Kramers の定理	22
1.4.2	$4f^2$ 電子系の結晶場による電子状態	23
1.4.3	非 Kramers 二重項 Γ_3 と活性多極子	26
1.4.4	非 Kramers 二重項 Γ_3 と反強四極子秩序に関する理論	28
1.4.5	非 Kramers 二重項 Γ_3 系化合物	33
1.5	PrTi ₂ Al ₂₀	35
1.5.1	結晶構造	35
1.5.2	比熱・磁化・電気抵抗測定 (無秩序相&四極子秩序相)	37
1.5.3	光電子分光 (無秩序相)	40
1.5.4	Seebeck 効果 (四極子秩序相)	42
1.5.5	de Haas-van Alphen 効果 (四極子秩序相)	43
1.5.6	NMR(無秩序相)	44
1.5.7	μ SR(無秩序相&四極子秩序相)	48
1.5.8	超音波測定 (無秩序相&四極子秩序相)	50
1.5.9	中性子散乱 (無秩序相&四極子秩序相)	52

1.5.10	電気抵抗・磁化測定 (超伝導相)	55
1.5.11	圧力効果 (重い電子超伝導相)	56
2	NMR	60
2.1	核磁気共鳴の原理	60
2.1.1	共鳴条件	60
2.1.2	Free Induction Decay	62
2.1.3	スピン・エコー法	63
2.2	超微細相互作用と電気四重極相互作用	64
2.2.1	超微細相互作用	64
2.2.2	電気四重極相互作用	66
2.3	スピン-格子緩和時間	68
2.3.1	緩和率の一般的表示	68
2.3.2	緩和曲線	71
2.4	実験装置	75
3	目的と方法	76
4	磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型	79
4.1	無秩序相	79
4.1.1	磁化の温度依存性	79
4.1.2	NMR スペクトルと共鳴線の帰属	82
4.1.3	Knight シフトの温度依存性	90
4.1.4	超微細結合定数	93
4.1.5	反磁場補正	96
4.1.6	超微細結合テンソルの決定	101
4.1.7	古典双極子の寄与との比較	103
4.2	四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)	105
4.2.1	磁化の温度依存性と磁場依存性	105
4.2.2	Al(3) - NMR スペクトルの分裂	107
4.2.3	秩序構造の決定	110
4.2.4	四極子転移と超微細結合定数	121

4.2.5	温度－磁場相図	124
4.3	四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)	125
4.3.1	磁化の温度依存性とクロスオーバー	125
4.3.2	クロスオーバー領域の NMR スペクトル	126
4.3.3	磁場誘起相転移の発見と NMR スペクトル	131
4.3.4	磁化の温度依存性と磁場依存性	137
4.3.5	低磁場相の秩序構造の決定	139
4.3.6	四極子転移と超微細結合定数	144
4.3.7	温度－磁場相図	145
4.4	四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$)	146
4.4.1	磁化の温度依存性とクロスオーバー	146
4.4.2	クロスオーバー領域の NMR スペクトル	147
4.4.3	磁場誘起相転移の発見と NMR スペクトル	150
4.4.4	磁化の温度依存性と磁場依存性	156
4.4.5	低磁場相の秩序構造の決定	158
4.4.6	四極子転移と超微細結合定数	165
4.4.7	温度－磁場相図	166
4.5	強四極子相図に関する模型	167
4.5.1	結晶場と四極子間相互作用	167
4.5.2	ダイヤモンド構造と磁場中の四極子間相互作用	170
4.5.3	強四極子間相互作用と磁場との関係	180
4.5.4	Zeeman エネルギーと四極子との関係	182
4.5.5	PrTi ₂ Al ₂₀ の温度－磁場相図について	184
4.5.6	数値計算による模型の検証	187
4.5.7	四極子相図に関するまとめ	190
5	核磁気緩和率と多極子揺らぎ	193
5.1	多極子揺らぎによる緩和機構	193
5.1.1	電気四極子揺らぎに付随する磁気双極子揺らぎ	193
5.1.2	磁気八極子揺らぎ	197
5.2	核磁気緩和率 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)	199

5.2.1	核磁気緩和率の実験結果 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)	199
5.2.2	緩和機構の可能性 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)	201
5.3	核磁気緩和率 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)	203
5.3.1	核磁気緩和率の実験結果 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)	203
5.3.2	緩和機構の可能性 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)	205
5.3.3	核磁気緩和率の磁場依存性	206
6	まとめと展望	208
付録 A	多極子演算子に対する行列	211
付録 B	結晶軸の座標系における 3a サイトの超微細結合テンソル	219
付録 C	結晶軸の座標系における 3b サイトの超微細結合テンソル	221
付録 D	結晶軸の座標系における 3c サイトの超微細結合テンソル	222
付録 E	3a – NMR スペクトルの補足データ	223
付録 F	3b – NMR スペクトルの補足データ	226
付録 G	3c – NMR スペクトルの補足データ	229

1 序論

1.1 研究背景

絶対零度において、圧力や磁場などの外部パラメータを変えることで、量子系の基底状態の対称性が変化する相転移を量子相転移という。この相転移点は量子臨界点 (QCP) とよばれ、その近傍では大きな量子揺らぎに由来する興味深い物性の出現が期待される。これを量子臨界現象という。その新奇物性の探索を目的として、量子臨界現象は、強相関電子系や量子スピン系の研究の中心的なテーマとなっている [1-6]。特に、 f 電子はエネルギースケールが小さいため、比較的小さな圧力で電子状態を変化させることができる [7-10]。そのため、QCP 近傍に出現する量子臨界現象の研究対象としてこれまで広く研究されている。例えば、Ce、Yb などを含む化合物において、外部から圧力を印加することにより双極子に由来した反強磁性秩序相が抑制されて QCP が観測されることがある [11, 12]。この QCP 近傍では、しばしば異方的超伝導相が発現する。このように双極子 (スピン) が作る反強磁性秩序相近傍の量子臨界現象の理解は進んできている。一方、 f 電子は大きな角運動量を持つので、ある条件が揃えば磁気双極子よりも高次のテンソルである多極子モーメントの物性が現れることが知られている [13-17]。それでは、双極子の次に高次である四極子は、重い電子系の局在スピンに置き換えることはできるのだろうか？これは、実は理論的にも実験的にも未解明の興味深い問題である [14, 18-21]。この問いの答えとして重要となるのは、伝導電子を介した四極子間相互作用の理解である [22, 23]。従来の四極子に関する実験的研究では、 CeB_6 のように結晶場基底状態が磁気双極子の自由度を持つため、ハミルトニアンが複雑になることが問題であった [25-30]。2010 年以降、物質開発の進展により、 $4f^2$ 配置を取る非クラマース系 $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ (T : 遷移金属, X : Al, Zn, Cd, ...) において、非磁性で四極子秩序状態を持つ物質群が見出された [14]。特に $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ はこの物質群で唯一の強四極子秩序相が発現しているため、シンプルな四極子間相互作用を研究する上で非常に適した系である [31-34]。このような四極子の研究は、Pr 系を中心とする近年の物質開発の進展や実際に非磁性で四極子秩序を示す物質の発見により、初めて舞台が整った研究領域である。

本研究の目的は、四極子間相互作用の一般的な理解と多重極限環境下で微視的に四極子を検出する手法の開発を目指すことである。しかしながら、双極子に由来する磁気異常を観測する微視的手法は多数存在する一方で、四極子を観測する微視的手法が少ないために、まずは四極子自由度による電子状態を決定する手法の開発が重要である。最近、中性子散乱と放射光を用いた共鳴 X 線散

乱などで四極子を観測する試みが行われているが、結晶の大きさ・形・バンドの構造などの制約があり、微視的に電子の状態を決定できる物質は限られている。さらに、 f 電子はエネルギースケールが小さいために、量子臨界現象を詳細に調べるための温度が通常の ^4He の温度域 (~ 1.5 K) では不十分であることも大きな壁である。例えば、後述する YbRh_2Si_2 の超伝導のように一般の希釈冷凍機温度 (~ 30 mK) でも不十分でさらに低温域の測定が必要となる場合がある [12]。従って、今後の研究の発展を見据えて四極子に由来する量子臨界現象を調べるためには、数 mK までの超低温環境下で、四極子秩序相の電子状態を微視的に決定できる測定手法の確立が必要となっていた。

そこで我々は局所磁場・電場勾配を通して微視的に電子の状態を観測することのできる核磁気共鳴法 (NMR) に注目した。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は、Pr の周りを Al の籠が囲っている構造である。四極子転移によって Pr の $4f$ 電子が作る局所磁場・電場勾配もその対称性に従って変化するので、周りの Al サイトの NMR は Pr の $4f$ 電子の四極子秩序検出の強力なプローブになると我々は考えた。さらに、NMR は希釈冷凍機 (低温) や対向アンビルセル (高压) などような他の技術と組み合わせて測定できるので [105]、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の四極子を NMR で観測できれば、四極子に由来する量子臨界現象を観測することができ、今後の研究の発展が期待できる。

実験は東京大学物性研究所の中辻グループから純良な $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の単結晶試料を提供して頂き、核磁気共鳴法 (NMR) 及び磁化測定を行った。NMR は 0.1 deg. の分解能を持つ 2 軸回転セルを用いて精密に磁場の印加方向を制御して測定を行った。磁化測定は Quantum Design 社の MPMS を 2 K 以上で使用し、 3 K 以下は東京大学物性研究所の榊原グループの協力でキャパシタンス式ファラデー法を用いて測定した。無秩序相の章では、全ての NMR スペクトルの帰属を決定し、全ての Al サイトの電場勾配テンソルと Knight シフトの値を見積もった。特に Al(3) サイトでは、Pr の $4f$ 電子と Al(3) 原子核スピンの間の超微細結合テンソルを完全に決定した。また、高温の磁化測定の結果も報告している。四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) の章では、NMR の結果によって秩序構造を決定した。四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) の章では、これまで単一相と考えられてきた秩序相において磁場誘起の相転移を発見したことを報告している。数値解析による磁化測定と NMR の結果から、温度-磁場相図を作成した。四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) の章では、こちらの磁場印加方向でも磁場誘起相転移を発見したことを報告している。 $\langle 100 \rangle$ 方向と同じ手法を用いて温度-磁場相図を作成した。強四極子相図に関する模型の章では、磁場誘起相転移の起源として、これまでは四極子間相互作用は磁場に依存することを考えられてこなかったが、新たに磁場に依存するモデルを提案し、実験結果と比較した。最後に核磁気緩和率と多極子揺らぎの章では、多極子揺らぎによる核スピンの緩和機構について議論した。

1.2 局在 f 電子系と多極子モーメント

1.2.1 多電子系の基底多重項

原子核の作るポテンシャル $U(\vec{r})$ 中で運動する多電子系について考える。 i 番目の原子の座標、運動量、軌道角運動量、スピンをそれぞれ \vec{r}_i 、 \vec{p}_i 、 \vec{l}_i 、 \vec{s}_i とすると、この系のハミルトニアンは次のように書ける。

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2m} \sum_i |\vec{p}_i|^2 + \sum_i U(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i \frac{1}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \\ &= \mathcal{H}_0 + U + V + \mathcal{H}_{so}\end{aligned}\quad (1)$$

第一項は運動エネルギー \mathcal{H}_0 、第二項は原子核が作るポテンシャルエネルギー U 、第三項は電子間の Coulomb 相互作用 V 、第四項はスピン・軌道相互作用 \mathcal{H}_{so} をそれぞれ表している。

\mathcal{H}_{so} を考えている系では、 \vec{L} と \vec{S} は独立な量ではないために、良い量子数ではない。これらの代わりに状態を指定する量は全角運動量 \vec{J} で、 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ と定義する。また、 $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ の係数は、ポテンシャルの勾配を考えている電子の波動関数で平均化したものである。この係数の i 依存性を無視して新たに λ と書くことにする。全軌道角運動量を \vec{L} 全スピンを \vec{S} とすると、 \mathcal{H}_{so} は次のように書ける。

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2)$$

スピン・軌道相互作用を考えない場合、全スピンの大きさ S と全軌道角運動量の大きさ L によって基底多重項は分裂するが、電子配置は Hund 則に従う。

1. 最大の S となる電子配置をとる。
2. S に対して最大の L をとる。

Hund 則によって定められる多重項は、 $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退している。この縮退は \mathcal{H}_{so} によって解かれる。 \mathcal{H}_{so} の効果を最も正しく記述するのは、相対論的な Dirac 方程式を用いて多体効果も考慮して完全に解くことであるが、現実には孤立した原子以外に対しては実行できない。そこで、 V と \mathcal{H}_{so} の大小より、 LS 結合と $j-j$ 結合のどちらかのスキームを近似的に用いる。

1. LS 結合 ($V \gg |\lambda|$ の時) : 各電子の \vec{l}_i と \vec{s}_i から \vec{L} と \vec{S} を求め、 \vec{L} と \vec{S} を合成すること

で \vec{J} の大きさを求める。

2. j - j 結合 ($V \ll |\lambda|$ の時) : 各電子に対し、 $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ を求め、 J が最大となるようにとる。

どちらの結合もエネルギー準位の項の数は同じであり、 J の値も等しい。従って、項が j - j 結合をしている場合でも LS 結合で記述することができる。但し、それぞれの相対位置は対応していない。 LS 結合と j - j 結合の違いは励起状態に著しく現れるが、基底状態にはあまり影響がない。多くの物質は LS 結合が現実に近いので、基底多重項を考えている限り、以下は LS 結合で考える。

1.2.2 結晶場による基底多重項の分裂

注目するイオンが持つ電子は、周囲のイオンから静電ポテンシャルを受ける。このときに感じる場を結晶場という。結晶場が加わると、全体のハミルトニアンは球対称から注目する原子サイトが持つ対称へと対称性が低下する。従って、前節で述べた $2J + 1$ 重に縮退した基底多重項はさらに縮退が解かれる。結晶場ハミルトニアンは、点電荷モデルでおおよそその見当を得ることができる [35, 36]。しかし、式 (3) のように、等価演算子法を用いて結晶場ハミルトニアンを取り扱うのが便利である [37–39]。

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{l,m} B_{lm} O_{lm} \quad (3)$$

等価演算子 O_{lm} 、結晶場パラメータ B_{lm} と注目する原子サイトの対称性の関係を表 1, 2 にまとめた。

例えば、有名な O_h 群の結晶場ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{O_h} &= B_{40} (O_{40} + 5O_{44}) + B_{60} (O_{60} - 21O_{64}) \\ &= W \left[x \frac{O_{40} + 5O_{44}}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_{60} - 21O_{64}}{F_6} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

と記述され、このような式変形をされることが多い [40]。

表 1 を眺めると、必ず偶数次の J の項が現れることが分かる。これは、結晶場は Coulomb 相互作用に由来するので、時間反転に対して偶パリティであるためである。従って、空間反転対称性の有無以外、全て同じ対称性を持っている異なる原子サイトは、同じ形の結晶場ハミルトニアンで記述される。例えば、後述する T_d 群と O_h 群の違いは空間反転対称性の有無なので、 T_d 群の結晶場ハミルトニアンは式 (4) で記述することができる [41]。

表 1: 全角運動量 J の希土類イオンに対する結晶場ハミルトニアン¹の等価演算子 [35, 40]。

O_{lm}	等価演算子
O_{20}	$3J_z^2 - J(J+1)$
O_{22}	$\frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2] = J_x^2 - J_y^2$
O_{40}	$35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$
O_{42}	$\frac{1}{4} [(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5)]$
O_{4-2}	$\frac{-i}{4} [(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 - J_-^2) + (J_+^2 - J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5)]$
O_{43}	$\frac{1}{4} [J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]$
O_{44}	$\frac{1}{4} [J_+^4 + J_-^4]$
O_{60}	$231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J((J+1))$
O_{62}	$\frac{1}{4} \left\{ \left[33J_z^4 - (18J(J+1) - 123)J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102 \right] (J_+^2 + J_-^2) \right. \\ \left. (J_+^2 + J_-^2) \left[33J_z^4 - (18J(J+1) - 123)J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102 \right] \right\}$
O_{63}	$\frac{1}{4} \{ [11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z] (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3) [11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z] \}$
O_{64}	$\frac{1}{4} \{ [11J_z^2 - J(J+1) - 38] (J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4) [11J_z^2 - J(J+1) - 38] \}$
O_{66}	$\frac{1}{2} [J_+^6 + J_-^6]$

表 2: 注目する原子の対称性と必要な結晶場パラメータ [40]。

晶系	点群	結晶場パラメータ
立方	O_h, T_d, O	$B_{40}, B_{44}, B_{60}, B_{64}$
	T_h, T	$B_{40}, B_{44}, B_{60}, B_{62}, B_{64}, B_{66}$
六方	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	$B_{20}, B_{40}, B_{60}, B_{66}$
正方	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4$	$B_{20}, B_{40}, B_{44}, B_{60}, B_{64}$
	C_4, S_4, C_{4h}	$B_{20}, B_{40}, B_{44}, B_{4-4}, B_{60}, B_{64}, B_{6-4}$
三方	D_3, C_{3v}, D_{3d}	$B_{20}, B_{40}, B_{43}, B_{60}, B_{63}, B_{66}$
	C_3, S_6	$B_{20}, B_{40}, B_{43}, B_{60}, B_{63}, B_{6-3}, B_{66}, B_{6-6}$
斜方	D_2, C_{2v}, D_{2h}	$B_{20}, B_{22}, B_{40}, B_{42}, B_{4-2}, B_{44}, B_{4-4}, B_{60}, B_{62}, B_{6-2}, B_{64}, B_{6-4}, B_{66}, B_{6-6}$
三斜	C_1, C_i	$B_{20}, B_{21}, B_{22}, B_{2-2}, B_{40}, B_{41}, B_{4-1}, B_{42}, B_{42}, B_{4-2}, B_{43}, B_{4-3}, B_{44}, B_{4-4}, B_{60}, B_{61}, B_{6-1}, B_{62}, B_{6-2}, B_{63}, B_{6-3}, B_{64}, B_{6-4}, B_{65}, B_{6-5}, B_{66}, B_{6-6}$

1.2.3 電荷・磁荷密度分布の対称性と多極子の定義

多極子と物性との関係を考えるために、例として $4f^2$ 電子系について考える。 $4f^1$ 電子系については文献 [16] に詳細がある。

孤立した $4f^2$ 電子系を考えると、前節の議論から基底の J 多重項は $J = 4$ である。このとき、すべての固有状態は縮退しており、図 1 のように系の電荷分布の熱平均値は球対称となる。今、結晶場 (T_d 群) によって球対称性が破れたとする。このとき、各固有状態は $|J_z\rangle$ の線形結合で記述される。例えば、後の章で詳しく述べるが、結晶場固有状態の一つである Γ_3 二重項は次のようになる。

$$|\Gamma_3 u\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left[\sqrt{\frac{7}{2}} (|-4\rangle + |+4\rangle) - \sqrt{5} |+0\rangle \right] \quad (5)$$

$$|\Gamma_3 v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+2\rangle + |-2\rangle) \quad (6)$$

図 2 に $|\Gamma_3 u\rangle$ の電荷分布を描く。矢印の方向に 4 回回転対称性が存在している。これらがまさに電気多極子状態を表している (磁気多極子を記述するためには、スピン磁化密度分布の寄与以外にも軌道磁化密度分布の寄与も考えなければならない)。以上の例のように、 J 多重項が結晶場により分裂する前の縮退していた場合は、電荷密度分布と磁荷 (スピン + 軌道) 密度分布の熱平均値は等方的であるが、系の対称性が低下すると波動関数の対称性由来する電荷密度分布と磁荷密度分布は異方的になって、多極子が現れるのである。

従って、多極子は電荷分布や磁荷密度分布の異方性を特徴づける量である。このような偏極を定量的に取り扱うには、電荷密度分布 $\rho_e(\vec{r})$ と磁荷密度分布 $\rho_m(\vec{r})$ を球面調和関数に射影して、評価するのが都合よい。そこで、電気多極子モーメント Q_{lm} と磁気多極子モーメント M_{lm} を次のように定義されている [16, 17]。

$$Q_{lm} \equiv \int d\vec{r} Z_{lm}(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}) \quad (7)$$

$$M_{lm} \equiv \int d\vec{r} Z_{lm}(\vec{r}) \rho_m(\vec{r}) \quad (8)$$

l は多極子のランクである。多極子は l の値に応じて、 2^l 極子と名前がついている。すなわち、

$l = 0$: 単極子、 $l = 1$: 双極子、 $l = 2$: 四極子、 $l = 3$: 八極子、 $l = 4$: 十六極子などである。

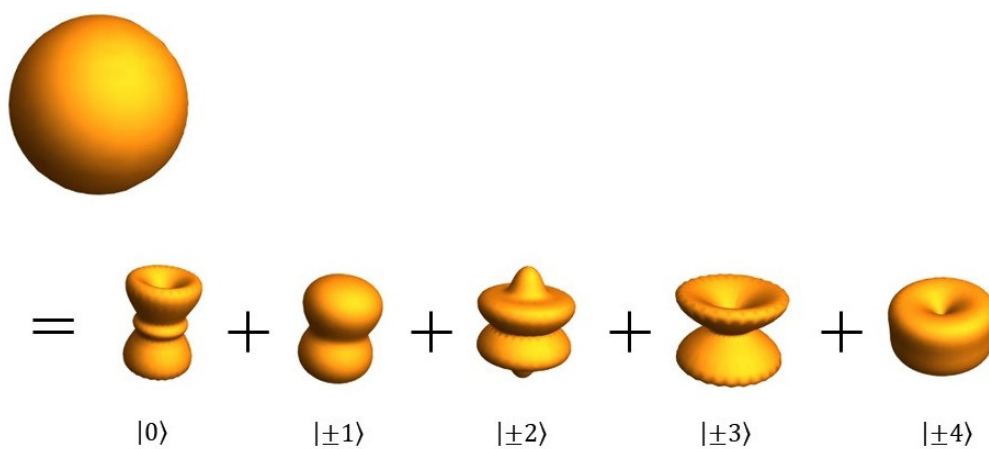


図 1: $|J_z\rangle$ ($J_z = -4 \sim +4$) の熱平均値

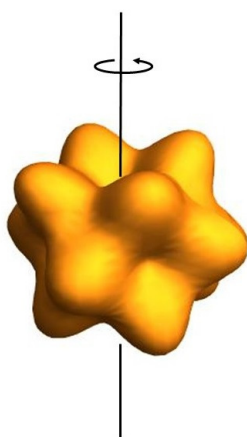


図 2: $|\Gamma_3u\rangle$ の電荷密度分布。矢印の方向に 4 回回転軸が存在している。

1.3 多極子研究のこれまで

1.3.1 RKKY 相互作用

局在スピンと伝導電子の相互作用によって、伝導電子は分極する。分極の波を通して、隣のサイトの局在スピンと相互作用する。この伝導電子を媒介とした相互作用を RKKY 相互作用という。以下には簡単にそのメカニズムを記す。

金属中に Mn のような磁性不純物を希薄に含む系について考える。簡単のために磁性不純物のスピン S を $S = \frac{1}{2}$ として、この系のハミルトニアンは次のように書ける。

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - \frac{J}{2N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma, \sigma'} c_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger \vec{\sigma} c_{\vec{k}\sigma} \cdot \vec{S} \\ &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{s-d}\end{aligned}\quad (9)$$

第一項の \mathcal{H}_0 は伝導電子のエネルギーで、第二項の \mathcal{H}_{s-d} は $s-d$ 交換相互作用である。但し、 J が \vec{k}, \vec{k}' によらないとしているので、伝導電子と局在スピンの相互作用は局所的な相互作用と仮定している。第二項を書き換える。

$$\mathcal{H}_{s-d} = -\frac{J}{2N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left\{ \left(c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow} \right) S_z + c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow} S_- + c_{\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} S_+ \right\} \quad (10)$$

今、局在スピンが磁場方向に固定され、 z 成分の平均値 $\langle S_z \rangle$ を持つとする。 $\langle S_z \rangle$ による、伝導電子が感じる磁場の Fourier 成分 $H_{\vec{q}}$ による伝導電子の分極 $\sigma(\vec{r})$ は、

$$\begin{aligned}\sigma(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \int \chi(\vec{q}) \frac{1}{2} \left(H_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} + H_{-\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right) d\vec{q} \\ &= \frac{1}{2Vg\mu_B} \frac{J}{N} \langle S_z \rangle \chi_{Pauli} \int F\left(\frac{q}{2k_F}\right) \left(e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right) d\vec{q} \\ &\sim \frac{12\pi}{V} \frac{N_e}{N} \frac{J}{g\mu_B} \langle S_z \rangle \chi_{Pauli} F_2(2k_F r)\end{aligned}\quad (11)$$

$$F_2(x) = \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (12)$$

ここで、 N_e は体積 V 内の伝導電子の数、 $\chi(\vec{q})$ は系の磁化率、 χ_{Pauli} は Pauli 磁化率である。スピン分極 $\sigma(\vec{r})$ は Friedel 振動と同様に振動しながら r^3 で減衰している。この振動を

RKY(Ruderman-Kittel-芳田) 振動という。

伝導電子を介した局在スピンの相互作用を考える。局在スピン \vec{S}_1, \vec{S}_2 はそれぞれ位置 \vec{R}_1, \vec{R}_2 に存在するとする。ある位置 \vec{r} での \vec{S}_1 による分極は $\sigma(\vec{r})$ であるから、 \vec{S}_2 に対して以下の相互作用が働く。但し、局在スピンの横成分も考慮に入れる。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{RKKY} &= -9\pi \frac{J^2}{\varepsilon_F} \left(\frac{N_e}{N} \right)^2 F_2 \left(2k_F \left(\vec{R}_1 - \vec{R}_2 \right) \right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \\ &= -J_{RKKY} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\end{aligned}$$

こうして、RKKY 相互作用ハミルトニアンが求まった。 J_{RKKY} の符号は距離に依存しており、局在スピン間の相関長によって ferro 的か anti-ferro 的かが決まる。

1.3.2 RKKY 型四極子間相互作用

四極子秩序相とは、四極子間に相互作用働き、四極子 (f 電子の電荷分布) がある周期で秩序化している状態を指す。Ohkawa は周期的アンダーソン模型から出発して、磁気スピンと軌道スピンという擬スピンを導入することで、四極子間相互作用は伝導電子やフォノンを媒介した RKKY 相互作用の形で表せることを示した [22, 23]。以下ではこの相互作用を四極子相互作用と呼ぶ。 i サイトに存在する四極子モーメント $O(i)$ が他のサイトの四極子モーメントから感じる相互作用 \mathcal{H}_Q は次のように書ける。

$$\mathcal{H}_Q = - \sum_{i \neq j} K_{ij} \hat{O}(i) \hat{O}(j) \quad (13)$$

このとき、 $K_{ij} > 0$ ならば強的な、 $K_{ij} < 0$ ならば反強的な相互作用が働くことになる。秩序変数は 5 種類の四極子の一つか複数の線形和で記述される。例として、図 3 に O_{20} 型の反強四極子秩序相の例を示す。

強四極子秩序状態では、相互作用がフォノンを媒介としているのか、電子間相互作用に起因しているのかによって、本質が協力的ヤーン・テラーか四極子秩序状態かが分かれる [24]。電子間相互作用による四極子秩序状態を持つ CeB_6 とスクッテルダイト化合物は特に精力的に研究されてきた経緯を持ち、後の節で紹介する。現在は四極子間に相互作用が働き、四極子秩序状態が発現することは事実として受け入れられている。しかしながら、前節の RKKY 相互作用ほど、四極子間相互作用の由来と機構はまだ完全に明らかになっていない。

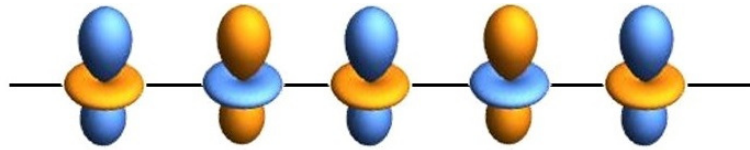


図 3: 位相が反転した O_{20} タイプの反強四極子秩序状態の模式図。黄色と水色は位相の符号を表す。

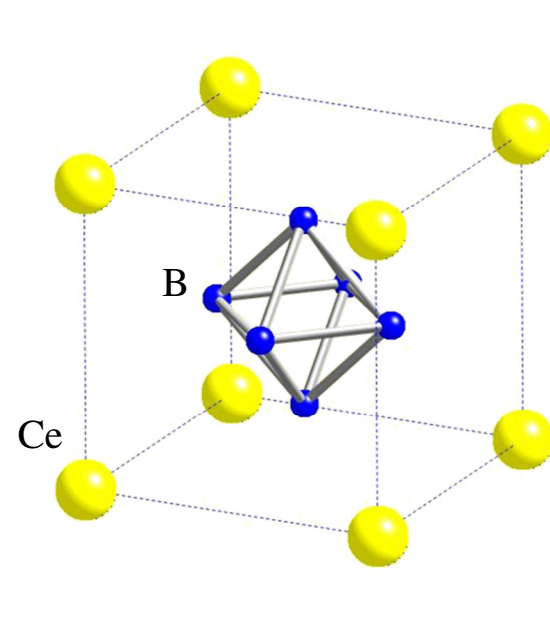
1.3.3 CeB_6 の反強四極子秩序と誘起磁気八極子図 4: CeB_6 の結晶構造 [42,43]。

表 3: 結晶構造と対称性

sites	Wychoff position	point symmetry	Coordinates	u
Ce	1a	$m\bar{3}m$	0,0,0	-
B	6f	4m.m	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, u$	0.207

CeB_6 は精力的に研究されてきた経緯を持ち、多くの解説書が存在する。詳しい物性はそれらの解説書 [40,44–46] に委ねるとして、ここでは簡単に全体の物性を述べ、NMR による誘起磁気八極子の観測までの物理を述べたい。観測原理については次の節に詳細を記す。

立方晶 CeB_6 は CsCl 型の結晶構造をとり、空間群は $\text{Pm}\bar{3}m$ である (#221) [42,43]。それぞれのサイトの Wychoff position と point symmetry、Coordinates を表 3 にまとめ、結晶構造を図 4 に示す。

中性子散乱とラマン測定により、結晶場基底状態は Γ_8 四重項で、第一励起状態とは約 500 K ほど離れていることが報告されている [47]。磁化率・電気抵抗・ホール抵抗の測定から、近藤温度は 1~2 K と見積もられている [48,49]。従って、転移温度近傍では、 Γ_8 四重項の局在描像で議論することができる。

比熱の温度依存性を図 5 に示す [25]。3.3 K と 2.3 K に 2 つの明瞭なピークがゼロ磁場で現れる [25, 50]。2 つの相転移があることが示唆され、図 6 のような温度－磁場相図が作成された [28]。I－II 転移は図 7 に示すように、転移温度付近で急激に磁化率が増大することから、通常の反強磁性転移ではない [45, 54]。また、弾性率の温度依存性は異常が観測され、見積もられた相互作用定数から II 相は反強四極子秩序状態であることが提案されている [51, 52]。中性子散乱で、II 相はゼロ磁場で時間反転対称性の破れが観測されなかったことも、II 相が四極子秩序相であることを支持する [28, 53]。しかし、II 相について 2 点の謎が長年残っていた。

1. 磁場の増大に伴って転移温度が上昇する機構が不明であった。
2. 中性子散乱では、磁場中で $\vec{k} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ の誘起磁気双極子が観測されたが、この磁気構造では同時期に測定されていた NMR の共鳴線の分裂を説明することができなかった [27]。

2000 年前後で理論の発展があり、これらの問題は解決された [29, 30]。簡単に概要を記す。

1. II 相の秩序変数が $O_{xy}(\vec{H}_{ex} \parallel [001])$, $O_{yz} + O_{zx}(\vec{H}_{ex} \parallel [110])$, $O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}(\vec{H}_{ex} \parallel [111])$ であるとき、磁気八極子 (T_{xyz}) が磁場によって誘起される。
2. 前節の式 (13) の Ohkawa モデル [22, 23] に誘起磁気八極子の反強磁性相互作用を加えて解析すれば、転移温度の上昇が導かれる。
3. 磁気八極子は、直接核スピンと相互作用できる。言い換えれば、磁気八極子による超微細磁場を核スピンは感じることができる。(誘起磁気八極子による NMR スペクトルの磁場印加方向依存性も理論で再現した [30])

Sakai らの理論によって、中性子と NMR の矛盾も解決され、NMR は磁気八極子を検出できる強力なプローブであることが初めて明らかになった経緯をもつ。また、局所対称性の議論から、四極子秩序状態を同定することも示された。次節にその観測原理について記す。但し、CeB₆ の物性を説明するために提案された理論のハミルトニアンには、磁気双極子、電気四極子、磁気八極子間相互作用で記述されているため、多数のパラメータが存在することが問題である。そのため、磁気双極子の寄与がない、シンプルに多極子を研究できる系が求められてきた。

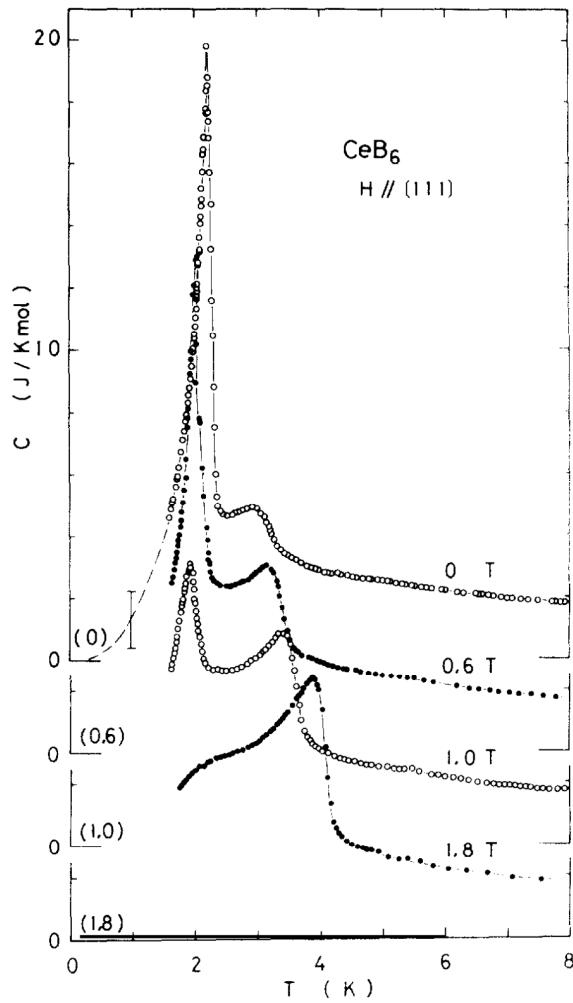


図 5: $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ に対する CeB_6 の比熱の温度依存性 [25]。1.8 T までの磁場を印加している。

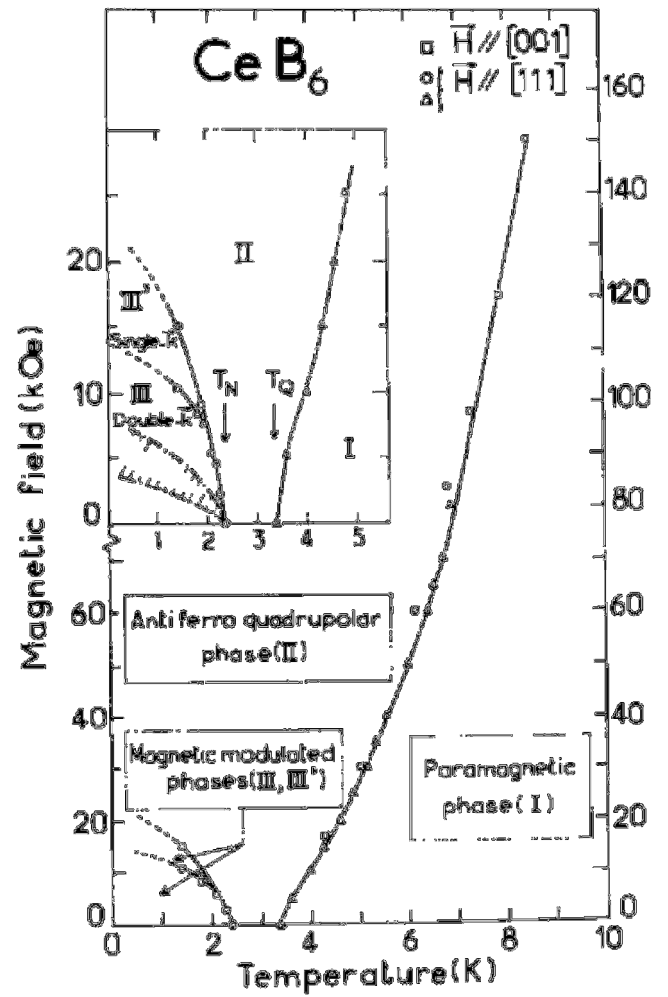


図 6: 磁場を [111], [001] 方向に印加したときの、温度-磁場相図 [28]。

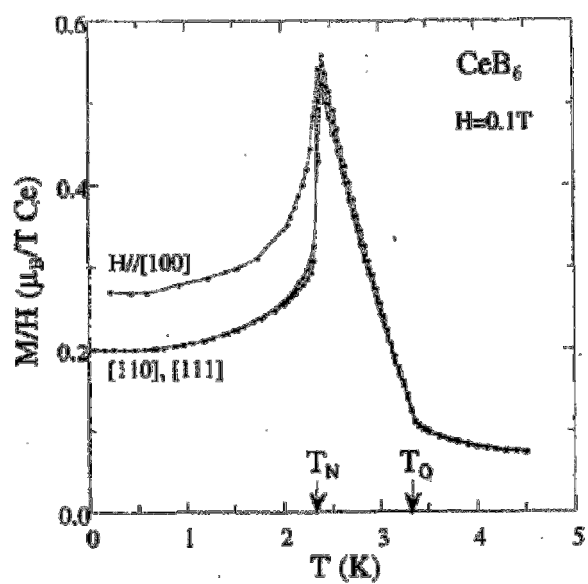


図 7: CeB_6 の転移温度近傍の磁化率の温度依存性 [45, 54]。

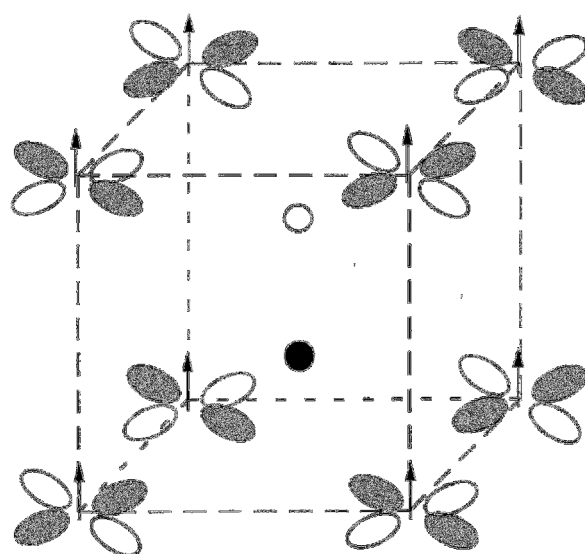


図 8: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ に対する O_{xy} タイプの反強四極子秩序状態 [29]。白丸と黒丸はそれぞれ $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ で等価であった B サイトを表す。

1.3.4 NMR による多極子の観測原理

NMR は、原子核スピンの共鳴現象を観測することによって、原子核と周囲の電子に働く相互作用を通して電子の状態を知る方法である。NMR の原理については後の章で詳しく記述する。ここでは、多極子が NMR によってどのように観測されるのかを述べる。詳しい解説書として、文献 [55–57] がある。

多電子系において、核スピン \vec{I} と電子との間には超微細相互作用が働き、次式で記述される。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{hf} &= -2\mu_B\gamma\hbar \sum_i \left[\frac{\vec{l}_i \cdot \vec{I}}{r_i^3} + \left\{ -\frac{\vec{s} \cdot \vec{I}}{r_i^3} + \frac{3(\vec{s} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r_i^5} \right\} + \frac{8}{3}\pi\vec{s}\delta(\vec{r}) \cdot \vec{I} \right] \\ &\equiv -\gamma\hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_{hf}\end{aligned}\quad (14)$$

右上段第一項は、電子の軌道角運動量と核スピンの相互作用、第二項は電子スピンと核スピンの磁気双極子間相互作用、第三項は Fermi の接触相互作用である。核スピンがこのような電子との間に働く磁気的な相互作用に由来する磁場を超微細磁場 \vec{H}_{hf} といい、式 (14) のように記述できる。式 (14) のハミルトニアンには、磁気双極子だけで記述されており、他の多極子との結合は存在しないようにみえる。しかし、第三項のデルタ関数から分かるように、ある地点のスピン密度分布を NMR は検出できる。これにより、局所的なスピン偏極の情報が得られるので、磁気多極子を観測できるのである。すると、時間反転対称性が破れていない電気多極子は、核スピンと直接結合していないので、磁気多極子のように観測できないことが伺われる。電気多極子の場合、磁場で誘起される磁気多極子を通して、間接的に検出する手法がある。後述のように、誘起磁気多極子は秩序変数 (電気多極子) の対称性を反映しており、 CeB_6 [27, 29, 30] や $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ [58, 59] などでは、この手法を用いることで NMR だけで電気多極子秩序相の構造を決定することが可能となった。この手順を具体的に記述すると、

1. 局所対称性による NMR スペクトルの分裂数の議論で、秩序変数を予測する。
2. 誘起磁気多極子による超微細磁場の定量的な解析から、秩序変数を決定する。

である。1 番だけでは NMR スペクトルの分裂の起源が不明である。原因によっては、分裂数を再現しない場合も考えられる。2 番で検証する必要がある。しかし、現在でもこの手法で決定した例は極めて少なく、さらに強四極子秩序状態を決定した報告例はない。

1.4 $4f^2$ 電子系と多極子モーメント

1.4.1 Kramers の定理

電子が奇数個の系の場合、時間反転操作に対してハミルトニアンが不変であることに基づき、磁気自由度が活性な準位の偶数重縮退が必ず残る。これは Kramers の定理と呼ばれる。すなわち、非磁性でかつ縮退する準位は、奇数個の系 (Kramers 系) では存在しない。反対に、結晶場基底状態が非磁性でかつ縮退する準位が存在する物質は、Kramers の定理が成立しない電子偶数個の系 (非 Kramers 系) である。

四極子間相互作用を理解する上で実験的に重要な点は、余計な効果のないシンプルな系であること、少しの外部パラメータで大きく変化する系であることである。以上より、四極子を研究するポイントをここでまとめる。

1. 電子が偶数個で、個数が少ない非磁性系 (可能な限りシンプルな系)
2. 少しの磁場や圧力で四極子間相互作用を変化させることのできる系

2 番の条件として、エネルギースケールの小さな f 電子系が当てはまる。さらに、図 9 のように最も偶数個の系で電子数が少ない $4f^2$ 電子系である Pr^{3+} は、非磁性で多極子自由度が活性な準位を持つので、四極子の研究に最適である。

電子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$4f$ 電子系	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

図 9: $4f$ 電子の個数と元素。

1.4.2 $4f^2$ 電子系の結晶場による電子状態

結晶場固有状態の性質や、各固有状態が持つ物理量の自由度を知るには、対称性を考慮した群論を効果的に用いるのが便利である。ここではまず、 $4f^2$ 電子系における T_d 群の結晶場分裂についての既約分解を具体的に示す。次に、32 点群全ての既約表現を比較することで、どの対称性が多極子の研究に適しているのかを述べる。

注目するイオンが孤立している場合、ポテンシャルは球対称であり、角運動量 J を持った状態は連続回転群の既約表現 $D^{(J)}$ により特徴付けられる。結晶場による J 多重項の分裂は、連続回転群からイオンサイトの点群 G への対称性の低下として捉えることができる。このとき、系のハミルトニアンを対称操作によって不変にするのは、連続回転群の部分群である点群 G である（ノイマンの原理）。詳細は文献 [17, 60] にあるので省略するが、このとき、 $D^{(J)}$ は G の既約表現 $\Gamma_\alpha, \Gamma_\beta, \dots$ の直和に分解することができ、対称性の低下を意味して次のように記述される。

$$D^{(J)} \downarrow G = q_{\Gamma_\alpha} \Gamma_\alpha \oplus q_{\Gamma_\beta} \Gamma_\beta \oplus \dots \quad (15)$$

例として、 $4f^2$ 電子系 ($J = 4$) における T_d 群の結晶場分裂について考える。まず、 T_d 群の指標を表 4 に示す。対称操作は恒等操作も含めて 5 種類存在する。また、 Γ_1, Γ_2 は一次元だが、 Γ_3 は二次元、 Γ_4, Γ_5 は三次元であるので、 Γ_3 と Γ_4, Γ_5 は二重と三重にエネルギー準位が縮退している。さて、各対称操作に対する指標を計算する。各操作に対する指標 χ は次のように求まる [15, 61, 62]。

$$n = \frac{360^\circ}{\alpha} \quad (16)$$

$$\chi(C_n) = \frac{\sin\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (17)$$

$$\chi(S_n) = \frac{\cos\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (18)$$

$$\chi(\sigma_d) = (-1)^J \chi(C_2) \quad (19)$$

恒等操作 E の指標は縮重度であるので、 $2J + 1$ である。以上より、 $D^{(4)}$ の指標は表 4 の最下段となる。よって、

$$D^{(4)} \downarrow T_d = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \quad (20)$$

と簡約化され、エネルギー準位は4つに分裂することが分かった。 $J = 4$ における式(4)の T_d 群結晶場固有状態及び固有値を表5に示す。パラメータを適当に選べば、 Γ_3 が基底状態となる。次の節で詳細を言及するが、非Kramers二重項である Γ_3 は非磁性でかつ多極子自由度を持つ準位である。付録に結晶場固有状態で作った各物理量に対する行列を載せる。

同様の操作で、文献[15]は32点群全てにおける $4f^2$ 電子系の結晶場分裂をまとめている。それを表6に示す。磁気双極子の自由度を持たず、多極子自由度を持つ準位を赤字とした。赤字の準位を持つグループは1, 2である。ただし、基底状態が赤字で多極子秩序状態をもつ物質はグループ1で多く発見されているが、グループ2の例も $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ (Pr サイトは T)のようにある[14]。また、グループ2に属する $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ (Pr サイトは T_h)の結晶構造のパラメータを用いた点電荷モデルの結晶場計算によると、 Γ_{23} が基底状態となるのは難しいという報告もある[63]。従って、現在で多極子の研究を行うにあたっては、Pr サイトがグループ1に属する物質に注目するのが都合がよさそうである。

表 4: $4f^2$ 電子系 ($J = 4$) の T_d 群の指標

$\bar{4}3m(T_d)$	E	$8C_3$	$3C_2(= C_4^2)$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_1(\Gamma_1)$	1	1	1	1	1
$A_2(\Gamma_2)$	1	1	1	-1	-1
$E(\Gamma_3)$	2	-1	2	0	0
$T_1(\Gamma_4)$	3	0	-1	1	-1
$T_2(\Gamma_5)$	3	0	-1	-1	1
$D^{(4)}$	9	0	1	1	1

表 5: $J = 4$ における式 (2) の T_d 群結晶場固有状態及び固有値

既約表現	結晶場固有状態 ($J = 4$)	エネルギー固有値
Γ_1	$\frac{1}{\sqrt{12}} \left[\sqrt{\frac{5}{2}} (-4\rangle + +4\rangle) + \sqrt{7} 0\rangle \right]$	$\frac{11200}{3} B_{40} - \frac{1473920}{9} B_{60}$
Γ_3	$\frac{1}{\sqrt{12}} \left[\sqrt{\frac{7}{2}} (-4\rangle + +4\rangle) - \sqrt{5} 0\rangle \right]$	$\frac{6880}{3} B_{40} + \frac{159040}{9} B_{60}$
	$\frac{1}{\sqrt{2}} (+2\rangle + -2\rangle)$	$\frac{6880}{3} B_{40} + \frac{159040}{9} B_{60}$
Γ_4	$\frac{1}{4i} [\sqrt{7} (-1\rangle + +1\rangle) + (-3\rangle + +3\rangle)]$	$\frac{8680}{3} B_{40} - \frac{521360}{9} B_{60}$
	$-\frac{1}{4} [\sqrt{7} (-1\rangle - +1\rangle) - (-3\rangle - +3\rangle)]$	$\frac{8680}{3} B_{40} - \frac{521360}{9} B_{60}$
	$\frac{1}{\sqrt{2}i} (+4\rangle - -4\rangle)$	$\frac{8680}{3} B_{40} - \frac{521360}{9} B_{60}$
Γ_5	$\frac{1}{4i} [(-1\rangle + +1\rangle) - \sqrt{7} (-3\rangle + +3\rangle)]$	$\frac{1480}{3} B_{40} - \frac{793520}{9} B_{60}$
	$\frac{1}{4} [(- -1\rangle + +1\rangle) - \sqrt{7} (- -3\rangle + +3\rangle)]$	$\frac{1480}{3} B_{40} - \frac{793520}{9} B_{60}$
	$\frac{1}{\sqrt{2}i} (+2\rangle - -2\rangle)$	$\frac{1480}{3} B_{40} - \frac{793520}{9} B_{60}$

表 6: $4f^2$ 電子系 ($J = 4$) の 32 点群における結晶場分裂 [15]。() は縮重度を表す。磁気双極子の自由度を持たず、多極子自由度を持つ準位を赤字とした。

晶系	点群	結晶場準位	グループ名
立方	O_h, O, T_d	$\Gamma_1 (1) \oplus \textcolor{red}{\Gamma_3 (2)} \oplus \Gamma_4 (3) \oplus \Gamma_5 (3)$	1
	T_h, T	$\Gamma_1 (1) \oplus \textcolor{red}{\Gamma_{23} (2)} \oplus 2\Gamma_4 (3)$	2
正方	$D_{4h}, D_4, D_{2d}, C_{4v}$	$2\Gamma_1 (1) \oplus \Gamma_2 (1) \oplus \Gamma_3 (1) \oplus \Gamma_4 (1) \oplus 2\Gamma_5 (2)$	3
	C_{4h}, S_4, C_4	$3\Gamma_1 (1) \oplus 2\Gamma_2 (1) \oplus 2\Gamma_3 (1) \oplus 2\Gamma_4 (1)$	4
斜方	D_{2h}, D_2, C_{2v}	$3\Gamma_1 (1) \oplus 2\Gamma_2 (1) \oplus 2\Gamma_3 (1) \oplus 2\Gamma_4 (1)$	5
六方	$D_{6h}, D_6, D_{3h}, C_{6v}$	$\Gamma_1 (1) \oplus \Gamma_3 (1) \oplus \Gamma_4 (1) \oplus \Gamma_5 (2) \oplus 2\Gamma_6 (2)$	6
	C_{6h}, C_{3h}, C_6	$\Gamma_1 (1) \oplus 2\Gamma_2 (1) \oplus 2\Gamma_{34} (2) \oplus \Gamma_{56} (2)$	7
三方	D_{3d}, D_3, C_{3v}	$2\Gamma_1 (1) \oplus \Gamma_2 (1) \oplus 3\Gamma_3 (2)$	8
	$C_{3i} (S_6), C_3$	$3\Gamma_1 (1) \oplus 3\Gamma_{23} (2)$	9
単斜	$C_{2h}, C_s (C_{1h}), C_2$	$5\Gamma_1 (1) \oplus 4\Gamma_2 (1)$	10
三斜	$C_i (S_2), C_1$	$9\Gamma_1 (1)$	11

1.4.3 非 Kramers 二重項 Γ_3 と活性多極子

この節では、 $4f^2$ 電子系 ($J = 4$) における前節のグループ 1 の Γ_3 の特性について考える。

多極子が活性であるとは、注目する固有状態に対する多極子演算子の行列要素が有限である場合を指す。また、行列要素がゼロである場合は不活性であるという [17]。ある多極子が Γ_3 で活性・不活性の判別を行うには、群論の選択則を用いるのが効果的である。具体的な計算を行わずとも、行列要素がゼロか有限の値をもつのかを知ることができる。選択則を用いるために積表を作成したので、表 7 に示す。 $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$ の直積に注目する。

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \quad (21)$$

選択則より、 Γ_3 は、 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ に属する演算子のみ活性となる。

さて、多極子演算子も T_d 群の既約表現で分類する。双極子、四極子、八極子の演算子と既約表現で分類した結果を表 8 に示す。すると、双極子は Γ_4 なので行列要素はゼロになり、非磁性の準位であることが分かる。5 種類の四極子は、 Γ_3, Γ_5 にそれぞれ分類される。 O_{xy}, O_{yz}, O_{zx} は Γ_5 なので行列要素はゼロになる一方で、 O_{20} と O_{22} は Γ_3 なので有限の行列要素をもち、活性である。同様に 7 種類の八極子は、 T_{xyz} のみが活性である。それぞれの具体的な行列要素は付録に載せた。

一般に、 n 重縮退している場合、 $n^2 - 1$ 個の独立な行列で、縮退を解く演算子を記述することができる。今回、 Γ_3 は 2 重縮退しているので、3 つの独立な行列を持つことになる。 O_{20} と O_{22} と T_{xyz} は、パウリマトリックスの $\sigma_z, \sigma_x, \sigma_y$ に対応して記述できるので、 Γ_3 が持つ自由度は、 O_{20} と O_{22} と T_{xyz} の積と和で書き直すことができる。

従って、多極子を研究するに当たっては Γ_3 が結晶場基底状態である化合物が都合よい。そのためには前節で述べたように、 Γ_3 が存在する立方晶 Pr 化合物 ($4f^2$ 電子系) に注目するのが最も適している (グループ 2 の Γ_{23} でも同様の議論が可能)。

表 7: T_d 群の積表

$\bar{43m}(T_d)$	$A_1(\Gamma_1)$	$A_2(\Gamma_2)$	$E(\Gamma_3)$	$T_1(\Gamma_4)$	$T_2(\Gamma_5)$
$A_1(\Gamma_1)$	A_1	A_2	E	T_1	T_2
$A_2(\Gamma_2)$	A_2	A_1	E	T_2	T_1
$E(\Gamma_3)$	E	E	$A_1 + A_2 + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$
$T_1(\Gamma_4)$	T_1	T_2	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$
$T_2(\Gamma_5)$	T_2	T_1	$T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$

表 8: T_d 群の既約表現で分類した多極子と等価演算子で記述した慣用名、演算子

多極子名	既約表現	慣用名	演算子
双極子	Γ_4	J_x	J_x
		J_y	J_y
		J_z	J_z
四極子	Γ_3	O_{20}	$\frac{1}{2} (3J_z^2 - J(J+1))$
		O_{22}	$\frac{\sqrt{3}}{2} (J_x^2 - J_y^2)$
	Γ_5	O_{xy}	$\frac{\sqrt{3}}{2} (J_x J_y + J_y J_x)$
		O_{yz}	$\frac{\sqrt{3}}{2} (J_y J_z + J_z J_y)$
		O_{zx}	$\frac{\sqrt{3}}{2} (J_z J_x + J_x J_z)$
八極子	Γ_2	T_{xyz}	$\frac{\sqrt{15}}{6} (J_x J_y J_z + J_x J_z J_y + J_y J_z J_x + J_y J_x J_z + J_z J_x J_y + J_z J_y J_x)$
	Γ_4	$T_{x\alpha}$	$\frac{1}{2} \{ 2J_x^3 - (J_x J_y^2 + J_y J_x J_y + J_y^2 J_x) - (J_z^2 J_x + J_z J_x J_z + J_x J_z^2) \}$
		$T_{y\alpha}$	$\frac{1}{2} \{ 2J_y^3 - (J_y J_z^2 + J_z J_y J_z + J_z^2 J_y) - (J_x^2 J_y + J_x J_y J_x + J_y J_x^2) \}$
		$T_{z\alpha}$	$\frac{1}{2} \{ 2J_z^3 - (J_z J_x^2 + J_x J_z J_x + J_x^2 J_z) - (J_y^2 J_z + J_y J_z J_y + J_z J_y^2) \}$
	Γ_5	$T_{x\beta}$	$\frac{\sqrt{15}}{6} \{ (J_x J_y^2 + J_y J_x J_y + J_y^2 J_x) - (J_z^2 J_x + J_z J_x J_z + J_x J_z^2) \}$
		$T_{y\beta}$	$\frac{\sqrt{15}}{6} \{ (J_y J_z^2 + J_z J_y J_z + J_z^2 J_y) - (J_x^2 J_y + J_x J_y J_x + J_y J_x^2) \}$
		$T_{z\beta}$	$\frac{\sqrt{15}}{6} \{ (J_z J_x^2 + J_x J_z J_x + J_x^2 J_z) - (J_y^2 J_z + J_y J_z J_y + J_z J_y^2) \}$

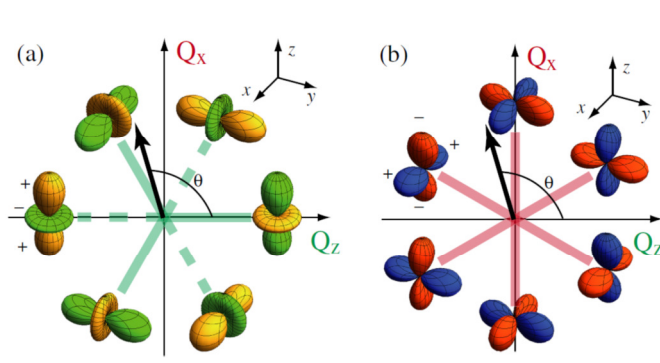
1.4.4 非 Kramers 二重項 Γ_3 と反強四極子秩序に関する理論

図 10: (a) O_{20} タイプ (Q_z) と (b) O_{22} タイプ (Q_x) に対する \vec{Q} 空間で記述される四極子 [64]。± は電荷密度の符号を表す。

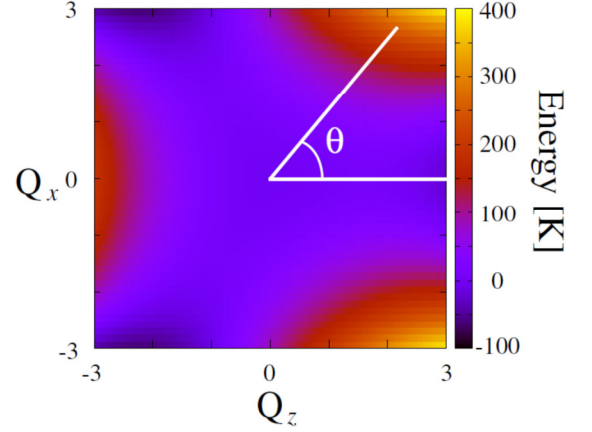


図 11: 式 (101) に $\epsilon_2 = 9.709$ K, $\epsilon_3 = 4.088$ K を代入して計算したポテンシャルエネルギー。

服部氏は、 $4f^2$ 電子系で Γ_3 が結晶場基底状態であるときの反強四極子秩序について理論を展開している [64]。ここでは、簡単にその理論について言及する。

前節で述べたように、 Γ_3 は O_{20} と O_{22} の自由度を持つ。 O_{20} と O_{22} を一つのベクトル空間で定義する。

$$\begin{aligned}
 \vec{Q} &= \frac{1}{8} \left(3J_z^2 - J^2, \sqrt{3} (J_x^2 - J_y^2) \right) \\
 &= \frac{1}{4} (O_{20}, O_{22}) \\
 &\equiv (Q_z, Q_x) \\
 &= Q (\cos \theta, \sin \theta)
 \end{aligned} \tag{22}$$

これは、後述の式 (168)~(171) のように、 $3J_z^2 - J^2$ 、 $J_z^2 - J_x^2$ 、 $-(3J_z^2 - J^2)$ を θ で記述することができるため便利である。

この \vec{Q} 空間で、 T_d 群の結晶場ハミルトニアン、Zeeman 相互作用、四極子間相互作用の和の全ハミルトニアンについて考える。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \tag{23}$$

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_i \left\{ \epsilon_2 |\vec{Q}(i)|^2 - \epsilon_3 [Q_z^3(i) - (Q_z(i) Q_x^2(i) + Q_x(i) Q_z(i) Q_x(i) + Q_x^2(i) Q_z(i))] \right\} \quad (24)$$

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_i \mu^2 \alpha \left[(2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) Q_z(i) + \sqrt{3} (H_x^2 - H_y^2) Q_x(i) \right] \quad (25)$$

$$\mathcal{H}_Q = \lambda \sum_{i,j} \vec{Q}(i) \cdot \vec{Q}(j) \quad (26)$$

式 (24) は式 (4) を式 (22) で書き直すことで得た。式 (25) は後の節の「強四極子相図に関する模型」で導出するが、Zeeman 相互作用による励起準位との混成を考えることによって、このように記述される (二次摂動)。

結晶場に対する \vec{Q} の異方性についてまずは考える。服部氏は、式 (24) に $\epsilon_2 = 9.709$ K, $\epsilon_3 = 4.088$ K を代入して系のポテンシャルエネルギー計算した [64]。その結果が図 11 である。この結果によると、ゼロ磁場では $3J_z^2 - J^2$, $3J_x^2 - J^2$, $3J_y^2 - J^2$ が安定であることが分かる。この異方性の起源は 2 つある。一つ目は、励起準位の Γ_1 の寄与である。この寄与は絶対零度においても生じている。二つ目は、ルジャンドル変換により得られる \vec{Q} とカップルする仮想的な場の存在である。この寄与は有限温度で生じる。Araki らは PrMg₃ において、この仮想的な場の正体は、動的 Jahn-Teller 効果に関係する格子との強い相関であると指摘している [70]。

服部氏は、4 個の最近接格子を考えた場合の、2 つの副格子 (A, B) を持つ反強四極子秩序状態における $\vec{H}_{ex} \parallel [001], [110], [111]$ に対する温度-磁場相図 (図 12) を式 (23) の計算から得ている [64]。このとき、それぞれのサイトの四極子の期待値は $\langle \vec{Q}^{(A)} \rangle, \langle \vec{Q}^{(B)} \rangle$ と記述する。計算に使用したパラメータは PrIr₂Zn₂₀ に対応した値を使用している。それぞれの秩序構造について、磁場印加方向で分けて簡単に説明する。

(i) $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$

Phase I, II, III, IV の状態を持つ。それぞれの特徴を箇条書きで述べる。

Phase I

- 図 13 左 (a), (b) の 2 つのドメインが存在する。それぞれ、2 つの副格子をもつ反強四極子秩序相。
- (a) は、 $\langle J_y^2 - J_z^2 \rangle < 0$, $\langle J_y^2 - J_z^2 \rangle > 0$ に対応した $\theta = \frac{1}{6}\pi, \frac{7}{6}\pi$ が、 $\langle 3J_x^2 - J^2 \rangle < 0$ に対

応した $\theta = \frac{5}{3}\pi$ 方向に傾いた秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。

- (b) は、 $\langle J_z^2 - J_x^2 \rangle < 0$, $\langle J_z^2 - J_x^2 \rangle > 0$ に対応した $\theta = \frac{5}{6}\pi, \frac{11}{6}\pi$ が、 $\langle 3J_y^2 - J^2 \rangle < 0$ に対応した $\theta = \frac{1}{3}\pi$ 方向に傾いた秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。
- 磁場の増大に伴って、(a) は時計回り、(b) は反時計回りの方向に秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ は変わっていく。
- I – II 転移磁場で Phase II に二次転移する。

PhaseII

- 図 13 左 (c) のシングルドメインの反強四極子秩序相が存在する。
- $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle > 0$, $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle < 0$ に対応した $\theta = 0, \pi$ で、それぞれは大きさは異なる秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ である。
- II – III 転移磁場で Phase III へ一次転移する。

PhaseIII

- 図 13 左 (d) のシングルドメインの反強四極子秩序相が存在する。
- $\langle J_x^2 - J_y^2 \rangle < 0$, $\langle J_x^2 - J_y^2 \rangle > 0$ に対応した $\theta = \frac{1}{2}\pi, \frac{3}{2}\pi$ が、 $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle > 0$ に対応した $\theta = 0$ 方向に傾いた秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。
- III – IV 転移磁場で Phase IV へ二次転移する。

PhaseIV

- 図 13 左 (e) の強四極子秩序相が存在する。
- $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle > 0$ に対応した $\theta = 0$ の秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。

(ii) $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$

Phase I, II の状態を持つ。それぞれの特徴を箇条書きで述べる。

Phase I (low field)

- 図 13 右 (a) のシングルドメインの反強四極子秩序相が存在する。
- $\langle J_x^2 - J_y^2 \rangle < 0$, $\langle J_x^2 - J_y^2 \rangle > 0$ に対応した $\theta = \frac{1}{2}\pi, \frac{3}{2}\pi$ が、 $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle < 0$ に対応した $\theta = \pi$ 方向に傾いた秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。
- I – II 転移磁場で Phase II に二次転移する。

Phase II (high field)

- 図 13 右 (b) の強四極子秩序相が存在する。
- $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle < 0$ に対応した $\theta = \pi$ の秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。

(ii) $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$

Phase I, II の状態を持つ。それぞれの特徴を箇条書きで述べる。

Phase I (low field)

- 図 13 右 (c), (d), (e) の 3 つのドメインが存在する。それぞれ、2 つの副格子をもつ反強四極子秩序相。
- (c) は、 $\langle J_x^2 - J_y^2 \rangle > 0$, $\langle J_x^2 - J_y^2 \rangle < 0$ に対応した $\theta = \frac{1}{2}\pi, \frac{3}{2}\pi$ が、 $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle < 0$ に対応した $\theta = \pi$ 方向に傾いた秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。
- (d) は、 $\langle J_y^2 - J_z^2 \rangle < 0$, $\langle J_y^2 - J_z^2 \rangle > 0$ に対応した $\theta = \frac{1}{6}\pi, \frac{7}{6}\pi$ が、 $\langle 3J_x^2 - J^2 \rangle < 0$ に対応した $\theta = \frac{5}{3}\pi$ 方向に傾いた秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。
- (e) は、 $\langle J_z^2 - J_x^2 \rangle < 0$, $\langle J_z^2 - J_x^2 \rangle > 0$ に対応した $\theta = \frac{5}{6}\pi, \frac{11}{6}\pi$ が、 $\langle 3J_y^2 - J^2 \rangle < 0$ に対応した $\theta = \frac{1}{3}\pi$ 方向に傾いた秩序変数 $\langle \vec{Q} \rangle$ をもつ。
- I – II 転移磁場で Phase II に二次転移する。

Phase II (high field)

- 図 13 右 (f) の強八極子秩序相が存在する。
- 秩序変数は T_{xyz} である。

これらの相転移の起源は、結晶場と四極子間相互作用と Zeeman 相互作用の競合である。例として、 $[110]$ 方向の磁場誘起相転移について定性的に述べる。結晶場は、磁場に関係なく $\theta = 0, \frac{2}{3}\pi, \frac{4}{3}\pi$ を安定化させる。今回考える反強四極子間相互作用が合わさって、ゼロ磁場では $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ の Phase I のような 6 個の安定な θ が存在する (文献 [64] にその詳細がある)。一方で、式 (25) で記述される Zeeman 相互作用は $[110]$ 方向の磁場では $\theta = \pi$ を安定化させる。これら 3 つの相互作用について考察すると、Zeeman 相互作用が弱いときは、図 13 右 (c) が最もエネルギーが低いことになる。高磁場極限では、Zeeman 相互作用が支配的になるので、 $\theta = \pi$ が安定となる。これが、今回考えられた磁場誘起相転移の機構である。

ただし、このモデルをそのまま強四極子秩序に対して議論を展開しても、後の章で示す $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$

の磁場誘起相転移の存在を説明することができない。そこで、磁場に依存した四極子間相互作用の存在が重要になるのだが、後の章で詳しく説明する。

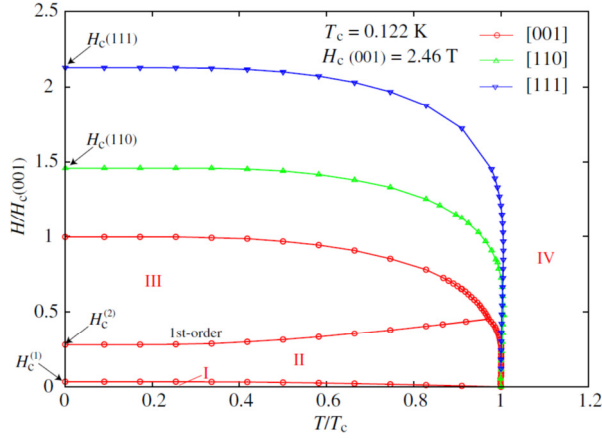


図 12: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$, $[110]$, $[111]$ に対する温度－磁場相図 [64]。

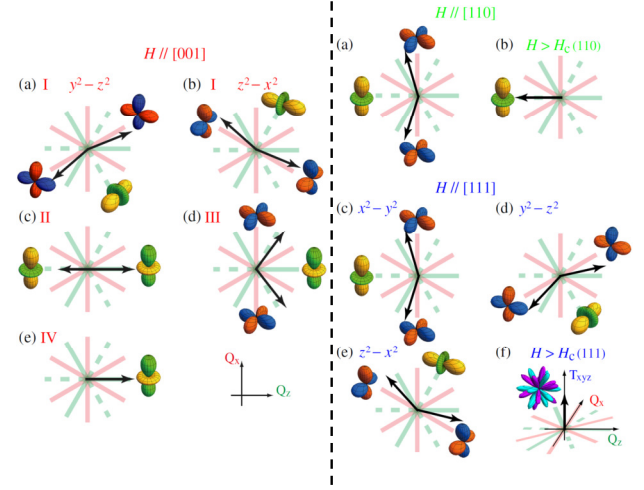


図 13: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$, $[110]$, $[111]$ に対する温度－磁場相図の秩序変数 [64]。

1.4.5 非 Kramers 二重項 Γ_3 系化合物

表 9: Pr 化合物の中で結晶場基底状態が Γ_3 である化合物の一覧 [14]。GS は結晶場基底状態、 Δ は第一励起状態と基底状態のエネルギー差、 T_c は超伝導転移温度、 T_Q は四極子転移温度を示す。

Compounds	a (Å)	Symmetry	GS	1st CEF	Δ (K)	T_c (K)	T_Q (K)
PrIr₂Zn₂₀	14.2729(2)	T_d	Γ_3	Γ_4	27.6	0.05	0.11 (AFQ)
PrRh₂Zn₂₀	14.2702(3)	T	Γ_{23}	$\Gamma_4^{(1)}$	31.2	0.06	0.06 (AFQ)
PrRu ₂ Zn ₂₀	14.3467(4)	T_d	Γ_3 ($T > T_s$)	Γ_5	37.0	— (0.04)	—
PrOs ₂ Zn ₂₀	14.365(5)	T_d			—	— (0.4)	—
PrV₂Al₂₀	14.591(2)	T_d	Γ_3	Γ_5	40	0.05	0.6 (AFQ)
PrTi₂Al₂₀	14.723(7)	T_d	Γ_3	Γ_4	65.6	0.2	2.0 (FQ)
PrNb ₂ Al ₂₀	14.7730(3)	T_d	Γ_3	Γ_4	21.3	— (0.1)	—
PrCr ₂ Al ₂₀	14.512(3)	T_d				— (0.4)	—
PrNi ₂ Cd ₂₀	15.575(1)	T_d	Γ_3	Γ_4/Γ_5	12	— (1.2)	—
PrPd ₂ Cd ₂₀	15.699(1)	T_d	Γ_3	Γ_4/Γ_5	11	— (1.2)	—
PrPb ₃	4.867	O_h	Γ_3	Γ_4	14.7	— (0.05)	0.4 (AFQ)
PrPtBi	6.799	O_h	Γ_3	Γ_5	75	— (0.3)	1.35 (FQ)
PrAg ₂ In	7.075	O_h	Γ_3	Γ_4	71	— (0.05)	—
PrMg ₃	7.145	O_h	Γ_3	Γ_4	56	— (0.06)	—

表 9 に結晶場基底状態が Γ_3 である Pr 化合物の一覧を示す [14]。基底状態が Γ_3 である化合物はこのように少ない中、PrMg₃, PrAg₂In, PrPtBi, PrPb₃ は 1900 年代に発見されており、多極子の研究をされてきた。しかし、PrMg₃ [65–70], PrAg₂In [71, 72, 80] は結晶構造が Heusler 構造であり、局所的に歪みが生じるために Γ_3 が分裂してしまうという問題があった。また、PrPtBi は半導体であり、伝導電子と f 電子の混成をより強くしたいという問題もある [73–75]。PrPb₃ は、非整合な反強四極子秩序状態を持つために、伝導電子と四極子の相関という視点で関心を集めた [76–79]。しかし、複雑な秩序構造であるために議論が難しいこと、時間が経つと Pb が析出してしまふなどの問題があった。そこで現在でも、乱れや不純物効果の少なく、 $c-f$ 混成が強い、 Γ_3 を基底状態とした新しい金属の物質開発が求められている。

そのような中、2010 年代に Pr1-2-20 系が報告され、注目を集めている。(1) この物質群は良質な単結晶を合成することが可能であること、(2) 基底状態が Γ_3 であること、(3) 励起準位が多極子転移温度に比べて十分高温であること、(4) 伝導電子を供給するサイトの数が多いので強い $c-f$ 混成が期待できるなどの利点があり、多極子研究に最適な領域である。Pr1-2-20 系には Zn 系と Al 系と Cd 系が報告されている。

Zn 系には PrIr₂Zn₂₀ [81–83], PrRh₂Zn₂₀ [83], PrRu₂Zn₂₀ [81, 83], PrOs₂Zn₂₀ [84] が発見されている。PrIr₂Zn₂₀ [85–87], PrRh₂Zn₂₀ [88, 89] は四極子秩序相と超伝導相をそれぞれ持ってお

り、注目を集めている。さらに、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$, $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ は四極子近藤格子模型として有力視されている理論予想 [21] を再現するような物理応答を示した [90, 91]。また、磁場によって非フェルミ液体性からフェルミ液体性へクロスオーバーした振る舞いも観測されており、これは四極子近藤効果が磁場によって抑制されたという指摘もある [90, 91]。このように、四極子近藤効果の舞台として、今後も研究の発展が期待されている。

Al 系には、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrNb}_2\text{Al}_{20}$ [92–94], $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$ [95], $\text{PrCr}_2\text{Al}_{20}$ [96] が発見されている。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ については後の章で詳しく紹介する。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は反強四極子秩序相を持つ候補物質であり、荒木と松本氏らによって常圧・ゼロ磁場で 2 段転移が報告されている [97, 98]。この転移のうちの一つは磁気八極子秩序相であるという理論予想もある [102]。また、志村氏らは、磁場に対して異方的な相図を持ち、磁気抵抗測定により量子臨界性も発見している [99, 101]。さらに、辻本と松本氏らによって常圧で重い電子超伝導相も発見されており [100]、多極子に由来した量子臨界現象の舞台として発展が期待できる。

Cd 系には、 $\text{PrNi}_2\text{Cd}_{20}$, $\text{PrPd}_2\text{Cd}_{20}$ が発見されている [103, 104]。Cd 系は Zn 系, Al 系に比べて大きな籠を有しているので、より局在性の強い性質が期待できる。今後の研究の発展が待たれる。

Al 系は他の 2 つの系と比べて転移温度が高いので、強い四極子間相互作用の存在が期待できる。さらに、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ はシンプルな議論が可能である強四極子秩序状態を持つことが提唱され、転移温度も最も高く、加えて最も純良な単結晶を得ることが期待できる (RRR が Al 系の中で最も高い) ので、本研究は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に注目した。

1.5 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$

1.5.1 結晶構造

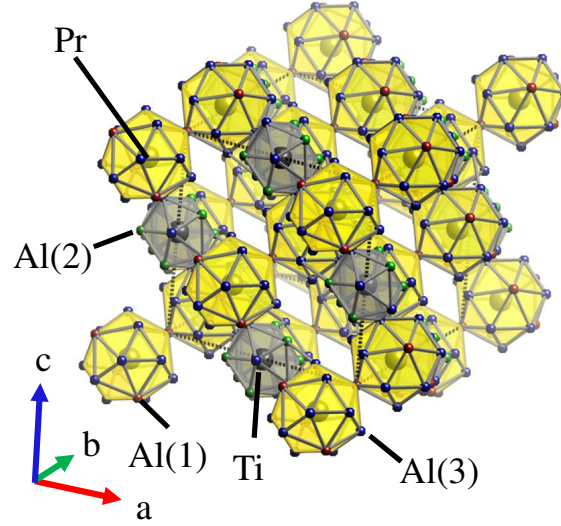


図 14: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の結晶構造。黄色と灰色の籠はそれぞれ Pr と Ti を内包する。分かりやすくするために、Ti の籠の個数は $1/4$ だけ記載した。

図 14 に $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の結晶構造を示す。立方晶 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ 型の結晶構造をとり、空間群は $\text{Fd}\bar{3}m$ である (#227) [31, 96, 106, 107]。Al サイトは結晶学的に 3 サイト存在し、それぞれの点群は $16c(\bar{3}m)$ 、 $48f(2mm)$ 、 $96g(m)$ で、以下では Al(1)、Al(2)、Al(3) と呼ぶ。全体として、Al は Pr の周りの籠と Ti の周りの籠を構成する。Pr の籠は 4 個の Al(1) と 12 個の Al(3) で構成されており、Ti の籠は 6 個の Al(2) と 6 個の Al(3) で構成されている。そのため、Pr – Pr、Ti – Ti、Pr – Ti が最近接に存在するわけではない。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の格子定数は $147.23[\text{nm}]$ である。また、Pr サイトの点群は $8a(\bar{4}3m)$ で立方晶系の T_d である。副格子はダイヤモンド格子を組む。Ti サイトの点群は $16d(\bar{3}m)$ で副格子はパイロクロア格子を組む。それぞれのサイトの Wyckoff position、点群、coordinates を表 10 にまとめる。また、Al サイトの詳しい対称性は後述の無秩序相の章で NMR の結果と比較しながら述べる。

表 10: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の各サイトの対称性に関するパラメータ [106]

site	Wyckoff position	point symmetry	coordinates	x, y, z
Pr	$8a$	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \quad \frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$	
Ti	$16d$	$\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0 \quad \frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4} \quad 0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	
Al(1)	$16c$	$\bar{3}m$	$0, 0, 0 \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \quad \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	
Al(2)	$48f$	$2.mm$	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \quad \bar{x} + \frac{3}{4}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8} \quad \frac{1}{8}, x, \frac{1}{8}$ $\frac{5}{8}, \bar{x} + \frac{3}{4}, \frac{1}{8} \quad \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, x \quad \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \bar{x} + \frac{3}{4}$ $\frac{7}{8}, \bar{x} + \frac{1}{4}, \frac{3}{8} \quad \frac{7}{8}, \bar{x}, \frac{7}{8} \quad x + \frac{3}{4}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8} \quad \frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \bar{x} + \frac{1}{2} \quad \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, x + \frac{3}{4}$	$x = 0.48720(8)$
Al(3)	$96g$	$..m$	$x, x, z \quad \bar{x} + \frac{3}{4}, \bar{x} + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{4}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4} \quad x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{3}{4}, \bar{z} + \frac{1}{4}$ $z, x, x \quad z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{3}{4}, \bar{x} + \frac{1}{4}$ $\bar{z} + \frac{3}{4}, \bar{x} + \frac{1}{4}, x + \frac{1}{4} \quad \bar{z} + \frac{1}{4}, x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{3}{4}$ $x, z, x \quad \bar{x} + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{3}{4}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4}, \bar{x} + \frac{1}{4} \quad \bar{x} + \frac{3}{4}, \bar{z} + \frac{1}{4}, x + \frac{1}{2}$ $x + \frac{3}{4}, x + \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2} \quad \bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$ $x + \frac{1}{4}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{3}{4} \quad \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{3}{4}, z + \frac{1}{4}$ $x + \frac{3}{4}, z + \frac{1}{4}, \bar{x} + \frac{1}{2} \quad \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4}, x + \frac{1}{4}$ $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x} \quad x + \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{3}{4}$ $z + \frac{3}{4}, x + \frac{1}{4}, \bar{x} + \frac{1}{2} \quad z + \frac{1}{4}, \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{3}{4}$ $\bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{3}{4}, x + \frac{1}{4} \quad \bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$	$x = 0.05938(4)$ $y = 0.05938(4)$ $z = 0.32465(6)$

1.5.2 比熱・磁化・電気抵抗測定 (無秩序相 & 四極子秩序相)

図 15 に比熱の温度依存性を示す [31]。四角と丸は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。色塗り, 白抜きは 0, 9 T の磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加した。 $\text{LaT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti, V}$) の結果はどちらも重なっている。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ で使用した試料は $\text{RRR} \sim 300$ のものである。 2.0 K でピークが見られ、転移温度は RRR が 20 – 300 まで変化なく存在する。

図 16 にエントロピーの温度依存性を示す [31]。青四角、赤丸は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{RRR} \sim 2$ のものを測定した。 $T = 0$ で $S_{4f} = 0$ となるように 0.4 K の値を直線で外挿して決定している。約 5 K で $\sim R \ln 2$ に到達している。 9 T の磁場を印加しても、Schottky 異常は見られなかったので、非磁性の基底状態である。これらの結果から、基底状態は非磁性二重項 Γ_3 と決定した。

図 17 に 0, 1, 3, 5, 9 T の磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加したときの、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の $4f$ 電子の寄与の比熱の温度依存性を示す [31]。 3 T 以上でピークのブロード化が見られた。これは、クロスオーバーに由来する振る舞いである。強四極子秩序状態を持つ PrPtBi も同様な振る舞いが見られるので [73]、2.0 K の転移は強四極子転移が提案された。また、エントロピーは 2.0 K 以上で $R \ln 2$ に 10 % ほど届いていないだけなので、 f 電子はほぼ局在していることが示唆される。

図 18 に 1 T の磁場を $\langle 110 \rangle$ 方向に印加したときの、 $4f$ 電子由来の逆帯磁率の温度依存性を示す [31]。青三角、赤丸は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。 $\text{LaT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti, V}$) の寄与を差し引いた。 $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ は $\chi \sim 0.4$ [memu/mol] で一定の値を持つ。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は、250 K 以上で Curie Weiss 則の振る舞いを示した。そこで、 $C/(T - \Theta_w)$ でフィットしたところ、Weiss 温度は -40 K, 有効磁気モーメントは $3.43\mu_B$ となった。 Pr^{3+} の飽和磁気モーメントは $3.58\mu_B$ なので、おおよそ一致している。青線は結晶場と双極子間相互作用の分子場計算を行った結果である。230 K 以上で計算値から外れた振る舞いの原因として、近藤効果による有効磁気モーメントの減少が考えられる。

図 19 に $4f$ 電子由来の電気抵抗の温度依存性を示す。青色と赤色は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。 $\text{LaT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti, V}$) の寄与を差し引いている。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は高温で、 $-\ln T$ の上昇が見られ、約 55 K でピークが観測された。これは、励起準位の Γ_4, Γ_5 に由来する近藤効果である。20 K 以下で T^2 に従う振る舞いが観測された。これらの結果より、 f 電子と伝導電子の相関が強い系であることが示唆された。

以上の結果から抽出したパラメータを表 11 にまとめた。

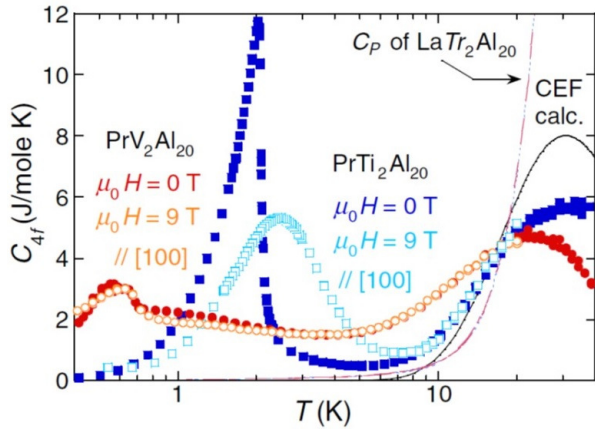


図 15: $4f$ 電子の寄与の比熱の温度依存性 [31]。四角と丸は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。色塗り, 白抜きは 0, 9 T の磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加した。 $\text{LaT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の結果はどちらも重なっている。

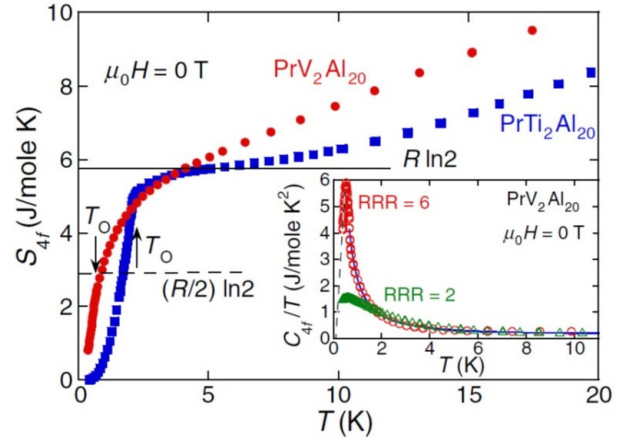


図 16: $4f$ 電子のエントロピーの温度依存性 [31]。青四角, 赤丸は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{RRR} \sim 2$ のものを測定した。 $T = 0$ で $S_{4f} = 0$ となるように 0.4 K の値を直線で外挿して決定した。

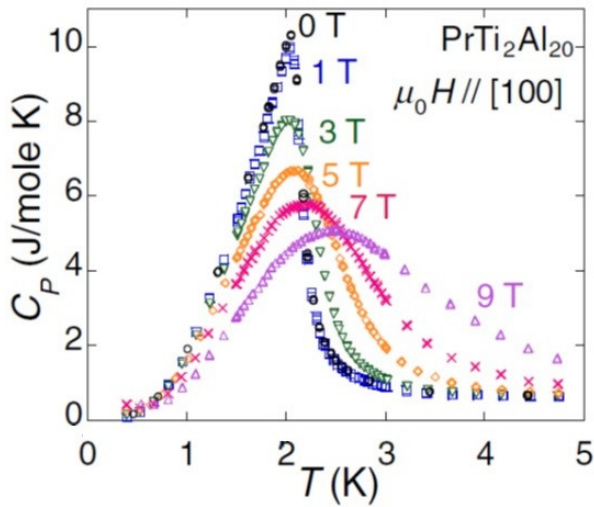


図 17: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の $4f$ 電子の寄与の比熱の温度依存性 [31]。0, 1, 3, 5, 9 T の磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加している。

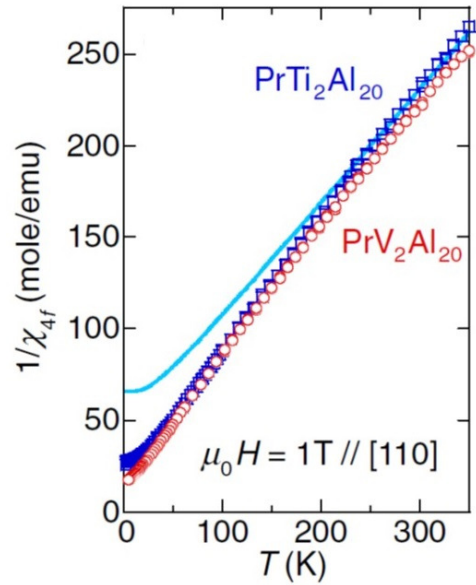


図 18: $4f$ 電子由来の逆帯磁率の温度依存性 [31]。1 T の磁場を $\langle 110 \rangle$ 方向に印加している。 $\text{LaT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の寄与を差し引いた。青三角, 赤丸は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。

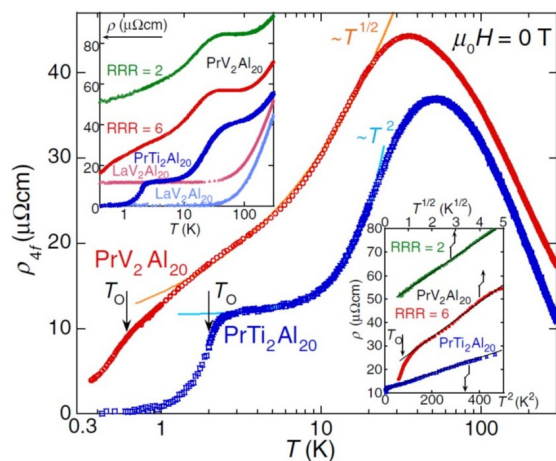


図 19: $4f$ 電子由来の電気抵抗の温度依存性 [31]。
青色と赤色は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。 $\text{LaT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の寄与を差し引いている。

表 11: 比熱・電気抵抗・磁化測定の結果から抽出したパラメータ。近藤温度は、 $-\ln T$ で上昇した電気抵抗のピークの温度とした。

物理量	実験値
四極子転移温度	2.0 K
5 K のエントロピー	$\sim R \ln 2$
Weiss 温度 ($T \geq 250$ K)	-40 K
有効磁気モーメント ($T \geq 250$ K)	$3.43\mu_B$
近藤温度	~ 55 K

1.5.3 光電子分光 (無秩序相)

図 20 上に $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と Pr 単体における Pr $3d - 4f$ 間遷移の XAS スペクトルを示す [108]。また、図 20 下に孤立した Pr^{3+} を仮定した計算および不純物アンダーソンモデルを考慮した計算結果を示す。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と Pr 単体における実験結果を再現しているのは、不純物アンダーソンモデルを考慮した計算結果であるので、これらの物質は伝導電子と f 電子の相関が強い系であることを示唆する。

図 20 に示した A – J 地点のエネルギーで測定した PES スペクトルの Binding エネルギー依存性を図 21 に示す [108]。信号強度は on-resonance(G) に比べて off-resonance(A) よりも十分に大きいので、この信号は Pr サイトに帰属する。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と Pr 単体の両方で、2つのピークが見られた。Pr 単体の先行研究 [109–111] で、この2つの信号は、 Pr^{3+} (3 – 5 eV) と Pr^{2+} (0 – 2 eV) の共存に由来することが分かっている。これは、近藤効果によって、 f 電子が遍歴したためである。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ も同様に Pr^{3+} と Pr^{2+} が共存していると考えられる。さらに、強度比がより 1:1 に近いので、伝導電子と f 電子の相関は Pr 単体よりも強いと考えられる。

図 22 に C, F, G において、フェルミエネルギー (E_F) 近傍に注目した PES スペクトルの Binding エネルギー依存性を示す [108]。色塗りはフェルミ分布統計を仮定して見積もった DOS である。 E_F 近傍で DOS の上昇が見られた。これは、強相関電子系でよく知られている近藤共鳴ピークと呼ばれる振る舞いの一部であり、 $c - f$ 混成が強いことを支持する。

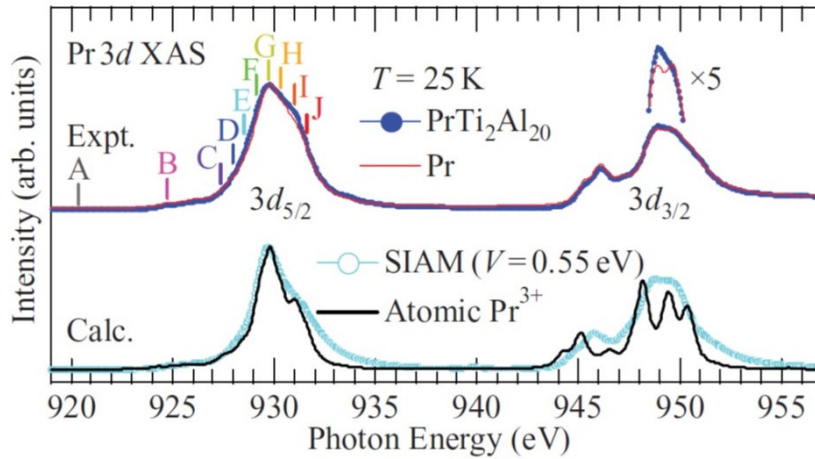


図 20: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と Pr 単体における Pr $3d - 4f$ 間遷移の XAS スペクトル及び、不純物アンダーソンモデルを考慮した計算結果 [108]。A – J は図 21, 22 で測定した PES スペクトルのフォトンエネルギーの位置を示す。

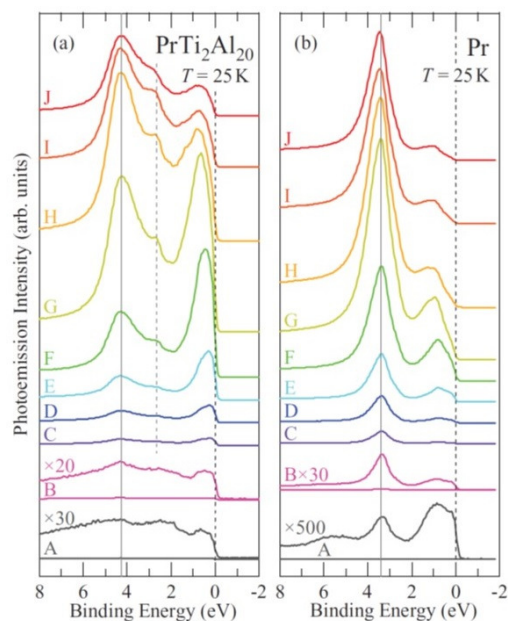


図 21: (a) $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と (b)Pr 単体における Pr $3d - 4f$ 間遷移の PES スペクトル [108]。灰色の実線と点線は、 f^1 終状態と binding エネルギーの肩を示す。

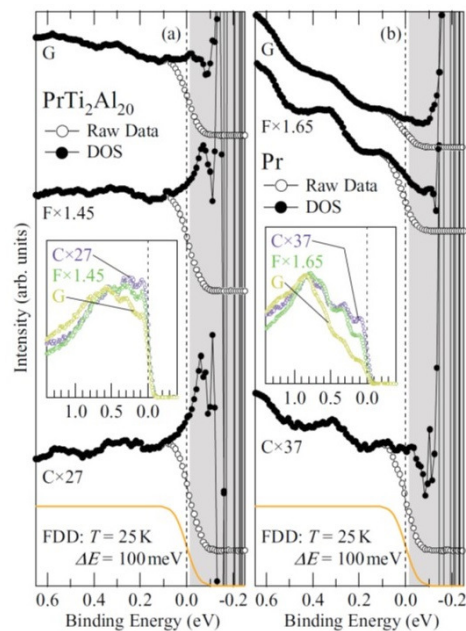


図 22: C, F, G 地点における Pr $3d - 4f$ 間遷移の PES スペクトル [108]。(a) $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と (b)Pr 単体の結果である。色塗りは DOS を表す。

1.5.4 Seebeck 効果 (四極子秩序相)

図 23 に $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の Seebeck 係数を温度で割った S/T の温度依存性を示す [112]。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ は常圧で超伝導転移を示すので、上部臨界磁場より大きな 1 mT, 6 mT の磁場を印加することで超伝導転移を抑制した。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は $S/T \sim -3 \mu\text{V}/\text{K}^2$ の値を示した。通常金属の S/T の値は、例えば Cu: $S/T \sim -0.028 \mu\text{V}/\text{K}^2$, Pd: $S/T \sim -0.08 \mu\text{V}/\text{K}^2$ であるので、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は大きな S/T の値を持つと言える [114–116]。この振る舞いは、文献 [113] も同様な結果を持つ。これは、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は強い $c-f$ 混成を持つ系であることを支持する。

図 24 に S/T vs Sommerfeld 係数 (γ) のグラフを様々な物質に対して示す [112, 114]。経験的に、通常金属だけではなく強相関電子系化合物においても図 24 に示した直線上に従うことが知られている [114]。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は重い電子系化合物の領域に位置する。

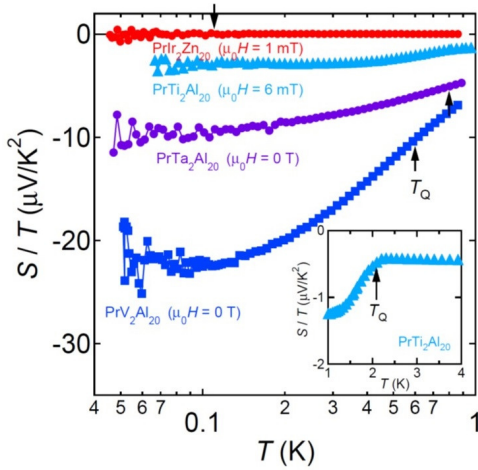


図 23: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の Seebeck 係数を温度で割った S/T の温度依存性 [112]。矢印は四極子転移温度を表す。

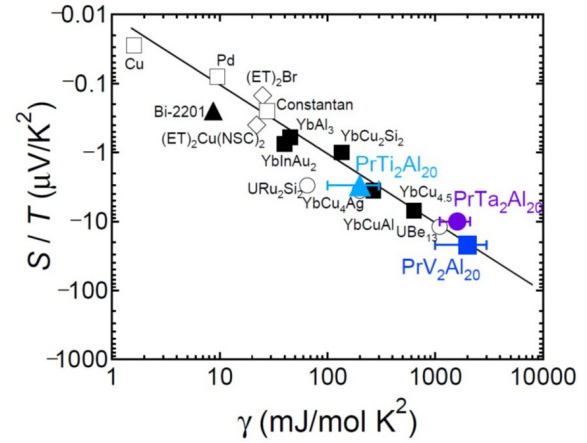


図 24: S/T vs Sommerfeld 係数 (γ) のグラフ [112, 114]。

1.5.5 de Haas-van Alphen 効果 (四極子秩序相)

図 25 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する dHvA 振動と Fourier スペクトルを示す [117]。 $\alpha, \beta, \delta, \varepsilon, \omega, \xi$ は $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ で観測された信号のラベルである。この測定は振動磁場を $h \sim 100 \text{ Oe}$ ($f \sim 95 \text{ Hz}$) 印加して、0.5 K まで冷やして測定している。後の四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) の章で詳細は記すが、この条件は O_{20} タイプの強四極子秩序状態が実現している。

dHvA 振動の温度依存性から、伝導電子の有効質量を求め、表 12 にまとめた [117]。 $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ は $(0.10 \sim 0.36) m_0$ であるのに対し、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は $(0.82 \sim 2.3) m_0$ である。従って、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は $c-f$ 混成が強い系であることを支持する。

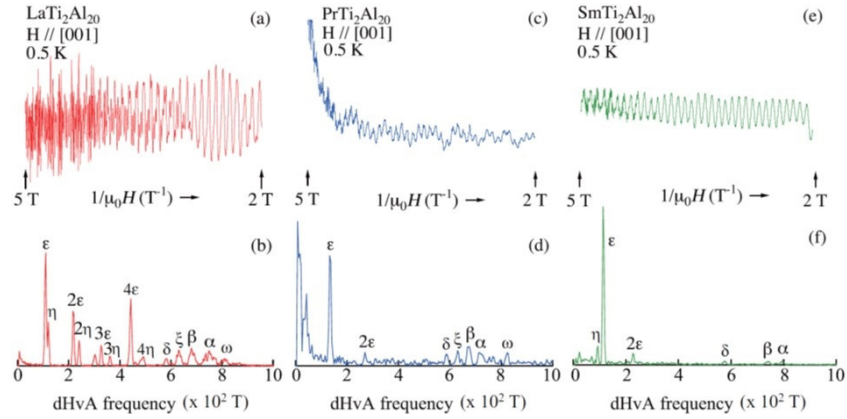


図 25: $\langle 100 \rangle$ 方向に磁場を印加委した時の、(a)(b) $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$, (c)(d) $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$, (e)(f) $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ の dHvA 振動とフーリエスペクトル [117]。

表 12: $\langle 100 \rangle$ 方向に印加したときの、dHvA 振動周波数と有効質量 [117]。 $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ はバンド計算の結果も示す。

Branch	$\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$		$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$		$\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$		$\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}(\text{band calc.})$	
	$F(\times 10^2 \text{ T})$	m_c^*/m_0	$F(\times 10^2 \text{ T})$	m_c^*/m_0	$F(\times 10^2 \text{ T})$	m_c^*/m_0	$F(\times 10^2 \text{ T})$	m_c^*/m_0
ω	8.18	0.36	8.25	0.82				
α	7.54	0.29	7.23	0.64	7.96	2.1	7.879	0.284
β	6.79	0.28	6.74	0.65	7.39	2.2		
ξ	6.31	0.28	6.33	0.65	6.29	1.8		
δ	5.86	0.33	5.91	0.52	5.76	2.3	5.943	0.281
η	1.21	0.15			0.911	0.82		
ε	1.10	0.10	1.35	0.54	1.15	1.1	0.985	0.083

1.5.6 NMR(無秩序相)

図 26 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する PrV₂Al₂₀ の 231 K における NMR スペクトル及び挿入図の 2a, 2b, 3a, 3b, 3c サイトの NMR スペクトルの計算結果を示す [118]。ゼロ磁場では等価である Al(3) サイトは $\langle 111 \rangle$ 方向の磁場の印加によって立方対称性が破れて 3a, 3b, 3c サイトに分裂する。Al(2) サイトも同様に 2a, 2b サイトに分裂する。NMR スペクトルの共鳴周波数を再現するパラメータを見積もった結果が表 13 である。これらのパラメータを使用すると、図 26 のように共鳴線を再現した。

図 27 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 3a, 2a サイトの Knight シフトの温度依存性を示す [118]。LaTi₂Al₂₀ の Knight シフトは $\sim 0.14\%$ であるので、3a サイトは十分に大きな値を示している。

図 28 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 3a, 2a サイトの $K - \chi$ プロットを示す。傾きから見積もった超微細結合定数は表 14 である。この値は、無秩序相の章で詳細を述べるが、我々の結果と一致する。

図 29 に 2a, 3c サイトの $1/T_1$ の温度依存性を示す [118]。PrTi₂Al₂₀ は、4.4, 8.5 T の磁場を印加した。PrV₂Al₂₀ は、7.2 T の磁場を印加した。点線は LaTi₂Al₂₀ 及び LaV₂Al₂₀ の結果である。LaTi₂Al₂₀ の値に比べて、PrTi₂Al₂₀ の値は大きい振る舞いである。従って、4f 電子が緩和機構に起因している。

図 30 に PrTi₂Al₂₀(3c サイト) の様々な磁場を印加した時の $1/T_1$ の温度依存性を示す [118]。詳細は後の核磁気緩和率の章で紹介する。

図 31 に 3c サイトにおける 4f 電子の寄与の $1/T_1$ の温度依存性と結晶場計算の結果を示す [118]。一般に、 $1/T_1$ はスピン揺らぎが起因であるので、非磁性である基底状態では緩和に寄与しない。従って、励起準位が緩和に寄与する。このような場合、 $1/T_1$ は経験的に次の式で記述されることが知られている。

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_f = \frac{2\gamma_n^2 |A_{hf}|^2}{\Delta_{fl}} \sum_{\Gamma_4, \Gamma_g} |\langle \Gamma_\gamma | J_z | \Gamma_\gamma \rangle|^2 \frac{\exp\left(-\frac{E_{\Gamma_\gamma}}{k_B T}\right)}{Z} \quad (27)$$

E_{Γ_γ} は結晶場固有値、 Z は分配関数、 $|\Gamma_\gamma\rangle$ は結晶場固有状態、 γ_n は磁気回転比、 A_{hf} は超微細結合定数である。 Δ_{fl} は核スピンの横磁化の寄与で、特に Sugawara は f 電子が直接交換相互作用と RKKY 相互作用による寄与 Δ_{ex} , Δ_{cf} で次の表式となることを理論から提唱している [119–121]。

$$\begin{aligned}\Delta_{fl} &= \Delta_{ex} + \Delta_{cf} \\ &= b(1 + pT)\end{aligned}\quad (28)$$

b, p は任意のパラメータである。式 (28) を仮定した式 (27) の計算は、 PrAg_2In , $\text{Pr}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{Pb}_3$ でもなされ、よく再現している [80, 122]。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ (3c サイト) でも、4.4 T では $p = 0.003$ で 70 – 100 K のブロードなピークも再現できているので、高温の寄与は励起準位が原因であることが示された。しかしながら、低温で四極子転移温度でピークを持つ振る舞いは再現できない。これについては、後の核磁気緩和率の章で詳しく議論する。

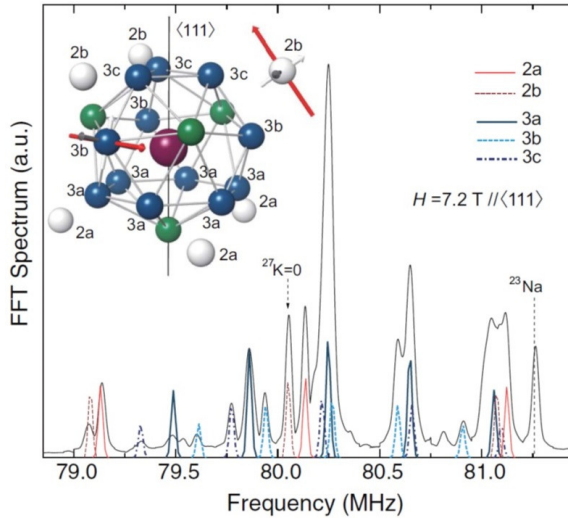


図 26: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の 231 K における NMR スペクトル及び挿入図の 2a, 2b, 3a, 3b, 3c サイトの NMR スペクトルの計算結果 [118]。

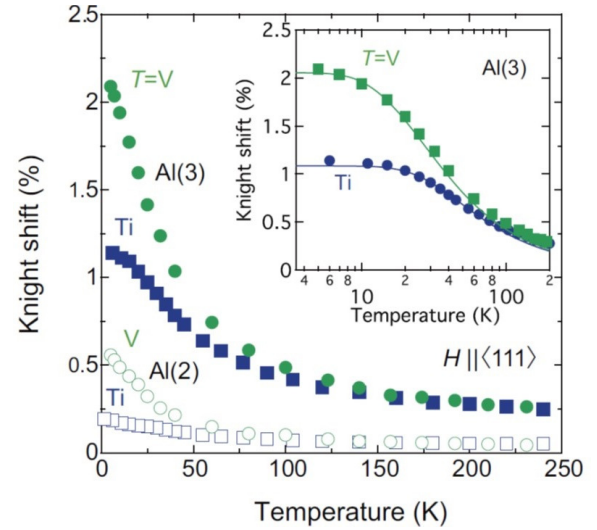


図 27: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 3a, 2a サイトの Knight シフトの温度依存性 [118]。挿入図の実線は結晶場モデルの計算結果。

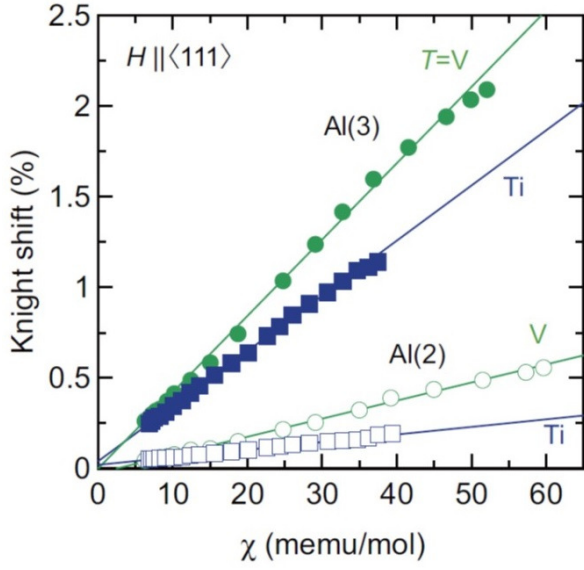


図 28: 温度を一致させて作成した $K - \chi$ プロット [118]。

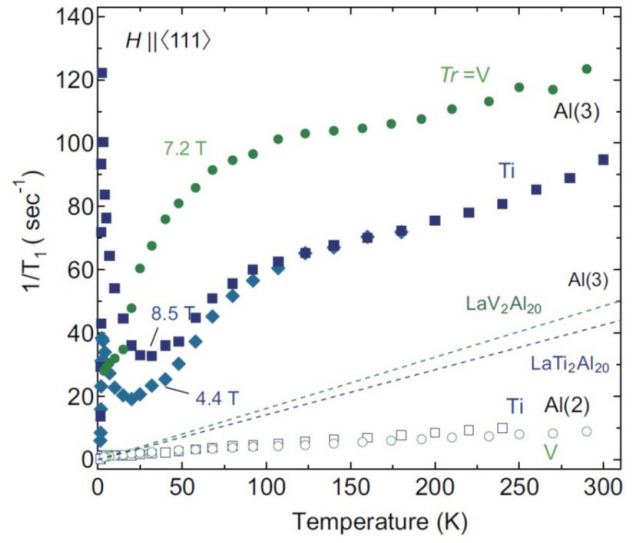


図 29: 2a, 3c サイトの $1/T_1$ の温度依存性 [118]。
 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は、4.4, 8.5 T の磁場を印加した。
 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は、7.2 T の磁場を印加した。点線
は $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ 及び $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ の結果である。

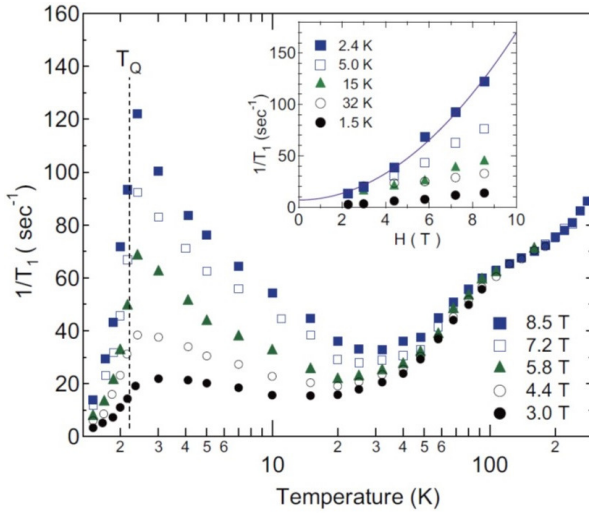


図 30: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ (3c サイト) の様々な磁場を印
加した時の $1/T_1$ の温度依存性 [118]。

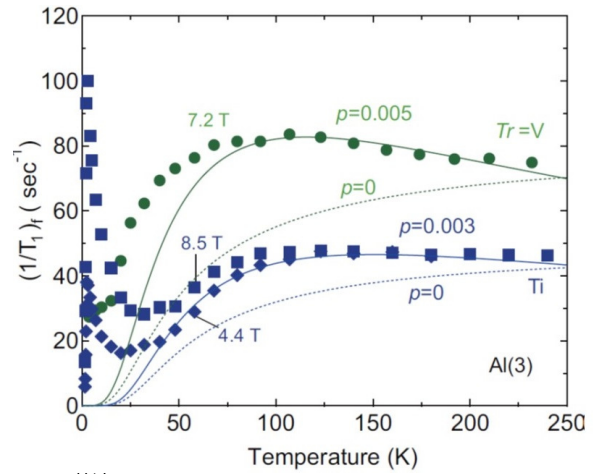


図 31: 3c サイトにおける $4f$ 電子の寄与の $1/T_1$
の温度依存性と結晶場計算の結果 [118]。詳細は
本文に記す。

表 13: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の実験から決定した NMR パラメータ [118]。 $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ はバンド計算の値である。

	$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ (NMR)		$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ (NMR)		$\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ (calc.)			$\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ (calc.)		
	ν_Q (MHz)	η	ν_Q (MHz)	η	ν_Q (MHz)	η	V_{ZZ}	ν_Q (MHz)	η	V_{ZZ}
Al(1)					0.71	0	$\parallel (111)$	0.82	0	$\parallel (111)$
Al(2)	2.03	0.145	1.90	0.145	2.25	0.147	$\parallel (110)$	1.87	0.258	$\parallel (110)$
Al(3)	0.92	0.39	0.84	0.30	1.02	0.477	$\parallel (110)$	0.92	0.263	$\parallel (110)$

表 14: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の 2a サイトと 3a サイトの超微細結合定数 [118]。

	$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ A_{hf} (kOe/ μ_B)	$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ A_{hf} (kOe/ μ_B)
Al(2)-2a site	0.24	0.56
Al(3)-3a site	1.70	2.34

1.5.7 μ SR(無秩序相&四極子秩序相)

ゼロ磁場の μ SR スペクトルは Gaussian 型の緩和の振る舞いが見られ、このときは次の式で記述できることが知られている [123]。

$$P(t) = e^{-\lambda t} G_{KT}(t) \quad (29)$$

$$G_{KT}(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta^2 t^2\right) \quad (30)$$

λ , Δ はミュオンスピン緩和率で、 P は信号のミュオン入射軸方向の射影成分で、 G_{KT} は Kubo – Toyabe 関数である。図 32 にゼロ磁場中の PrTi₂Al₂₀ における λ , Δ の温度依存性を示す [124]。0.1 – 5.0 K の範囲で緩和率の異常は見られなかった。これは、転移温度以下で磁気八極子による時間反転対称性が破れていないことを意味するので、電気四極子転移であることを示唆する。

図 33 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0, 10, 50 mT の μ SR スペクトルを示す [124]。実線は磁場中の Kubo – Toyabe 関数 G_{KTLF} を用いてフィッティングした結果である。このとき、 P は次のようになる [123]。

$$P(t) = e^{-\lambda t} G_{KTLF}(t, H) \quad (31)$$

$$\begin{aligned} G_{KTLF}(t, H) = & 1 - \frac{2\Delta^2}{\gamma_\mu^3 H^3} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta^2 t^2\right) \cos \gamma_\mu H t \right\} \\ & + \frac{2\Delta^4}{\gamma_\mu^3 H^3} \int_0^t \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta^2 \tau^2\right) \sin \gamma_\mu H \tau d\tau \end{aligned} \quad (32)$$

図 33 で、磁場の印加と共に緩和時間が長くなっていることが分かる。

図 34 に 0.1 K における λ の磁場依存性を示す。この緩和機構の起源は Pr 核の揺らぎである。磁場の揺らぎの大きさを見積もると、 $\delta H \sim 8.0(1) \times 10^{-4}$ T となる。古典双極子を仮定した場合の計算では、 20×10^{-4} T となるので、実験結果は理論よりも数倍小さい。これは、ミュオンが Frank – Kasper cage に入っていないことを意味する。また、磁場揺らぎの周波数は $\nu \sim 5.8(2)$ MHz であった。この値から Pr 核の磁気転移温度を見積もると 0.13 mK となる。

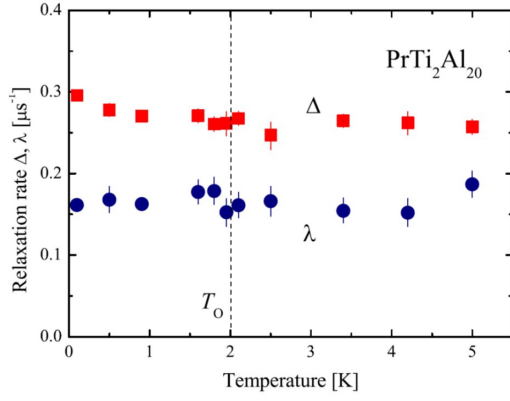


図 32: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ におけるミュオンスピン緩和率の温度依存性 [124]。

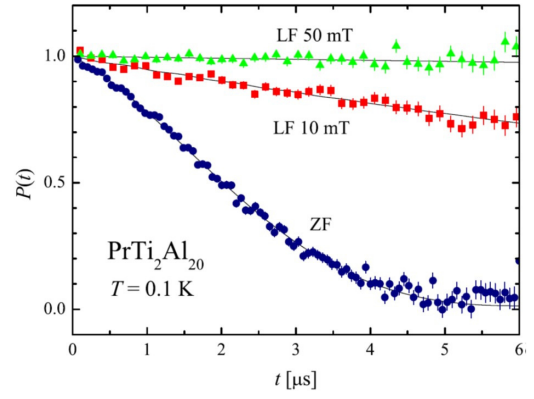


図 33: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0, 10, 50 mT の μSR スペクトル [124]。バックグラウンドは差し引いている。

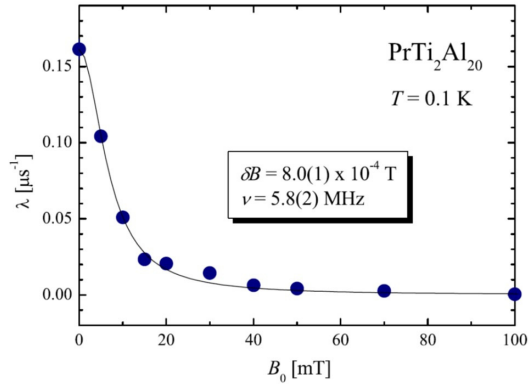


図 34: 0.1 K におけるミュオンスピン緩和率の磁場依存性 [124]。

1.5.8 超音波測定 (無秩序相 & 四極子秩序相)

超音波測定は電気四極子モーメントを研究する上で強力な手法である。磁場に対する磁気双極子モーメントの応答が帯磁率であるとするならば、結晶構造の歪みに対する電気四極子モーメントの応答は四極子感受率であり、弾性定数がこれを反映する。超音波で測定される弾性率は直接四極子モーメントと結合しているので、サイト間相互作用のみによって決まる零磁場での四極子の情報が得られる。

超音波による歪みは微小であるために、加える応力 σ_{ij} と歪み $\varepsilon_{\alpha\beta}$ の間にはフックの法則が成り立つ。

$$\sigma_{ij} = \sum_{\alpha\beta} C_{ij\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \quad (33)$$

$C_{ij\alpha\beta}$ は弾性スティクネス定数である。特に立方晶では、その対称性から以下の 3 個の独立な弾性定数で応力を記述することができる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (34)$$

ここで、立方晶の結晶に対して、 $\langle 111 \rangle$ 方向に超音波を入力した場合を考える。このとき、 $C_L = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$ と $C_T = \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12} + C_{44})$ の 2 種類の情報を得ることができる。 C_L は規約表現で Γ_1 と Γ_5 の対称性の和であり、 C_T は Γ_3 と Γ_5 の対称性の和である。

図 35 に PrTi₂Al₂₀ における C_L と C_T の温度依存性を示す [125]。 C_L と C_T は 2 K の相転移付近でソフト化が見られた。 C_L に比べて C_T の方がより顕著なソフト化が見られる。

C_T に対して四極子間の相互作用を取り入れた解析を文献 [125] で行っている。 i サイトに存在する電気四極子モーメント $O_{\Gamma_\gamma}(i)$ と、歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ を使って、電気四極子モーメントと歪みの間に働く相互作用 \mathcal{H}_{qs} は次のように書ける。

$$\mathcal{H}_{qs} = - \sum_i g_{\Gamma_\gamma} O_{\Gamma_\gamma}(i) \varepsilon_{\Gamma_\gamma} \quad (35)$$

分子場近似による四極子間の相互作用 \mathcal{H}_{qq} は次のように書ける。

$$\mathcal{H}_{qq} = - \sum_i g'_{\Gamma_\gamma} \langle O_{\Gamma_\gamma} \rangle O_{\Gamma_\gamma}(i) \quad (36)$$

これらを元に自由エネルギーを求め、弾性定数 $C \equiv \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2} \right)_{\varepsilon_{\Gamma_\gamma} \rightarrow 0}$ を計算する。

$$C = C_{\Gamma}^{(0)} - \frac{N g_{\Gamma_\gamma}^2 \chi_{\Gamma_\gamma}^{(s)}}{1 - g'_{\Gamma_\gamma} \chi_{\Gamma_\gamma}^{(s)}} \quad (37)$$

ここで、 N は単位胞当たりの Pr イオンの数で、 $C_{\Gamma}^{(0)}$ は四極子間の相互作用以外の項で、 $\chi_{\Gamma_\gamma}^{(s)}$ は四極子に由来する磁化率以外の項である。

図 36 に四極子間の相互作用を考慮した計算結果 (実線) と C_L の温度依存性を示す [125]。赤線は第一励起状態が Γ_5 と仮定した時の計算結果で、青線は第一励起状態が Γ_4 と仮定した時の計算結果である。これらの計算結果からは第一励起状態を断定することはできないが、いずれにしても四極子間の結合定数 g'_{Γ_γ} が正であるために、四極子間には強的な相互作用が働いていることが示された。

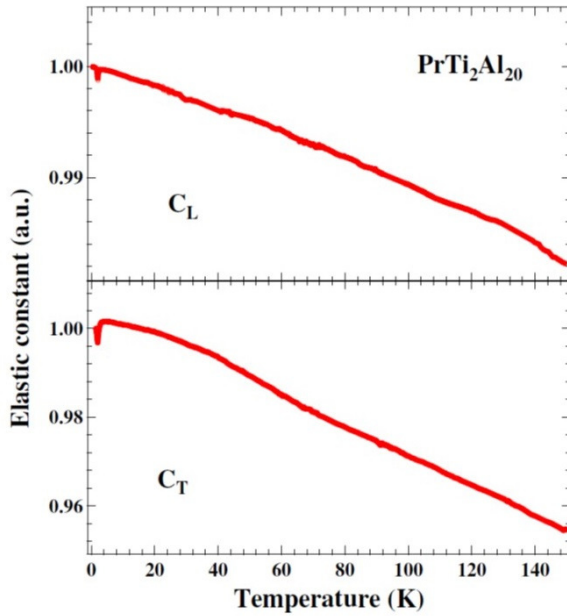


図 35: C_L と C_T の温度依存性 [125]。

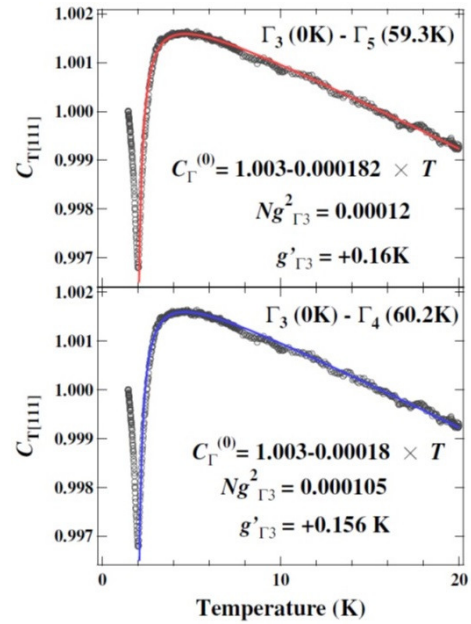


図 36: 低温領域に注目した C_T の温度依存性 [125]。実線は計算結果で、本文に詳細を記す。

1.5.9 中性子散乱 (無秩序相 & 四極子秩序相)

図 37 に PrTi₂Al₂₀ の $4.2 \leq T \leq 50$ K の範囲で測定した中性子非弾性散乱スペクトルを示す。実線は T_d 群の結晶場ハミルトニアンを用いてフィッティングした結果である。 T_d 群の結晶場ハミルトニアンは次のように記述することができる。

$$\mathcal{H}_{CEF} = W \left[x \frac{\hat{O}_{40} + 5\hat{O}_{44}}{F_4} + (1 - |x|) \frac{\hat{O}_{60} - 21\hat{O}_{64}}{F_6} \right] \quad (38)$$

\hat{O}_{ij} は Stevens 演算子で、 $F_4 = 60$, $F_6 = 1260$ である。図 37 の実験結果から、 $x = 0.25(1)$, $W = -1.53(3)$ K と見積もられた。これらのパラメータから決定した結晶場準位を図 38 に示す。基底状態は非磁性二重項 Γ_3 で、第一励起状態は約 65 K ほど離れている。

図 39 に 220 反射で 0, 9 T の磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加したときの反射強度を示す [32]。ゼロ磁場では反射強度に温度依存性は見られなかった一方、4 T の磁場では 1.6 K の方が反射強度が大きく観測された。反射強度は磁気双極子の大きさを反映し、1.6 K の方が 4.2 K に比べて磁気双極子の大きさが大きいことが示されている。四極子秩序状態が $O_{20}(O_{22})$ タイプであれば、外部磁場に平行に磁気双極子が誘起される (されない) ので、秩序変数は O_{20} である。この振る舞いは図 40 に示すように 440 反射でも見られた [32]。

PrTi₂Al₂₀ の Pr サイトはダイヤモンド構造であるので、220, 440 反射だけでは強四極子秩序状態だけではなく、 $q = 0$ の反強四極子秩序状態の可能性も残る。これらの電子状態を決定するためには、200 反射を調べればよい。Sato らは最近、unpublished なデータである 200 反射も報告しており、後の章で紹介するように、我々の結果と一致する O_{20} タイプの強四極子秩序状態であることを決定した [126]。

図 41 に 220, 440 反射強度の温度依存性を示す。転移に伴って磁気双極子の大きさが大きくなっている。図 42 にゼロ磁場における 220, 440 反射強度の温度依存性を示す。転移の前後で反射強度の温度依存性は見られなかった。従って、有限磁場の反射強度の増大は誘起双極子の寄与であり、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態を支持する。また、1.6 K の 4 T における誘起双極子の大きさは $0.41(3) \mu_B$ と見積もることができた。

図 43 に 220 反射強度の磁場依存性を示す。 H^2 の依存性が確認された。これは、誘起双極子の起源は励起状態の準位であることを示唆している。

図 44 に 400 反射の h スキャンを示す。4.1 K と 0.26 K で有意な変化が見られなかった。これは、PrTi₂Al₂₀ の強四極子秩序転移に伴う結晶構造の歪みが小さいことを意味する。

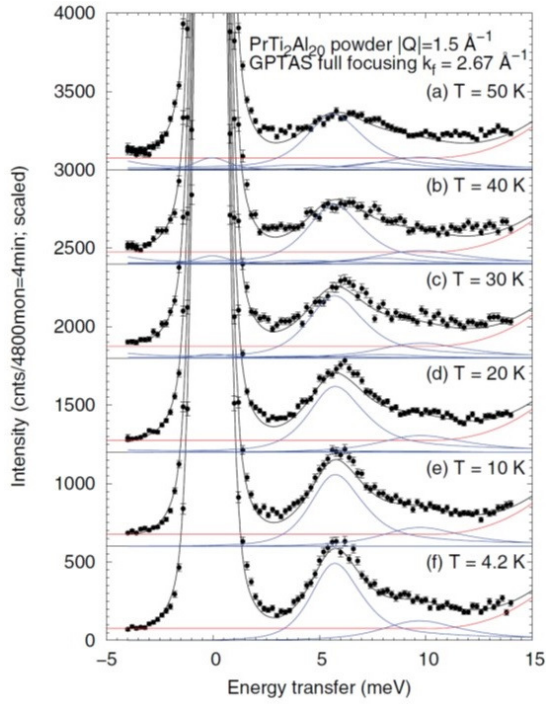


図 37: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の中性子非弾性散乱スペクトル [32]。50, 40, 30, 20, 10, 4.2 K の結果。実線は結晶場を用いた計算結果。

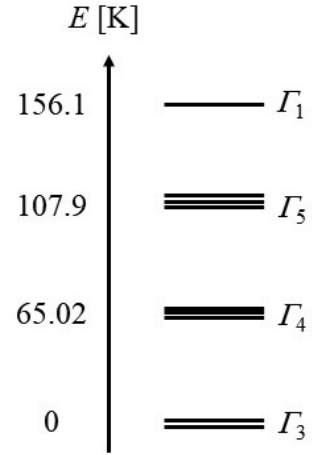


図 38: 中性子非弾性散乱より決定した結晶場準位 [32]。

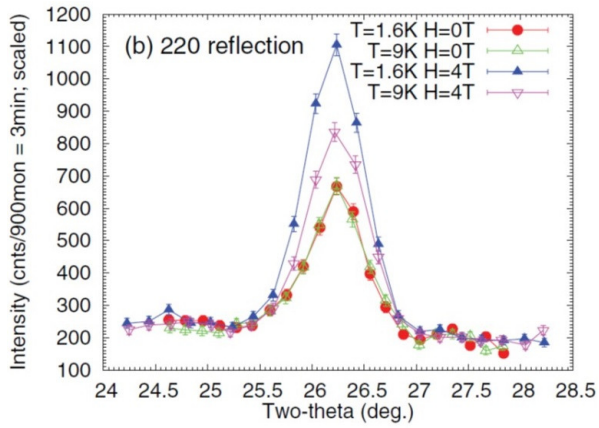


図 39: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における 220 反射で 0, 9 T の磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加したときの反射強度 [32]。

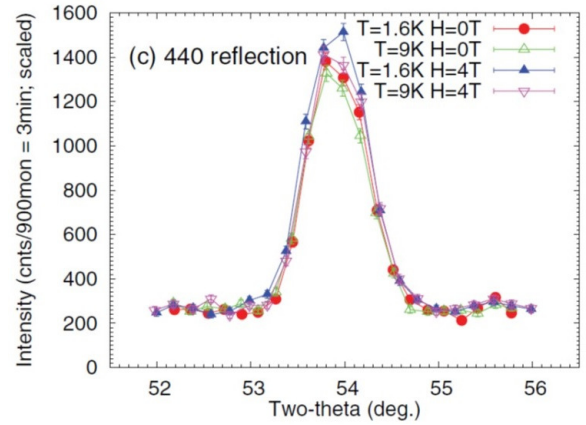


図 40: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における 440 反射で 0, 9 T の磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加したときの反射強度 [32]。

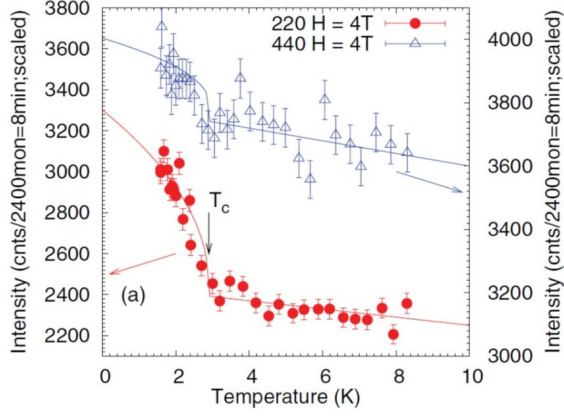


図 41: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における 220, 440 反射強度の温度依存性 [32]。<100>方向に 4 T の磁場を印加した条件である。

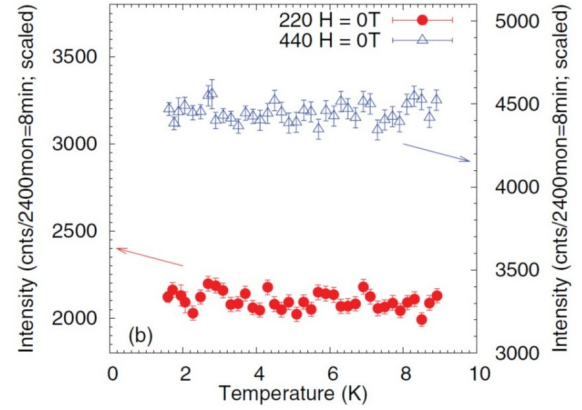


図 42: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における 220, 440 反射強度の温度依存性 [32]。<100>方向にゼロ磁場の条件である。

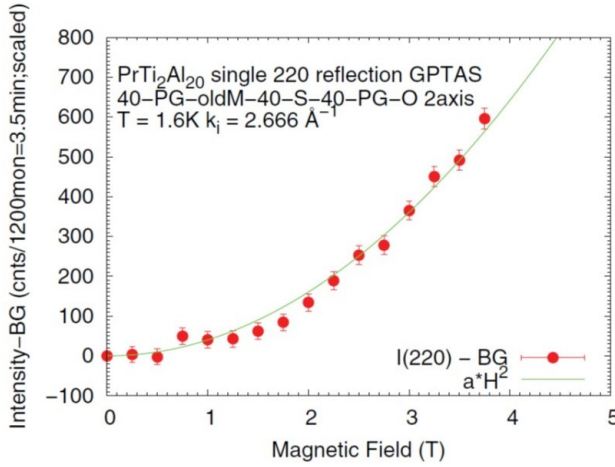


図 43: 1.6 K における 220 反射強度の磁場依存性 [32]。ゼロ磁場で強度がゼロになるようにバックグラウンドを差し引いた。

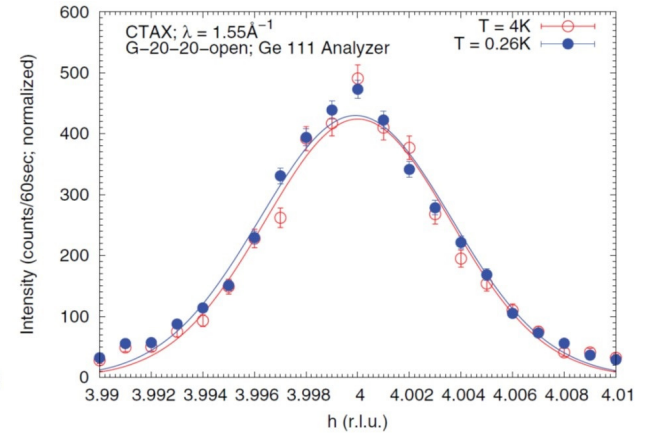


図 44: 440 反射の h スキャン [32]。4.1, 0.26 K の測定結果である。

1.5.10 電気抵抗・磁化測定 (超伝導相)

図 45 に PrTi₂Al₂₀ における 2.5 K 以下の電気抵抗の温度依存性を示す [127]。4f 電子の寄与を観測するために、LaTi₂Al₂₀ の値を差し引いた。試料は RRR ~ 150 のものを使用している。実線は、 $\rho = \rho_0 + AT^2 \exp(-\Delta/T)$ でフィットしたで、 $\rho_0 = 0.38 \mu\Omega\text{cm}$, $A_0 = 5.6 \mu\Omega\text{cm}/K^2$, $\Delta = 2.1 K$ である。このように異方的なギャップが観測されている。

挿入図に ac 帯磁率 (実線) と dc 帯磁率 (シンボル) の温度依存性を示す。リファレンスの Al の反磁性信号を考慮すると、ほぼサンプルの体積から見積もられる反磁性と同じ反磁性の大きさなので、PrTi₂Al₂₀ はバルクの超伝導である。また、ac 帯磁率で differential paramagnetic effect (DPE) が観測された。DPE は試料の質が非常に高い場合に観測されることが知られている。今回、DPE は予想よりも小さいために、この超伝導は第二種超伝導であることが提案されている [127]。

図 46 に <110> 方向に磁場を印加したときの H_{c2} の温度依存性を示す [127]。RRR ~ 150 の試料を使った電気抵抗と磁化率から値を決定した。この結果より、 $H_{c2}(0) \sim 6 \text{ mT}$ と決定した。

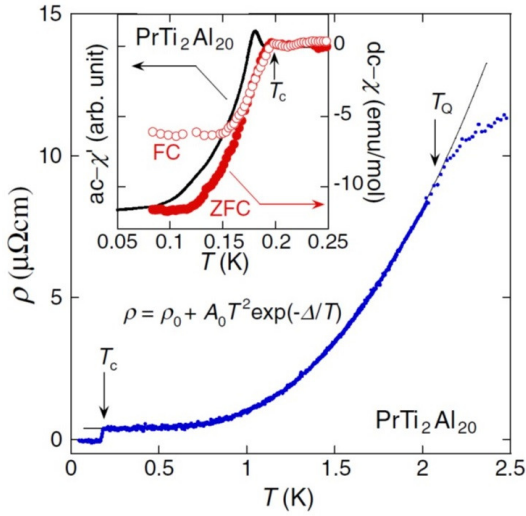


図 45: PrTi₂Al₂₀ における 2.5 K 以下の電気抵抗の温度依存性 [127]。実線は、 $\rho = \rho_0 + AT^2 \exp(-\Delta/T)$ でフィットした結果である。挿入図は ac, dc 帯磁率の温度依存性である。

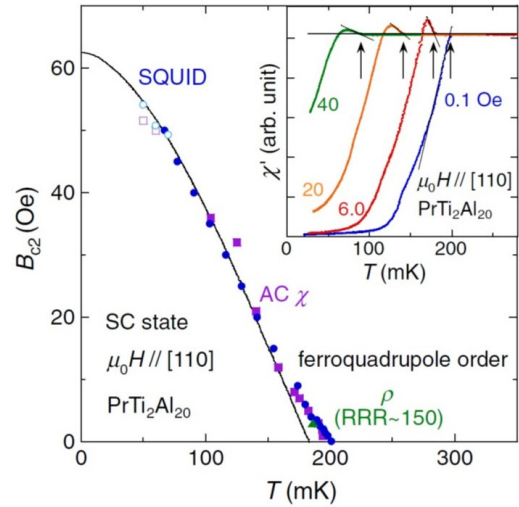


図 46: <110> 方向に磁場を印加したときの H_{c2} の温度依存性 [127]。RRR~150 の試料を使った電気抵抗と磁化率から値を決定した。

1.5.11 圧力効果 (重い電子超伝導相)

図 47(a) に $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ の寄与を差し引いた電気抵抗の温度依存性を示す [128]。常圧から 8.7 GPa まで圧力を印加した値である。100 K 以上の高温は前節に述べたように近藤効果が見えている [31]。圧力の印加に伴って、電気抵抗の値が大きくなる理由は未解決であり、四極子近藤効果の可能性がある。また、6.7 GPa の圧力を印加すると、超伝導転移が ~ 0.7 K で観測された。 $P = 8.7$ GPa まで圧力を印加すると転移温度は 1.1 K まで上昇した。また、図 47(b) に示すように、大きな反磁性も観測されており、図 47(c) で比熱でも異常が見られたので、圧力誘起のバルクの超伝導転移である [128, 129]。

図 48(a) に 8.7 GPa の圧力を印加したときの磁場中の電気抵抗の温度依存性を示す [128]。また、ゼロ抵抗から臨界磁場 H_{c2} を見積もって作成したグラフを図 48(b) に示す。8.7 GPa, $T_c = 1.1$ K で $H_{c2} = 3$ T と見積もられた。これらのパラメータから磁場侵入長 ξ_0 は 840 nm となる。このとき、伝導電子の有効質量は $100 m_0$ の重い電子超伝導状態になる (図 48(d))。

図 48(c) のように、高圧領域では T^3 のべきに電気抵抗は従う振る舞いを示す [128]。これは、非 Fermi 液体の振る舞いであるので、QCP 近傍である可能性がある。

図 49 に温度-圧力相図と伝導電子の有効質量の圧力依存性を示す [129]。白抜き四角と三角は文献 [127] と [128] から決定した。6 GPa 以上で四極子転移温度が抑制される一方で超伝導転移温度が急激に増大し、さらに伝導電子の有効質量が増大する振る舞いが観測された。これは、 CeRhIn_5 のようなスピン揺らぎの枠組みで記述される重い電子超伝導体の振る舞いに酷似している [11, 34, 130, 131]。従って、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の重い電子超伝導相の起源として、四極子揺らぎがクーパ対形成に寄与している可能性が考えられ、現在注目されている。

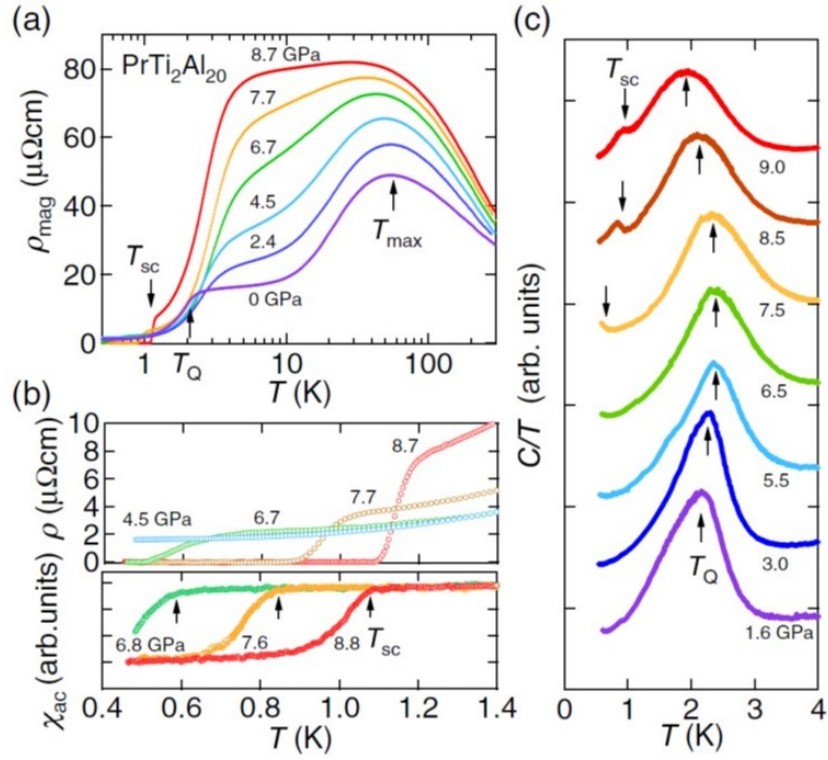


図 47: (a) $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ の寄与を差し引いた電気抵抗の温度依存性 [128]。常圧から 8.7 GPa まで圧力を印加した値である。(b) 電気抵抗と ac 帯磁率の温度依存性 [128]。(c) ac 比熱の温度依存性 [128]。

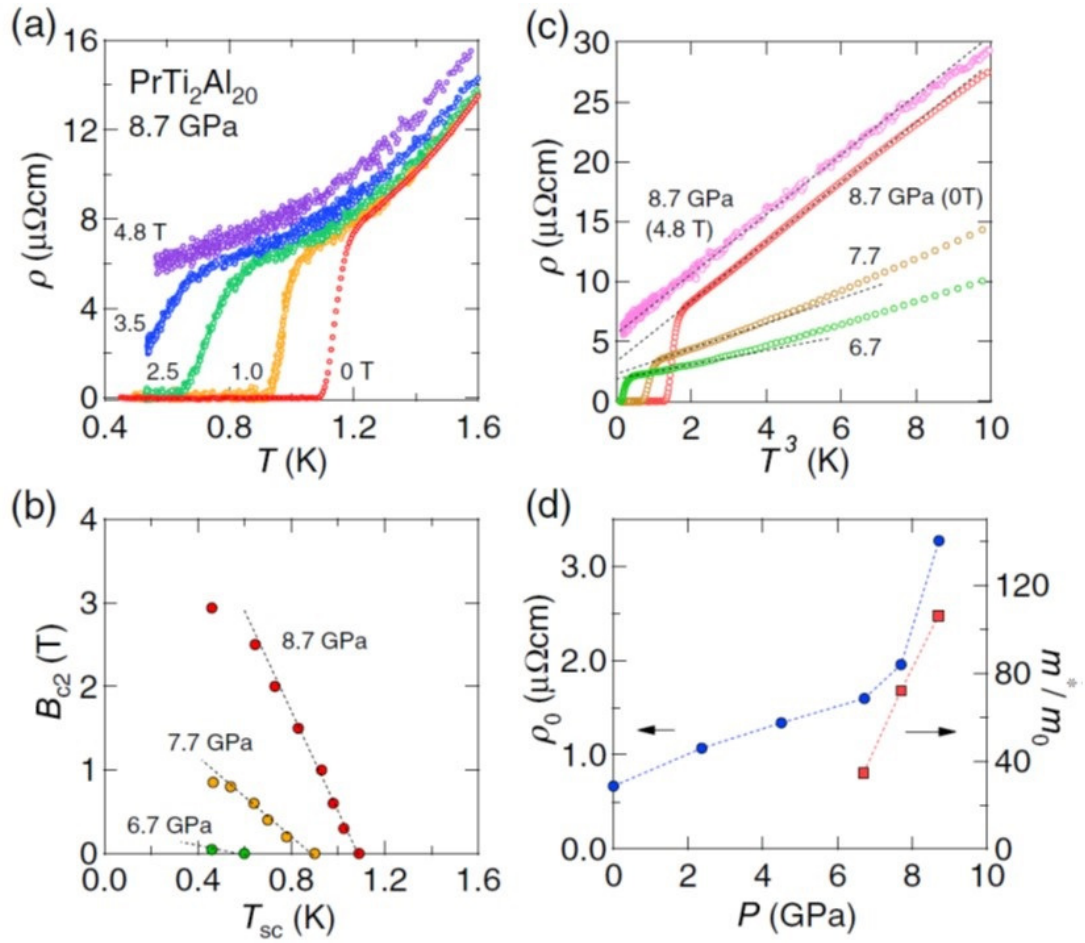


図 48: (a) 8.7 GPa の圧力を印加したときの磁場中の電気抵抗の温度依存性 [128]。 (b) 臨界磁場 H_{c2} の温度依存性 [128]。 (c) 電気抵抗 vs T^3 のグラフ [128]。 (d) 伝導電子の有効質量の圧力依存性 [128]。

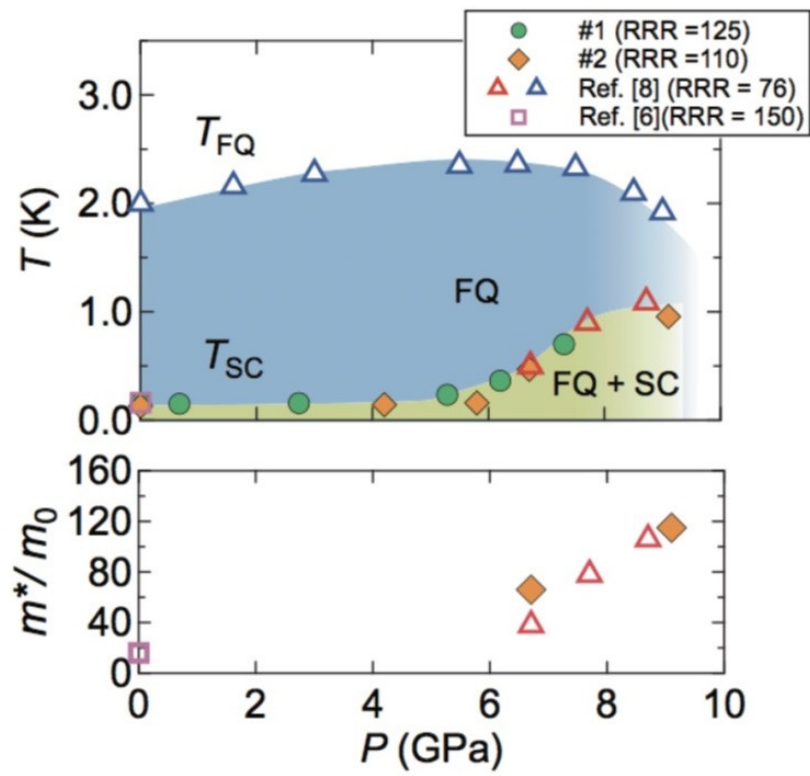


図 49: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の温度-圧力相図と伝導電子の有効質量の圧力依存性 [129]。白抜きの四角と三角は文献 [127] と [128] から決定した。

2 NMR

NMR とは Nuclear Magnetic Resonance の略であり、原子核スピンの共鳴現象を観測することによって、原子核と周囲の電子に働く相互作用を通して電子の状態を知る方法である。NMR を用いる利点としては次のことが挙げられる [132]。まずは、特定の原子サイトを選択的に観測できることである。次に、磁性、局所磁場、フォノンなど多種多様な物性測定のプロブになることである。また、核磁気緩和時間から磁性のダイナミクスを知ることができる。以下では主に文献 [133] を参考にして NMR の原理と測定方法について述べる。

2.1 核磁気共鳴の原理

2.1.1 共鳴条件

磁気モーメント $\vec{\mu}$ で、角運動量 $\hbar \vec{I}$ を持つ 1 個の原子核について考える。磁気回転比 γ を使って、以下の関係が成り立つ。

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (39)$$

この系に対して、 z 方向に静磁場を印加する。Zeeman 相互作用により、核スピンに対するハミルトニアンは次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \\ &= -\gamma \hbar H_z I_z \end{aligned} \quad (40)$$

I_z の固有値を m として、 $I_z |m\rangle = m |m\rangle$ のように状態を m で記述すると、 $|m\rangle$ に対するエネルギー固有値 E_m は式 (12) を使って次式となる。

$$\begin{aligned} E_m &= \langle m | \mathcal{H} | m \rangle \\ &= -\gamma \hbar H_z m \end{aligned} \quad (41)$$

$m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ をとることができるので、エネルギー準位は $2I+1$ 個存在する。また、それらのエネルギー準位の間隔は、等間隔に $\Delta E = \gamma \hbar H_z$ となる。 $\Delta E = \hbar \omega$ を満たす振動

数の振動磁場を静磁場と垂直方向から印加すると、上記の準位間で遷移が起き、磁気共鳴が観測される。

2.1.2 Free Induction Decay

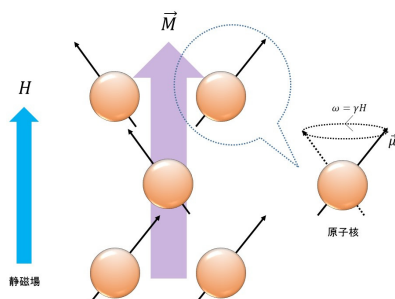


図 50: 磁場中のスピンの運動

孤立した 1 個の核スピンを考える。静磁場 H が z 方向に印加されているとき、核スピンは z 軸まわりに Larmor 歳差運動をする。このとき、角速度 ω は磁気回転比 γ を使って $\omega = \gamma H$ と書ける。

多数のスピンの集合体の系について考える。 z 方向に静磁場 H が印加されている。個々のスピンは z 軸まわりに Larmor 歳差運動をしており、この系が熱平衡状態にある

場合は全体として、静磁場方向の磁化 \vec{M} が残る (図 50、図 51a)。この時の核磁化に共鳴条件 $\omega = \gamma H$ を満たす周波数の振動磁場 \vec{H}_1 を時間 τ だけパルス状に加えるとする。 z 軸まわりの角速度 ω の回転座標系で、核磁化は \vec{H}_1 を軸に角度 $\theta = \gamma H_1 \tau$ だけ回転する。振動磁場の印加方向を x' 方向とする。このとき、 $\gamma H_1 \tau = \frac{\pi}{2}$ を満たす時間 τ だけ振動磁場を加えると、核磁化は y' 方向に倒れる (図 51b)。その後、個々のスピンは z 方向に局所磁場の不均一性から歳差の速さにばらつきが生じ、スピンの位相が乱れる (図 51c)。その結果、全体としての核磁化の運動を実験室系から見れば、 z 軸まわりに Larmor 歳差運動をしながら、その大きさ M が横磁化成分の緩和時間 T_2^* の時定数で減衰していく。これを自由歳差減衰 (Free Induction Decay, FID) という。

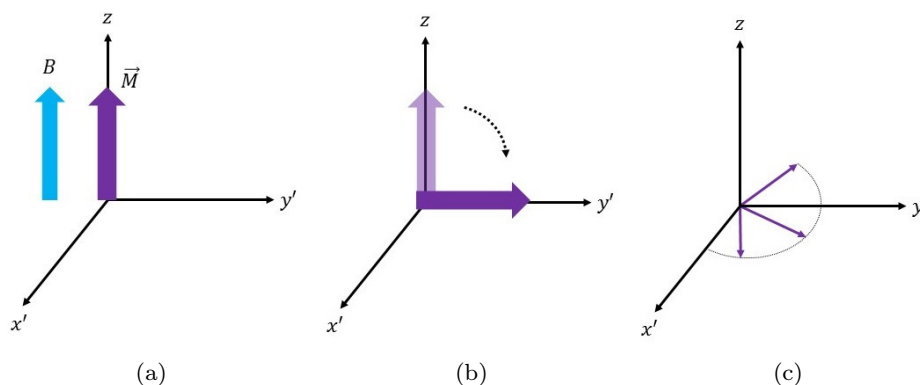


図 51: FID の模式図

2.1.3 スピン・エコー法

FID を測定する際、パルス磁場を印加するときにコイルに大きな電圧がかかる。そのために、その後の信号を受信する受信計に数マイクロ秒の不感時間が生じる。FID の減衰時間がパルス幅と不感時間の和よりもずっと短い場合、信号の受信は不可能である。また、FID は静磁場の不均一性と内部磁場の不均一性の和のみを測定するために、これらの不均一性を分離して測定するのは困難である。1950 年に Hahn はスピン・エコー法を発表し、これらの問題を解決した [134]。このときのパルス系列は $\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2}$ であったが、その後の発展により現在は $\frac{\pi}{2} - \pi$ のパルス系列が主流である。以下ではその原理を簡単に示す。FID の節の回転座標系で考える。同様に z 方向に静磁場を印加し、熱平衡状態では核スピンは磁場に平行に向いているとする。まず、 x' 軸方向に $\frac{\pi}{2}$ パルスを印加し、核スピンは y' 方向に倒す。その後、 z 方向に局所磁場の不均一性からスピンの位相が分布する。時間 τ の後に $\frac{\pi}{2}$ パルスの 2 倍のパルス幅をもつ π パルスを y' 方向に印加する。これは、 $\frac{\pi}{2}$ パルス後の回転座標系における歳差運動を逆向きに進めた状況に等しい。従って時刻 2τ で分布していた位相が再び収束して、 $\frac{\pi}{2}$ パルス直後の状態を再現し、スピン・エコーと呼ばれる NMR 信号が現れる (図 52)。

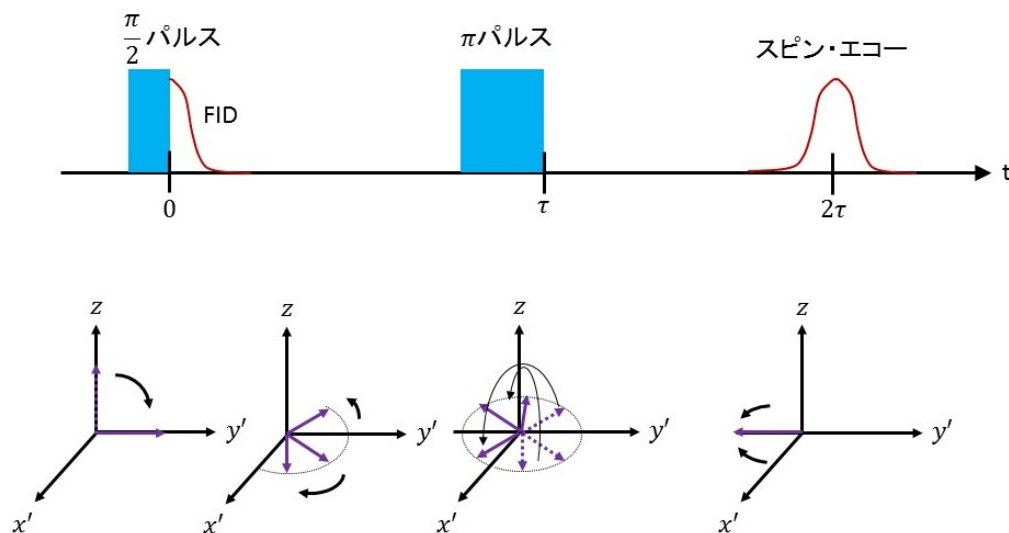


図 52: スピン・エコーの概略図

2.2 超微細相互作用と電気四重極相互作用

2.2.1 超微細相互作用

この節では、核スピンと電子の磁気モーメントの磁気的な相互作用について考える。核スピンと電子の磁気モーメントの相互作用を超微細相互作用という。超微細相互作用は、磁気双極子相互作用、核スピン-軌道相互作用、フェルミの接触相互作用、内殻偏極相互作用、トランスファー相互作用などが含まれる。

注目する原子サイトの核スピンを \vec{I} 、 k 番目の電子の磁気モーメントを \vec{S}_k 、これらの間の超微細相互作用テンソルを \tilde{A}_{hf}^k とすると、超微細相互作用 \mathcal{H}_{hf} は次のように書ける。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{hf} &= - \sum_k \gamma \hbar \vec{I} \cdot \tilde{A}_{hf}^k \cdot \vec{S}_k \\ &= - \gamma \hbar \vec{I} \cdot \sum_k \tilde{A}_{hf}^k \cdot \vec{S}_k \\ &\equiv - \gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_{hf}\end{aligned}\tag{42}$$

ここで、 \vec{H}_{hf} は電子の磁気モーメントが原子核位置に作る磁場である。NMR スペクトルの共鳴周波数は、外部磁場 \vec{H}_0 と \vec{H}_{hf} の和 $|\vec{H}_0 + \vec{H}_{hf}|$ で検出される。本来、 \vec{H}_{hf} は時間に揺らぎがある成分と時間に依存しない平均値の成分に分けることができるが、スペクトルには平均値のみが重要であるので、ここでは揺らぎの成分は考えないことにする。 \vec{H}_{hf} の大きさを表すパラメータとして、Knight シフト K を次のように定義する。

$$K \equiv \frac{|\vec{H}_0 + \vec{H}_{hf}| - |\vec{H}_0|}{|\vec{H}_0|}\tag{43}$$

\vec{H}_{hf} が \vec{H}_0 にたいして十分に小さい場合を考える。このとき、Knight シフトの分子の項 $|\vec{H}_0 + \vec{H}_{hf}|$ は次のように近似できる。

$$\begin{aligned}
|\vec{H}_0 + \vec{H}_{hf}| &= \sqrt{(H_0^x + H_{hf}^x)^2 + (H_0^y + H_{hf}^y)^2 + (H_0^z + H_{hf}^z)^2} \\
&\sim \sqrt{|\vec{H}_0|^2 + 2\vec{H}_0 \cdot \vec{H}_{hf}} \\
&\sim |\vec{H}_0| + \frac{\vec{H}_0 \cdot \vec{H}_{hf}}{|\vec{H}_0|}
\end{aligned} \tag{44}$$

この近似を式 (43) に代入する。

$$K = \frac{\vec{H}_0 \cdot \vec{H}_{hf}}{|\vec{H}_0|^2} \tag{45}$$

電子の磁気モーメントが外部磁場の印加方向に向いているとき、電子 1 個の $1\mu_B$ 当たりの磁気モーメント \vec{S} は次のように書ける。

$$\vec{S} = \frac{\chi}{N\mu_B} \vec{H}_0 \tag{46}$$

ここで、 χ は電子 N 個分の磁化率である。全ての電子の磁気モーメントが \vec{S} で書け、さらに $\hat{A}_{hf} = \sum_k \hat{A}_{hf}^k$ とおくと、Knight シフトと \hat{A}_{hf} は次の関係を持つ。

$$\frac{K}{\chi} N\mu_B = \frac{\vec{H}_0 \cdot (\hat{A}_{hf}^k \cdot \vec{H}_0)}{|\vec{H}_0|^2} \equiv a_{hf} \tag{47}$$

a_{hf} は K と χ で定義された超微細結合定数である。すなわち、 $K - \chi$ プロットの傾きは超微細結合定数を反映する。

2.2.2 電気四重極相互作用

エネルギー準位の分裂は磁場のみならず、電氣的なものによる場合もある。その例がここで述べる四重極相互作用である。一般に、スピンの1以上である原子核の電荷分布は球対称ではないことが知られている。このとき、周辺の電荷から成る電場勾配と原子核は自身が持つ四極子との相互作用により外部磁場がなくても縮退が解ける。このエネルギー差に対応する周波数を持つ電磁波を電場勾配の最大主軸に対して垂直に加えると遷移が起きる。この共鳴現象は四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance, NQR) と呼ばれる。以下では、まずは電気四重極相互作用を求め、続いて Zeeman 相互作用に電気四重極相互作用が摂動として働く場合の NMR スペクトルの分裂について述べる。

核を原点としたときの位置ベクトルを \vec{r} 核内の電荷密度を $\rho(\vec{r})$ 、核外の電荷による静電ポテンシャルを $V(\vec{r})$ とすると、Coulomb エネルギー E は次のように書ける。

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau \quad (48)$$

$V(\vec{r})$ を原点の周りで Taylor 展開する。

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Big|_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{r=0} + \cdots \quad (49)$$

右辺第一項は自己エネルギー、第二項は電気双極子の相互作用、第三項が電気四重極相互作用である。第一項は一定値を与え、第二項は重心と電荷の中心が一致していることから零になり、第三項が重要になる。ウィグナー・エッカルトの定理などを使って、四重極相互作用は次のように演算子として書くことができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} (I_x^2 - I_y^2) \right\} \\ &\equiv \frac{1}{6} h\nu_Q \{ (3I_z^2 - I^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2) \} \end{aligned} \quad (50)$$

但し、 $\nu_Q = \frac{2eQV_{zz}}{3hI(2I-1)}$ 、 $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ とした。 Q は核の四極子モーメントで、 $V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ は核位置に生じる電場勾配テンソルの最大主軸である。 x, y, z は電場勾配テンソルの主軸で、それぞれ $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ である。また、ここでの V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} は Laplace 方程式 ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$) を満たす。

$I = \frac{5}{2}$ の核スピンの静磁場を印加したときを考える。このとき、6つのエネルギー準位は同じ幅で分裂する。この分裂幅に対応する共鳴周波数を ω_0 とする。このときの共鳴線は5本とも ω_0 で重なる。この系に対して、簡単のために $\eta = 0$ の式 (50) のハミルトニアンが摂動で加わるとする。このとき、各エネルギー準位は図 53a のようにずれる。すると、共鳴線は図 53b のようにずれて、5本に分裂する。

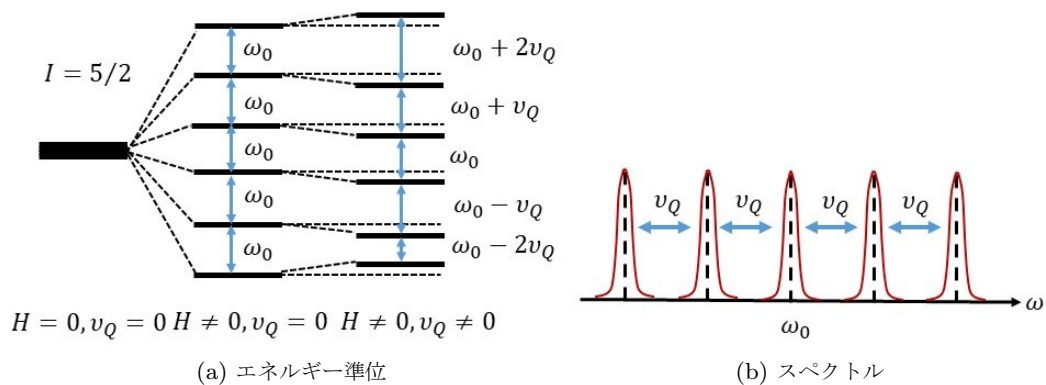


図 53: 四重極相互作用

2.3 スピン-格子緩和時間

2.3.1 緩和率の一般的表示

電子系と原子核が相互作用している系を考える。また、緩和の原因は、核スピンの働く電子系からの磁場の揺らぎであるとする [132]。核スピンの働く電子系からの磁場を $\delta\vec{H}_{hf}$ とすると、核に働く摂動 \mathcal{H}' は Zeeman 相互作用であるので以下になる。

$$\mathcal{H}' = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \delta\vec{H}_{hf} \quad (51)$$

Fermi の黄金則によると、摂動 \mathcal{H}' による全系の状態 a から状態 b への遷移確率 $W_{a,b}$ は以下になる。

$$\begin{aligned} W_{a,b} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | \mathcal{H}' | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a) \rho_b \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} (\gamma\hbar)^2 \left| \langle b | \vec{I} \cdot \delta\vec{H} | a \rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a) \rho_b \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} (\gamma\hbar)^2 |\langle b | I_x \delta H_x + I_y \delta H_y + I_z \delta H_z | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a) \end{aligned} \quad (52)$$

ここで ρ_b は電子の終状態の電子密度で、 I_+ と I_- はそれぞれ昇降演算子である。

核スピンの緩和について考えると、核スピンの磁気量子数 m が $m+1$ に遷移するとき、そのエネルギーのやり取りは電子系と行っているため電子系はその量子数が ν から ν' に遷移する。ここで、核スピンの量子数が m の状態から $m+1$ の状態への遷移確率を考える。このときの $W_{a,b}$ を W_{\uparrow} と書くことにする。また、 ρ_b は状態 b の電子の状態密度であるから、ここで ρ_b を $\rho_{\nu'}$ と書き換えることにする。

$$W_{\uparrow} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma\hbar}{2} \right)^2 |\langle m+1, \nu' | I_+ \delta H_- + I_- \delta H_+ + 2I_z \delta H_z | m, \nu \rangle|^2 \delta(E_b - E_a) \rho_{\nu'} \quad (53)$$

また、 E_a は状態 a のエネルギーで E_b は状態 b のエネルギーであるが、状態 a では電子系のエネルギーは $E_{\nu'}$ で状態 b では電子系のエネルギーが E_{ν} とし、核スピン系においては m と $m+1$ におけるエネルギーの差を $\hbar\omega_0$ とすると、以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned}
W_{\uparrow} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma\hbar}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} |\langle \nu' | \delta H_- | \nu \rangle|^2 \delta(E_{\nu'} - E_{\nu} + \hbar\omega_0) \rho_{\nu'} \\
&= \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\langle \nu' | \delta H_- | \nu \rangle|^2 \exp \left(i \left(\frac{E_{\nu'} - E_{\nu}}{\hbar} + \omega_0 \right) t \right) \rho_{\nu'} \quad (54)
\end{aligned}$$

ところで、エネルギーを与える電子系の初期状態に制限はないので、核スピンの遷移する条件を全て考慮した遷移確率を考えると式 (54) に対して ν と ν' で和をとれば良い。

$$\begin{aligned}
W_{\uparrow} &= \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \sum_{\nu, \nu'} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\langle \nu' | \delta H_- | \nu \rangle|^2 \exp \left(i \left(\frac{E_{\nu'} - E_{\nu}}{\hbar} + \omega_0 \right) t \right) \rho_{\nu'} \\
&= \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \sum_{\nu'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\langle \nu' \left| e^{i \frac{\mathcal{H}}{\hbar} t} \delta H_- e^{-i \frac{\mathcal{H}}{\hbar} t} \delta B_+ \right| \nu' \right\rangle e^{i\omega_0 t} \rho_{\nu'} \quad (55)
\end{aligned}$$

磁場の揺らぎの時間発展と、状態 i における状態密度 ρ_i は次のように書ける。

$$\begin{cases} \delta H_+(t) &= e^{i \frac{\mathcal{H}}{\hbar} t} \delta H_+(0) e^{-i \frac{\mathcal{H}}{\hbar} t} \\ \delta H_-(t) &= e^{i \frac{\mathcal{H}}{\hbar} t} \delta H_-(0) e^{-i \frac{\mathcal{H}}{\hbar} t} \\ \rho_i &= \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\text{Tr} \left[e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}} \right]} \end{cases} \quad (56)$$

熱平均値 $\langle Q \rangle$ は次のように定義される。

$$\langle Q \rangle = \frac{\text{Tr} \left[Q \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right) \right]}{\text{Tr} \left[\exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right) \right]} \quad (57)$$

式 (56) と (57) を使って、式 (55) を書き直す。

$$W_{\uparrow} = \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta H_-(t) \delta H_+(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \quad (58)$$

以上で、核スピンの量子数が m の状態から $m+1$ の状態への遷移確率が求まった。

核スピンの量子数が $m+1$ の状態から m の状態への遷移確率 W_{\downarrow} も同様にして、次のようになる。

$$W_{\downarrow} = \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta H_+(t) \delta H_-(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \quad (59)$$

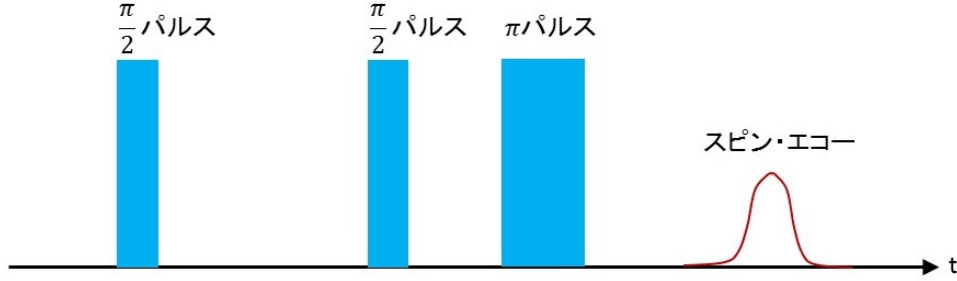
ここで、スピナー格子緩和率 $1/T_1$ を次のように定義する。

$$\frac{1}{T_1} \equiv \frac{W_{\uparrow} + W_{\downarrow}}{I(I+1) - m(m+1)} \quad (60)$$

式 (60) に式 (58) と (59) を代入する。

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta H_{-}(t) \delta H_{+}(0) + \delta H_{+}(t) \delta H_{-}(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \quad (61)$$

2.3.2 緩和曲線

図 54: T_1 測定のパルス系列

この節では文献 [135–137] を参考にしている。図 54 のように、第一パルスで核磁化を xy 平面に倒した直後の状態 (90 度条件) から、 t 秒後のスピン・エコーの強度を観測し、緩和曲線からスピン-格子緩和時間 T_1 を本研究では求めた。これは、スピン・エコーの強度が、磁場の印加方向の核磁化 M_z に比例することを利用した方法である。以下では、使用した緩和曲線について述べる。

ここでは電子スピンの揺らぎによる緩和機構を考え、 $I = \frac{5}{2}$ の 90 度条件における緩和曲線を導出する。磁化が時間の関数としてどのような振る舞いをするのかを調べる。

準位 $|m\rangle$ における占有数を N_m とする。まずはレート方程式を建てるために各準位の遷移確率を求める。Fermi の黄金則よりある定数 W を使って、 $|m\rangle$ から $|m'\rangle$ の遷移確率 $W_{m \rightarrow m'}$ を求める。

$$\begin{cases} W_{+\frac{5}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}} = W_{+\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{5}{2}} = 5W \\ W_{+\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}} = W_{+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}} = 8W \\ W_{+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} = W_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}} = 9W \\ W_{-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}} = W_{-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} = 8W \\ W_{-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}} = W_{-\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}} = 5W \end{cases} \quad (62)$$

続いて各準位のレート方程式を建てる。

$$\frac{dN_{+\frac{5}{2}}}{dt} = 5W \left(N_{+\frac{3}{2}} - N_{+\frac{5}{2}} \right) \quad (63)$$

$$\frac{dN_{+\frac{3}{2}}}{dt} = 5W \left(N_{+\frac{5}{2}} - N_{+\frac{3}{2}} \right) + 8W \left(N_{+\frac{1}{2}} - N_{+\frac{3}{2}} \right) \quad (64)$$

$$\frac{dN_{+\frac{1}{2}}}{dt} = 8W \left(N_{+\frac{3}{2}} - N_{+\frac{1}{2}} \right) + 9W \left(N_{-\frac{1}{2}} - N_{+\frac{1}{2}} \right) \quad (65)$$

$$\frac{dN_{-\frac{1}{2}}}{dt} = 9W \left(N_{+\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}} \right) + 8W \left(N_{-\frac{3}{2}} - N_{-\frac{1}{2}} \right) \quad (66)$$

$$\frac{dN_{-\frac{3}{2}}}{dt} = 8W \left(N_{-\frac{1}{2}} - N_{-\frac{3}{2}} \right) + 5W \left(N_{-\frac{5}{2}} - N_{-\frac{3}{2}} \right) \quad (67)$$

$$\frac{dN_{-\frac{5}{2}}}{dt} = 5W \left(N_{-\frac{3}{2}} - N_{-\frac{5}{2}} \right) \quad (68)$$

ここで、近接した準位の差を次のように定義する。

$$b_m = N_m - N_{m-1} \quad (69)$$

磁場の印加方向の磁化 M_z と緩和時間 T_1 は、 $M_z(t) = \gamma \hbar b_m(t)$ と $\frac{1}{T_1} = 2W$ で記述することができるため、緩和曲線は $b_m(t)$ に比例する。以下では緩和曲線を $b_m(t)$ と思って議論する。

式 (63) から式 (68) を使って $b_m(t)$ の微分方程式を建てる。

$$\frac{db_{+\frac{5}{2}}}{dt} = -10Wb_{+\frac{5}{2}} + 8Wb_{+\frac{3}{2}} \quad (70)$$

$$\frac{db_{+\frac{3}{2}}}{dt} = 5Wb_{+\frac{5}{2}} - 16Wb_{+\frac{3}{2}} + 9Wb_{+\frac{1}{2}} \quad (71)$$

$$\frac{db_{+\frac{1}{2}}}{dt} = 8Wb_{+\frac{3}{2}} - 18Wb_{+\frac{1}{2}} + 8Wb_{-\frac{1}{2}} \quad (72)$$

$$\frac{db_{-\frac{1}{2}}}{dt} = 9Wb_{+\frac{1}{2}} - 16Wb_{-\frac{1}{2}} + 5Wb_{-\frac{3}{2}} \quad (73)$$

$$\frac{db_{-\frac{3}{2}}}{dt} = 9Wb_{+\frac{1}{2}} - 16Wb_{-\frac{1}{2}} + 5Wb_{-\frac{3}{2}} \quad (74)$$

この連立微分方程式を解くと次式となる。

$$\begin{pmatrix} b_{+\frac{5}{2}}(t) \\ b_{+\frac{3}{2}}(t) \\ b_{+\frac{1}{2}}(t) \\ b_{-\frac{1}{2}}(t) \\ b_{-\frac{3}{2}}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & -\frac{5}{4} & -\frac{5}{2} \\ 1 & 0 & -\frac{2}{3} & 0 & \frac{10}{3} \\ 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & \frac{5}{4} & -\frac{5}{2} \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{+\frac{5}{2}} e^{-2Wt} \\ c_{+\frac{3}{2}} e^{-6Wt} \\ c_{+\frac{1}{2}} e^{-12Wt} \\ c_{-\frac{1}{2}} e^{-20Wt} \\ c_{-\frac{3}{2}} e^{-30Wt} \end{pmatrix} \quad (75)$$

ここで、 c_m は任意の定数である。 $t = 0$ を代入して、 c_m を求める。

$$\begin{pmatrix} c_{+\frac{5}{2}} \\ c_{+\frac{3}{2}} \\ c_{+\frac{1}{2}} \\ c_{-\frac{1}{2}} \\ c_{-\frac{3}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{7} & \frac{8}{35} & \frac{9}{35} & \frac{8}{35} & \frac{1}{7} \\ \frac{5}{14} & \frac{2}{7} & 0 & -\frac{2}{7} & -\frac{5}{14} \\ \frac{1}{3} & -\frac{2}{15} & -\frac{2}{5} & -\frac{2}{15} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{7} & -\frac{2}{7} & 0 & \frac{2}{7} & -\frac{1}{7} \\ \frac{1}{42} & -\frac{2}{21} & \frac{1}{7} & -\frac{2}{21} & \frac{1}{42} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{+\frac{5}{2}}(0) \\ b_{+\frac{3}{2}}(0) \\ b_{+\frac{1}{2}}(0) \\ b_{-\frac{1}{2}}(0) \\ b_{-\frac{3}{2}}(0) \end{pmatrix} \quad (76)$$

ここからは式 (75),(76) に条件を代入して、緩和曲線を見積もる。まずは、 $|+\frac{1}{2}\rangle$ と $|-\frac{1}{2}\rangle$ の共鳴条件における緩和曲線を求める。

熱平衡状態では、各準位の占有数の差は n_0 であるとする。そして 90 度条件における $|+\frac{1}{2}\rangle$ と $|-\frac{1}{2}\rangle$ の緩和曲線を求めることが目的なので、 $b_{+\frac{1}{2}}(0) = 0$ 、 $b_{+\frac{3}{2}}(0) = \frac{3}{2}n_0$ とする。

初期条件と終条件から、 $b_m \rightarrow b_m - n_0$ とおする同次方程式の形に一旦書き直す。このとき、 $t = 0$ の条件は次のようになる。

$$\begin{cases} b_{+\frac{5}{2}}(0) = 0 \\ b_{+\frac{3}{2}}(0) = \frac{1}{2}n_0 \\ b_{+\frac{1}{2}}(0) = -n_0 \\ b_{-\frac{1}{2}}(0) = \frac{1}{2}n_0 \\ b_{-\frac{3}{2}}(0) = 0 \end{cases} \quad (77)$$

式 (76) に式 (77) を代入して c_m を求める。

$$\begin{pmatrix} c_{+\frac{5}{2}} \\ c_{+\frac{3}{2}} \\ c_{+\frac{1}{2}} \\ c_{-\frac{1}{2}} \\ c_{-\frac{3}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{35} \\ 0 \\ \frac{8}{45} \\ 0 \\ \frac{50}{63} \end{pmatrix} \quad (78)$$

これで特殊解と言うべき解が求まった。一般解を求めるために n_0 を加えて $b_{+\frac{1}{2}}(t)$ を求めることで、 $|+\frac{1}{2}\rangle$ と $|-\frac{1}{2}\rangle$ の緩和曲線を得る。

$$b_{+\frac{1}{2}}(t) = n_0 + n_0 \left(-\frac{1}{35}e^{-2Wt} - \frac{8}{45}e^{-12Wt} - \frac{50}{63}e^{-30Wt} \right) \quad (79)$$

他の準位の緩和曲線も同様にして求めることができる。 $|+\frac{1}{2}\rangle$ と $|+\frac{3}{2}\rangle$ の間の緩和曲線 $b_{+\frac{3}{2}}(t)$ 、 $b_{-\frac{1}{2}}(t)$ と $|+\frac{3}{2}\rangle$ と $|+\frac{5}{2}\rangle$ の間の緩和曲線 $b_{+\frac{5}{2}}(t)$ 、 $b_{-\frac{3}{2}}(t)$ はそれぞれ次のようになる。

$$b_{+\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}}(t) = n_0 - n_0 \left(\frac{1}{35}e^{-2Wt} + \frac{3}{56}e^{-6Wt} + \frac{1}{40}e^{-12Wt} + \frac{25}{56}e^{-20Wt} + \frac{25}{56}e^{-30Wt} \right) \quad (80)$$

$$b_{+\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}}(t) = n_0 - n_0 \left(\frac{1}{35}e^{-2Wt} + \frac{3}{14}e^{-6Wt} + \frac{2}{5}e^{-12Wt} + \frac{2}{7}e^{-20Wt} + \frac{1}{14}e^{-30Wt} \right) \quad (81)$$

2.4 実験装置

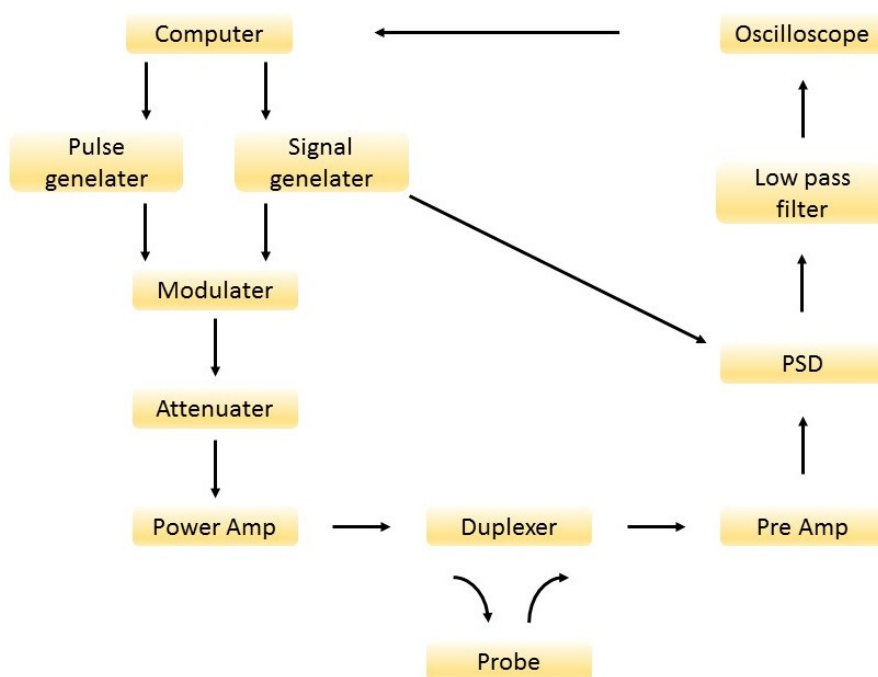


図 55: NMR 装置のブロックダイアグラム

NMR 装置のブロックダイアグラムを図 55 に示す。まず、Computer を使ってパルス系列を指定し、Pulse generator にその系列を命令する。Signal generator では高周波の交流信号を生成することができ、Modulator 内で Pulse generator と Signal generator のそれぞれの信号を合成することで、高周波の Pulse 信号を生成する。次に、Attenuator で Pulse 信号の大きさを調節して Power Amp で増幅する。増幅された Pulse 信号は、Duplexer によって Probe へ通される。そして、Probe 内で発生した NMR 信号は Duplexer によって Pre Amp へ通される。Duplexer のこのような働きは、クロスダイオードの性質のために可能となる。Pre Amp によって増幅された NMR 信号は PSD(Phase Sensitive Detector) 内で Signal generator からの参照信号と混合され、両者の差を持つ信号に変換される。これを位相敏感検波という。この際、参照信号は互いに 90 度位相が異なる 2 つの信号が生成される。これらの信号は Low pass filter に通されてノイズを除去し、Oscilloscope に取り込まれる。最後に、Oscilloscope 内のデータは Computer に転送され、Computer で解析を行う。

3 目的と方法

本研究の目的は、四極子間相互作用の一般的な理解と多重極限環境下で微視的に四極子を検出する手法の開発である。以下に本研究で行った NMR 及び磁化測定の実験環境について簡単に記述する。

NMR

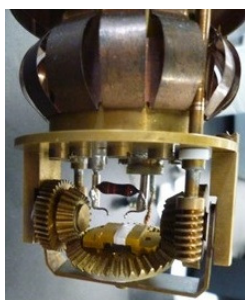


図 56: 0.1 deg. の角度分解能を持つ 2 軸回転セル。

NMR スペクトルは、前述のスピン・エコー法で測定し、周波数を固定して等間隔に足し合わせることで全体の NMR スペクトルを得た。磁場印加方向は、0.1 deg. の角度分解能を持つ 2 軸のゴニオメータ (図 56) を使って制御した。さらに、最大で 110 本の共鳴線の帰属を全て行い、0.1 deg. の精度で磁場印加方向を決定した。例として、図 57 に後述の $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場の 3β サイトの共鳴線の磁場角度依存性を示す。 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ の周辺を測定した。図 57 の赤い四角で囲った共鳴線が注目する 3β サイトの間遷移である。0.1 deg. で共鳴線が分裂又は変形しているのが分かる。

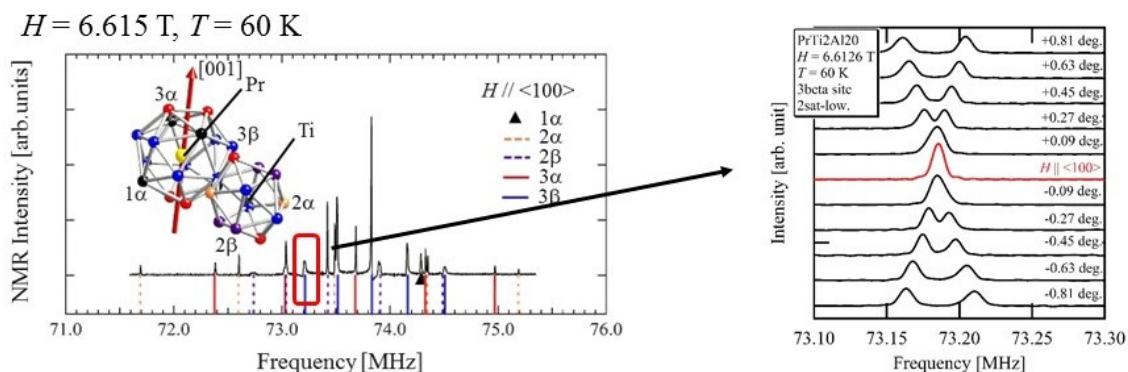


図 57: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場の 3 β サイトの共鳴線の磁場角度依存性。赤で囲った共鳴線の磁場角度依存性が右図である。

磁化測定

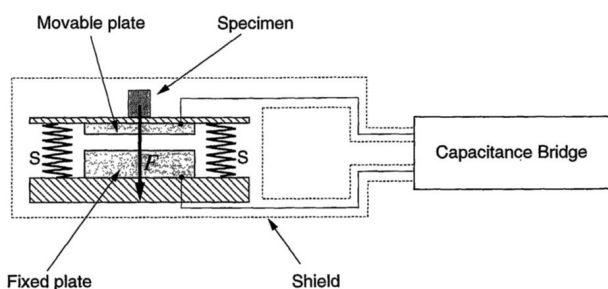


図 58: 装置の原理 [138]。試料が感じる磁気力 \vec{F} によって可動プレートは移動し、電気容量が変化する。磁気力はバネによる抵抗と釣り合っている。

磁化測定について記述する。2 K 以上は、東京大学物性研究所の上床研究室、中辻研究室、廣井研究室、そして新物質科学部門が所有している Quantum Design 社の MPMS で測定した。MPMS は SQUID 素子を用いた磁化測定装置である。今回は、その測定原理の詳細は省略する。3 K 以下は東京大学物性研究所の榊原研究室で、キャパシタンス式ファラデー法を用いて測定した。その測定原理の詳細は文献 [138, 139] に記されているので、ここでは簡単に記す。

磁化した試料が磁場中に存在するときのポテンシャルエネルギーは次式である。

$$U = -\vec{M} \cdot \vec{H} \quad (82)$$

このとき、磁場勾配 G が存在する中で一様に磁化した試料が感じる力は式 (82) の勾配から次のように求められる。

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{M} (\nabla \cdot \vec{H}) \\ &\equiv \vec{M} G\end{aligned}\tag{83}$$

さて、図 58 のように、磁場勾配による力 \vec{F} とバネによる抵抗が釣り合っている装置について考える。このとき、 δx だけプレートが移動したとすると、フックの法則により次式が成り立つ。

$$MG = k\delta x\tag{84}$$

また、今回使用した装置は図 58 のように、試料が感じる磁気力 \vec{F} によって可動プレートは移動し、電気容量が変化する。変化前の電気容量を C_0 、変化後の電気容量を C_1 とすると、

$$|C_1 - C_0| = \frac{\varepsilon S}{\delta x}\tag{85}$$

式 (84) と (85) で δx を消去することで、次式を得る。

$$M = \frac{k\varepsilon S}{G} \left| \frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_1} \right|\tag{86}$$

$k\varepsilon S$ はセルの特性であり、MPMS の結果との比較により求めることができる。 G は設定する値で、本測定は 5 T/m である。すなわち、磁場勾配が存在する空間と存在しない空間の電気容量の比較を行うことで磁化の値を知ることができる。実際に使用したセッティングを図 59 に示す。

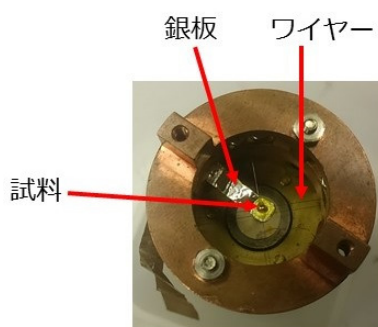


図 59: 実際に使用したキャパシタンス式ファラデー法のセル。

4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

4.1 無秩序相

4.1.1 磁化の温度依存性

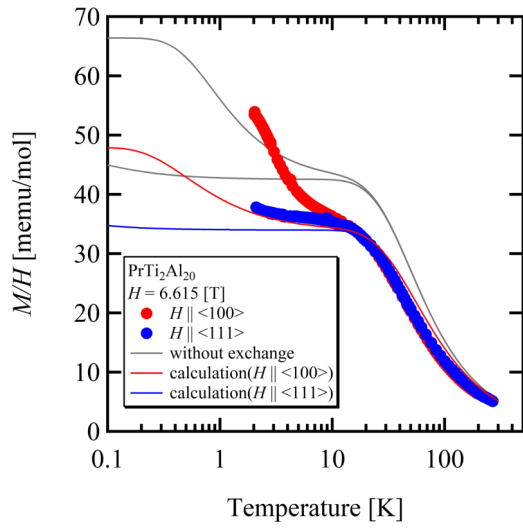


図 60: 6.615 T 中の磁化率の温度依存性。赤と青色のそれぞれのマーカーは磁場を<100>と<111>に印加した時の実験結果である。各線は計算結果 (詳細は本文に記載) である。

図 60 は<100>方向 (赤) と<111>方向 (青) に 6.615 T の磁場を印加したときの磁化率の温度依存性を表している。実線は計算結果である。試料は 1.396mg の重さのものを使った。

高温領域では<100>方向と<111>方向の両方で、降温に伴って磁化率が同様に上昇する傾向にある。<100>方向は 10 K 近くで一定となるが、5 K 付近で再び磁化率が上昇し、<111>方向よりも大きな磁化率を持つ。この磁場に対して異方的な上昇は、後の節で示す Knight シフトも同様に存在することから不純物効果ではない。この異方性の起源を明らかにするために、結晶場ハミルトニアン

\mathcal{H}_{CEF} と Zeeman 相互作用 \mathcal{H}_{Zeeman} と分子

場近似した磁気双極子の交換相互作用 \mathcal{H}_{dip} の和 \mathcal{H} を数値対角化して、磁化率の温度依存性の再現を試みた。下にその式を詳しく記述する。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_{Zeeman} + \mathcal{H}_{dip} \quad (87)$$

$$\mathcal{H}_{CEF} = W \left[x \frac{\hat{O}_{40} + 5\hat{O}_{44}}{F_4} + (1 - |x|) \frac{\hat{O}_{60} - 21\hat{O}_{64}}{F_6} \right] \quad (88)$$

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H} \quad (89)$$

$$\mathcal{H}_{dip} = -\lambda_d \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J} \quad (90)$$

ここで、 $F_4 = 60$ 、 $F_6 = 1260$ である。 W と x は中性子非弾性散乱の吸収スペクトルより 4.2 K から 50 K までの範囲でそれぞれ 1.53 K、0.25 となっている [32]。 g_J は Lande の g 因子で、 $J = 4$ の系ではその値は $\frac{4}{5}$ である。 λ_d は Weiss 温度 $\Theta_w = -40$ K と有効磁気モーメント $\mu_{eff} = 3.43\mu_B$ と系の粒子数 N (ここでは (アボガドロ数) を使ってキュリーワイス則から求めることができ [31]、その値は $\lambda_d = \frac{3\Theta_w}{N\mu_{eff}} = -1.826$ K である。 $\langle \vec{J} \rangle$ は \vec{J} の熱平均値である。温度依存性を計算するとき、これらのハミルトニアンとの和である全ハミルトニアンを $J = 4$ で数値対角化し、この系の統計的性質はカノニカル統計に従うと仮定した。このとき、 $\langle \vec{J} \rangle$ と \vec{J} は次の関係式が成り立つ。

$$\langle \vec{J} \rangle = \frac{\sum_i \langle i | \vec{J} | i \rangle \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (91)$$

分子場近似を行う際、式 (90) に代入した $\langle \vec{J} \rangle$ と式 (91) で一致する値がセルフコンシステントな解である。セルフコンシステントな解の $\langle \vec{J} \rangle$ を使って、本実験で検出した磁化 M は次のように書くことができる。

$$M = g_J \mu_B N \frac{\langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{H}_{ex}}{|\vec{H}_{ex}|} \quad (92)$$

こうして得られた数値解が図 60 のそれぞれの線である。灰色の実線は、分子場近似を取り入れていない場合で、赤色の実線は磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加した場合で、青色の実線は磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した場合である。分子場近似を取り入れていない場合、定量的には実験結果と計算結果は異なるが、おおまかな振る舞いは再現できた。このときのエネルギー準位を図 61 に示す。磁場を印加していないとき、結晶場基底状態は非磁性二重項の Γ_3 で、第一励起状態は三重項の Γ_4 で基底状態とは 65 K だけ離れている。基底状態が非磁性にも関わらずに高温では降温に伴って磁化が大きくなるのは、常磁性である励起状態の影響である。磁場を印加しているとき、基底状態の右に示した数字は、磁場の印加方向における各準位の磁化の期待値である。6.615 T の磁場を $[001]$ 方向に印加したとき、基底状態の非磁性二重項は励起状態と Zeeman 相互作用により混成し、1.31 K だけ分裂する。この時、下の準位の磁場の印加方向における期待値は $0.786\mu_B$ で上の準位は $0.209\mu_B$ となった。また、6.615 T の磁場を $[111]$ 方向に印加したとき、結晶場基底状態は 0.14 K

だけ分裂し、下の準位の磁場の印加方向における期待値は $0.521\mu_B$ で上の準位は $0.520\mu_B$ となった。この分裂幅と磁化の期待値が異方性をもつために、磁化率は磁場方向に対して異方性を持つ。

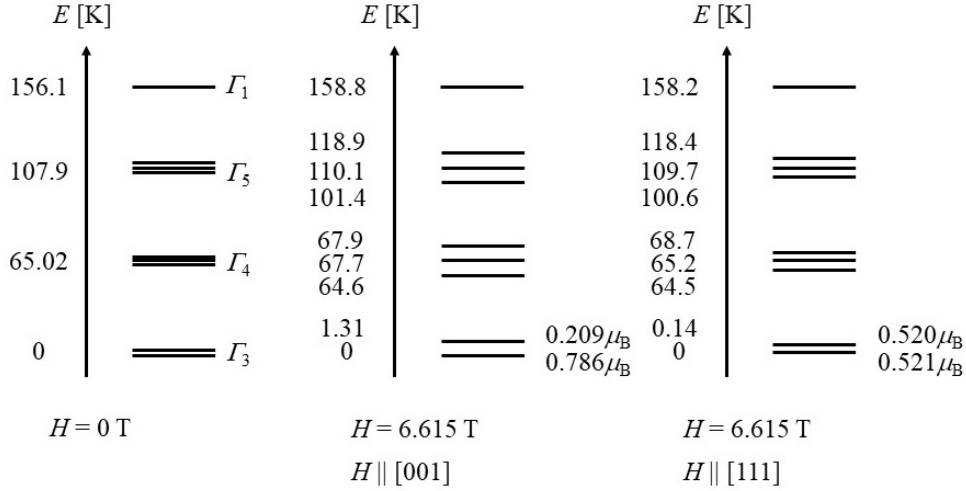


図 61: 4f 電子のエネルギー準位。左図は零磁場、中心と右図は 6.615 T の磁場を [001] 方向と [111] 方向に印加した場合を示す。

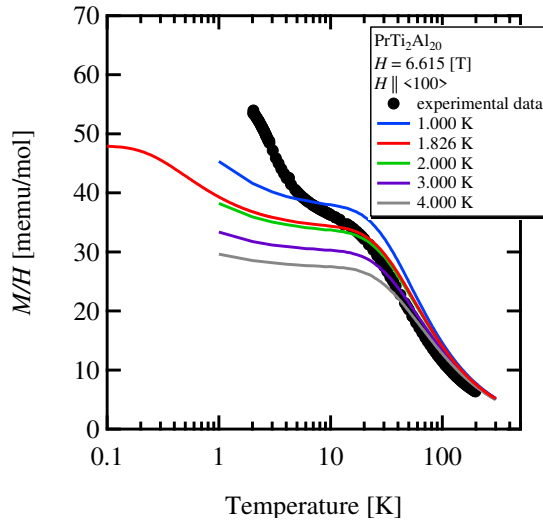


図 62: 6.615 T 中の $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する磁化率の温度依存性。黒丸は実験値である。色線は、式 (90) の λ_d の値を 1.000 – 4.000 K まで代入して計算した結果である。

さらに、分子場近似を取り入れた場合、10 K 以上で実験結果とは若干異なっているが、定量的にほぼ振る舞いを再現した。従って、双極子間の交換相互作用は無視できないことが分かる。図 62 に式 (90) の λ_d の値を 1.000 – 4.000 K まで代入して計算した結果を示す。 λ_d の値を変えても実験結果とのズレは改善しない。分子場近似を取り入れた場合のズレは近藤効果の寄与が考えられる (計算は完全な局在を仮定している)。10 K 以下では特に $\langle 100 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合に実験結果は計算結果より大きな値を持つ振る舞いを示した。この振る舞いの原因の一つは、後に議論する四極子の効果によるものである。

4.1.2 NMR スペクトルと共鳴線の帰属

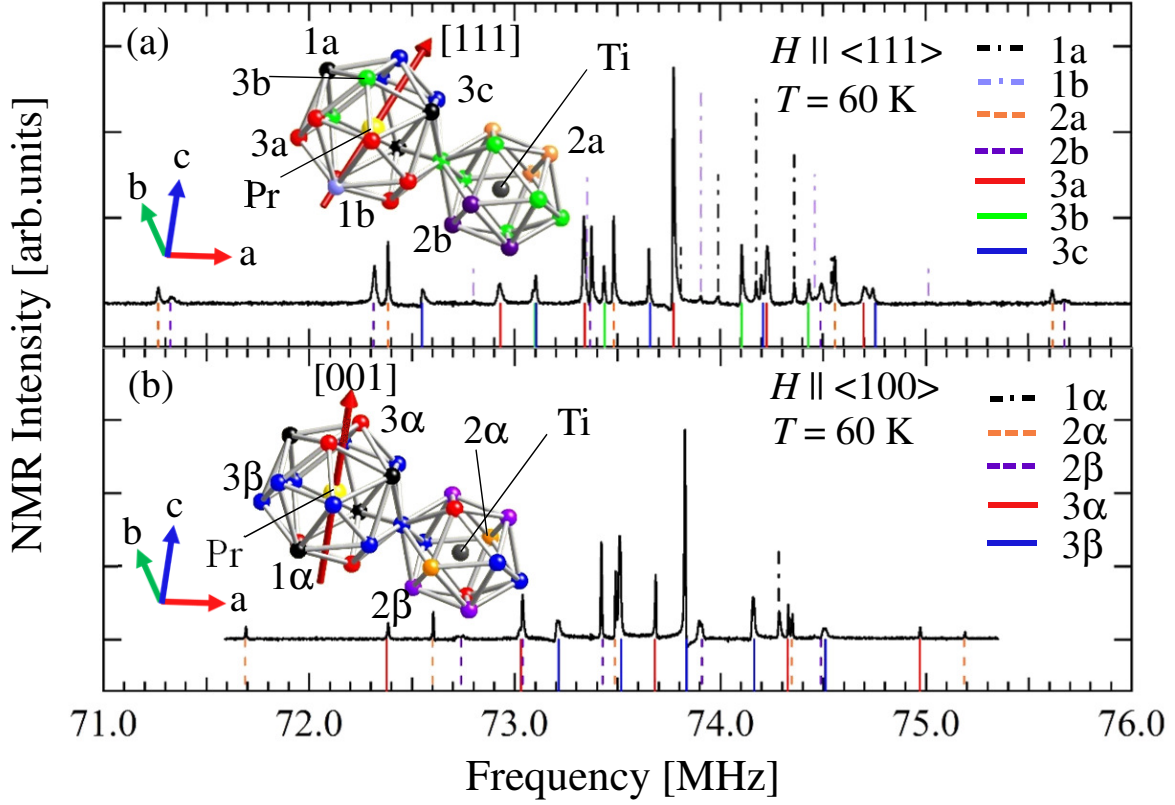


図 63: 60 K における $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の ^{27}Al -NMR スペクトル [140]。6.615 T の磁場を (a) $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ 、(b) $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ 方向に印加した。実線及び点線は、本文中の式を使ってフィッティングした計算結果である。また、挿入図として、磁場中で非等価なサイトに分裂した Al(1), Al(2), Al(3) サイトを載せた。

NMR の章で記したように、NMR の共鳴周波数は次式のハミルトニアン固有値の差で求められる。

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H} + \frac{1}{6} h \nu_Q \{ (3I_z^2 - I^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2) \} \quad (93)$$

一般に ^{27}Al の場合、 $\gamma = 11.0940693$ [MHz/T]、 $Q = 0.149 \times 10^{-21}$ [cm²] である。内部磁場に対して外部磁場が十分に大きい場合、原子核に発生する有効磁場 \vec{H} は、外部磁場 \vec{H}_{ex} 、Knight シフト K と次の関係が成り立つ。

$$\vec{H} = (1 + K) \vec{H}_{ex} \quad (94)$$

図 63 に 60 K における ^{27}Al -NMR スペクトルを示す。6.615 T の磁場を (a) $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ 、(b) $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ 方向に印加した。観測された共鳴線の線幅は十分狭いため、大変良質な単結晶である。 ^{27}Al は $I = \frac{5}{2}$ であるので、NMR スペクトルは核四重極相互作用のために各サイトに対してそれぞれ 5 本に分裂する。さらに、結晶学的には等価なサイトも磁場中では立方対称性が破れ、それぞれ非等価なサイトに分裂する。我々は図 63 で観測された全ての共鳴線に対して、式 (93) を対角化してフィッティングし、 K , ν_Q , η , そして電場勾配テンソルの主軸方向を下記のように決定した。この操作によって、図 63 のように、観測された共鳴線の帰属を完全に決定した。

Al(1) サイト

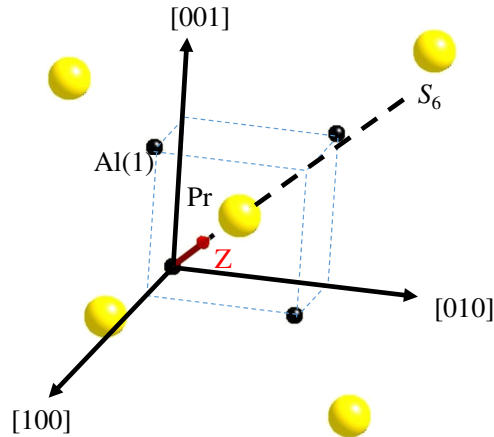


図 64: Al(1) サイトに注目した結晶構造の一部。点線で記したように、Al(1) サイトは $\langle 111 \rangle$ 方向の 6 回回反軸上に存在する。また、電場勾配テンソルの最大主軸 (Z) を赤矢印で記した。

図 64 に点群 $\bar{3}m$ の Al(1) サイトに注目した結晶構造の一部を示す。 $\bar{3}$ は 6 回回反操作と等価であるので、3 回回転対称性も持つ。従って、 $\langle 111 \rangle$ 方向に 3 回回転対称性を Al(1) サイトは持つ。このとき、電場勾配テンソルは軸対称 ($\eta = 0$) で、最大主軸 (Z 方向) は $\langle 111 \rangle$ 方向となる。

立方晶の場合、 $\langle 111 \rangle$ 方向は 4 方向ある。このとき、4 つの Al(1) サイトの内 1 つは外部磁場と Z 方向が並行であるが、残り 3 つは並行ではない。従って、図 65a のように Al(1) サイトは 1:3 の強度比で 2 つに分裂する。それぞれを 1a, 1b と呼ぶ。図 63 で示したように、確かに 10 本の Al(1) サイトが確認された。

磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加すると、全ての $\langle 111 \rangle$ 方向と磁場とのなす角度は 54.7 deg である。従って、全ての Al(1) サイトは等価になり、このときのサイトの名前を図 65b のように 1 α とよぶ。さらに、核四重極相互作用の一次摂動の寄与が消える条件 (マジック・アングルと呼ばれる) なので、核四重極相互作用による NMR スペクトルの分裂は消失する。これも、図 63 で示したように、確かに 1 本だけの Al(1) サイトが確認された。

式 (93) のハミルトニアンを対角化して、実験で得られた共鳴周波数に対してフィットすること

で、4つのパラメータを決定した。それぞれ、 $\nu_Q = 0.55 \pm 0.02$ [MHz], $K(1a) = 1.073 \pm 0.005$ [%], $K(1b) = 0.707 \pm 0.003$ %, $K(1\alpha) = 1.221 \pm 0.011$ [%] である。

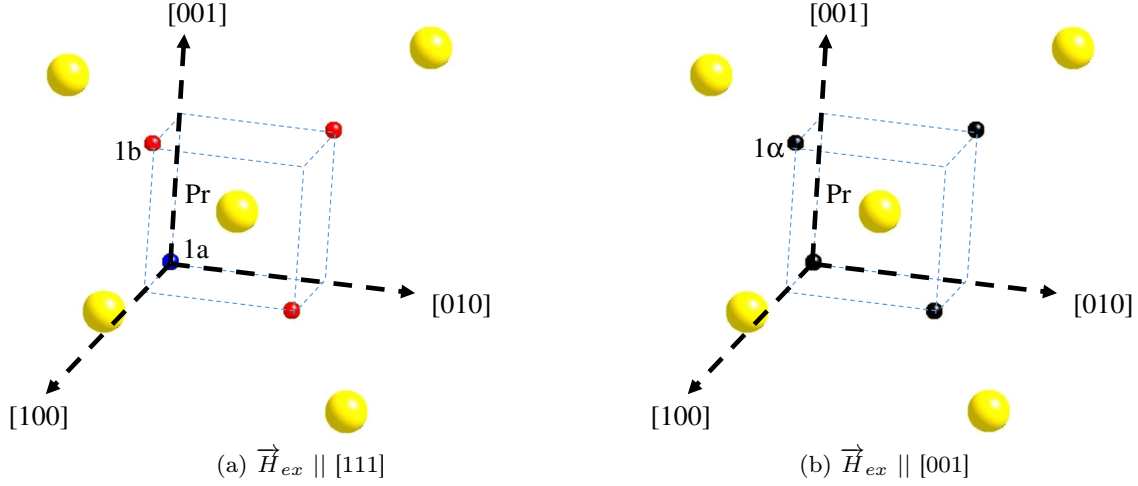


図 65: (a) $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ 、(b) $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ 方向に磁場を印加した場合の Al(1) サイト。[111] 方向に磁場を印加した場合、1a, 1b の 2 サイトに分裂する。[001] 方向に磁場を印加した場合、Al(1) サイトは全て等価である。

Al(2) サイト

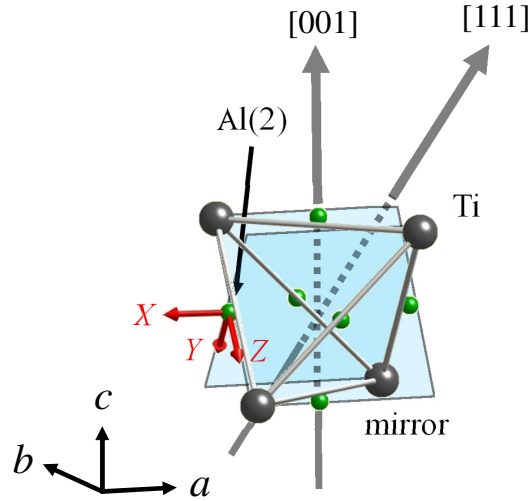


図 66: Al(2) サイトに注目した結晶構造の一部分。半透明面は黒矢印で示した Al(2) サイト上に存在する 2 枚の鏡面である。また、電場勾配テンソルの主軸 (X, Y, Z) を赤矢印で記した。Z(X) は最大 (最小) 主軸である。

図 66 に点群 $2mm$ の Al(2) サイトに注目した結晶構造の一部を示す。黒矢印で示した Al(2) サ

イトは $(0\bar{1}1)$, (011) 面を持つ 2 枚の鏡面上に存在する。従って、2 本の主軸は鏡面に対して垂直であるので、 $[0\bar{1}1]$, $[011]$ 方向である。このとき、3 つ目の主軸は $[100]$ 方向に決まる。局所対称性の議論だけでは、どの方向が最大・最小主軸であるのかを決定することはできない。

磁場を $[111]$ 方向に印加すると、図 67a のように 1:1 の強度比で 2 サイトに分裂する。それぞれを $2a$, $2b$ と呼ぶ。磁場を $[001]$ 方向に印加した場合も、2 サイトに分裂するが、強度比は 1:2 である。それぞれを 2α , 2β と呼ぶ。どちらの場合も NMR スペクトルは 10 本観測されている。

式 (93) のハミルトニアンを対角化して、実験で得られた共鳴周波数に対してフィットすることで、6 つのパラメータを決定した。それぞれ、 $\nu_Q = 2.07 \pm 0.01$ [MHz], $\eta = 0.155 \pm 0.001$, $K(2a) = 0.091 \pm 0.003$ [%], $K(2b) = 0.038 \pm 0.005$ [%], $K(2\alpha) = 0.097 \pm 0.005$ [%], $K(2\beta) = 0.130 \pm 0.008$ [%] である。また、実験結果を再現するためには、図 66 のように、電場勾配テンソルの最大 (最小) 主軸方向である Z(X) 方向は $[011]$ ($[100]$) 方向である。

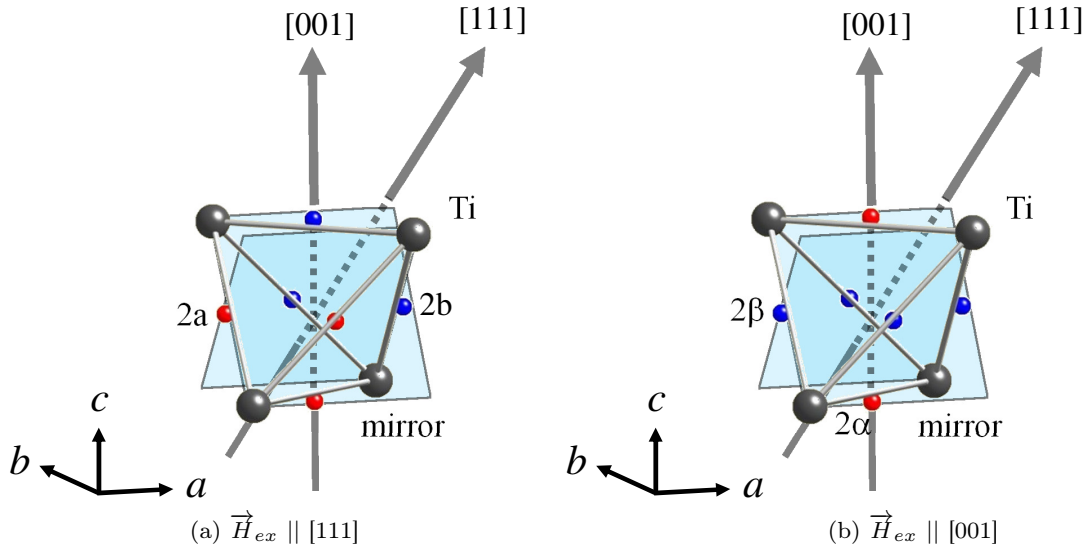


図 67: (a) $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ 、(b) $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ 方向に磁場を印加した場合の Al(2) サイト。[111] 方向に磁場を印加した場合、 $2a$, $2b$ の 2 サイトに分裂する。[001] 方向に磁場を印加した場合、Al(2) サイトは 2α , 2β の 2 サイトに分裂する。

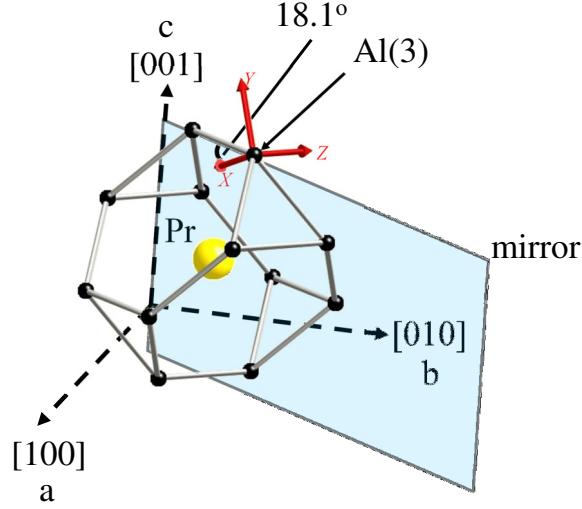
Al(3) サイト

図 68: Al(3) サイトに注目した結晶構造の一部分。半透明面は黒矢印で示した Al(3) サイト上に存在する鏡面である。また、電場勾配テンソルの主軸 (X, Y, Z) を赤矢印で記した。Z(X) は最大 (最小) 主軸である。

図 68 に点群 $..m$ の Al(3) サイトに注目した結晶構造の一部を示す。黒矢印で示した Al(3) サイトは $(1\bar{1}0)$ 面を持つ鏡面上に存在する。従って、電場勾配テンソルの主軸の 1 本は鏡面に垂直方向の $[1\bar{1}0]$ 方向に存在する。残りの 2 本は、鏡面上に存在する。この 1 本と $[110]$ 方向がなす角度を α とする。

磁場を $[111]$ 方向に印加すると、図 69a のように 2:1:1 の強度比で 3 サイトに分裂する。それぞれを $3a$, $3b$, $3c$ と呼ぶ。実験結果で、NMR スペクトルは 15 本の共鳴線を確認している。磁場を $[001]$ 方向に印加すると、図 69b のように 1:2 の強度比で 2 サイトに分裂する。それぞれを 3α , 3β と呼ぶ。こちらも実験結果の NMR スペクトルで 10 本の共鳴線を確認している。

式 (93) のハミルトニアンを対角化して、実験で得られた計 25 本の共鳴周波数に対してフィットすることで、8 つのパラメータを決定した。それぞれ、 $\nu_Q = 0.99 \pm 0.01$ [MHz], $\eta = 0.391 \pm 0.027$, $K(3a) = 0.558 \pm 0.001$ [%], $K(3b) = 0.519 \pm 0.005$ [%], $K(3c) = 0.357 \pm 0.012$ [%], $K(3\alpha) = 0.399 \pm 0.008$ [%], $K(3\beta) = 0.608 \pm 0.021$ [%], $\alpha = 18.1 \pm 1.8$ [deg.] である。実験結果を再現するためには、図 68 のように、電場勾配テンソルの最大主軸方向である Z 方向は $[1\bar{1}0]$ 方向で、最小主軸方向である X 方向は $[110]$ 方向から α [deg] だけ傾いた方向である。

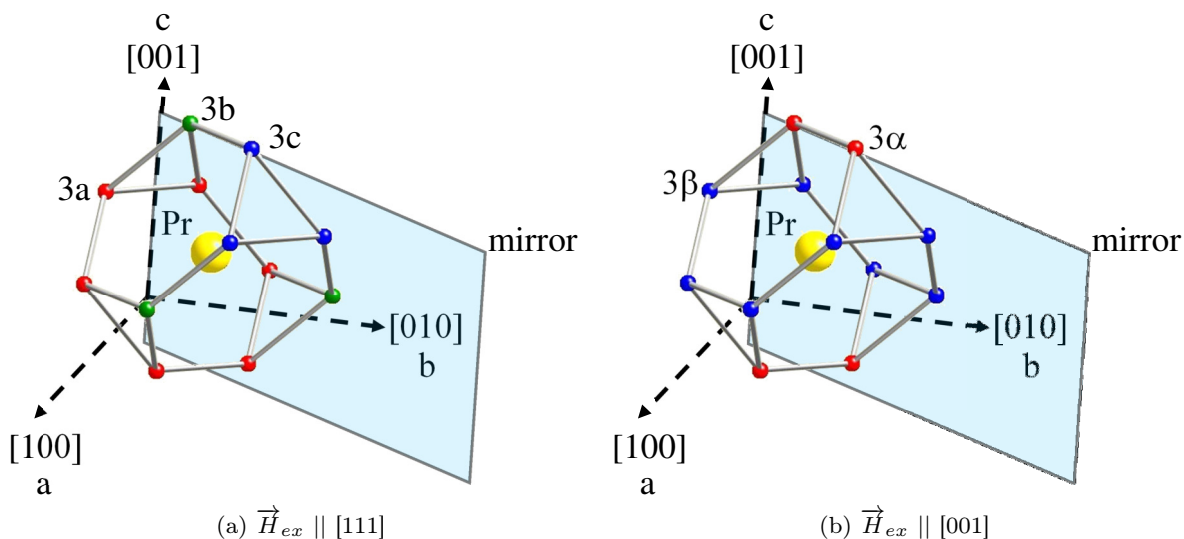


図 69: (a) $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ 、(b) $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ 方向に磁場を印加した場合の Al(3) サイト。[111] 方向に磁場を印加した場合、3a, 3b, 3c の 3 サイトに分裂する。[001] 方向に磁場を印加した場合、Al(3) サイトは 3α , 3β の 2 サイトに分裂する。

以上により得られた NMR パラメータを表 15 にまとめた。但し、 θ , ϕ は Z 方向, X 方向と磁場とのなす角度である。これらは、先行研究の徳永氏の結果とほぼ一致している [118]。我々はより多くのデータ数を元にしてパラメータを決定したので、より正確であると考えられる。

表 15: NMR スペクトル解析から得た NMR パラメータ

		θ [deg.]	ϕ [deg.]	ν_Q [MHz]	η	K [%]
Al(1)	1a	0.0	-	0.55 ± 0.01	0	1.073 ± 0.005
	1b	109.5	-			0.707 ± 0.003
	1α	54.7	-			1.221 ± 0.011
Al(2)	2a	90.0	54.7	2.07 ± 0.08	0.155 ± 0.094	0.091 ± 0.003
	2b	35.3	0.0			0.038 ± 0.005
	2α	90.0	0.0			0.097 ± 0.005
	2β	45.0	90.0			0.130 ± 0.008
Al(3)	3a	35.3	108.1 ± 1.8	0.99 ± 0.01	0.391 ± 0.027	0.558 ± 0.001
	3b	90.0	17.2 ± 1.8			0.519 ± 0.005
	3c	90.0	53.4 ± 1.8			0.357 ± 0.012
	3α	90.0	71.9 ± 1.8			0.399 ± 0.008
	3β	45.0	18.1 ± 1.8			0.608 ± 0.021

図 70 に 6.613 T の磁場中の 60 K における $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ の ^{27}Al -NMR スペクトルを示す。表 15 のパラメータを検証するために、各パラメータを式 (93) に代入して共鳴周波数を計算したところ、図 70 のように再現した。また、図 71 のように、Al(1) は 1:1 の強度比で 1p, 1q の 2 サイトに分裂する。Al(2) は 1:4:1 の強度比で 2p, 2q, 2r の 3 サイトに分裂する。Al(3) は 1:1:2:2 の強度比で 3p, 3q, 3r, 3s の 4 サイトに分裂する。 θ, ϕ は表 15 を使って、対称性から決定した。 K は実験結果をフィットすることで求めた。それぞれを表 16 にまとめた。

表 16: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する NMR パラメータ。

		θ [deg.]	ϕ [deg]	K [%]
Al(1)	1p	35.3	-	0.968 ± 0.005
	1q	90.0	-	1.429 ± 0.006
Al(2)	2p	90.0	90.0	0.141 ± 0.006
	2q	60.0	45.0	0.173 ± 0.020
	2r	0.0	90.0	0.061 ± 0.009
Al(3)	3p	90.0	198.1	0.507 ± 0.023
	3q	0.0	90.0	0.667 ± 0.008
	3r	120.0	46.0	0.425 ± 0.003
	3s	120.0	75.2	0.663 ± 0.003

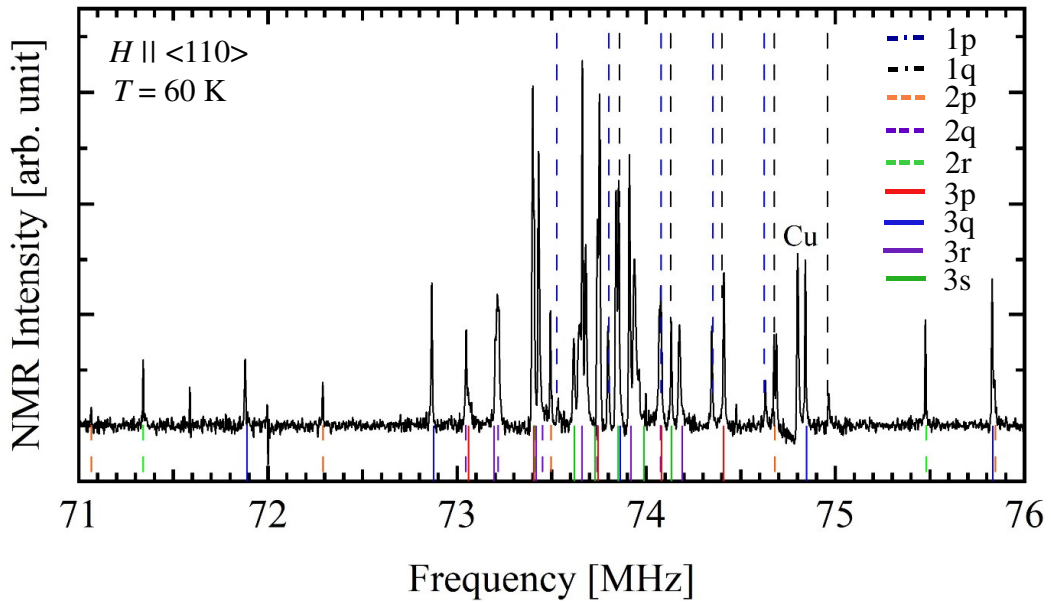


図 70: 60 K における $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の ^{27}Al -NMR スペクトル。6.615 T の磁場を $\langle 110 \rangle$ 方向に印加した。実線及び点線は、本文中の式を使ってフィッティングした計算結果である。

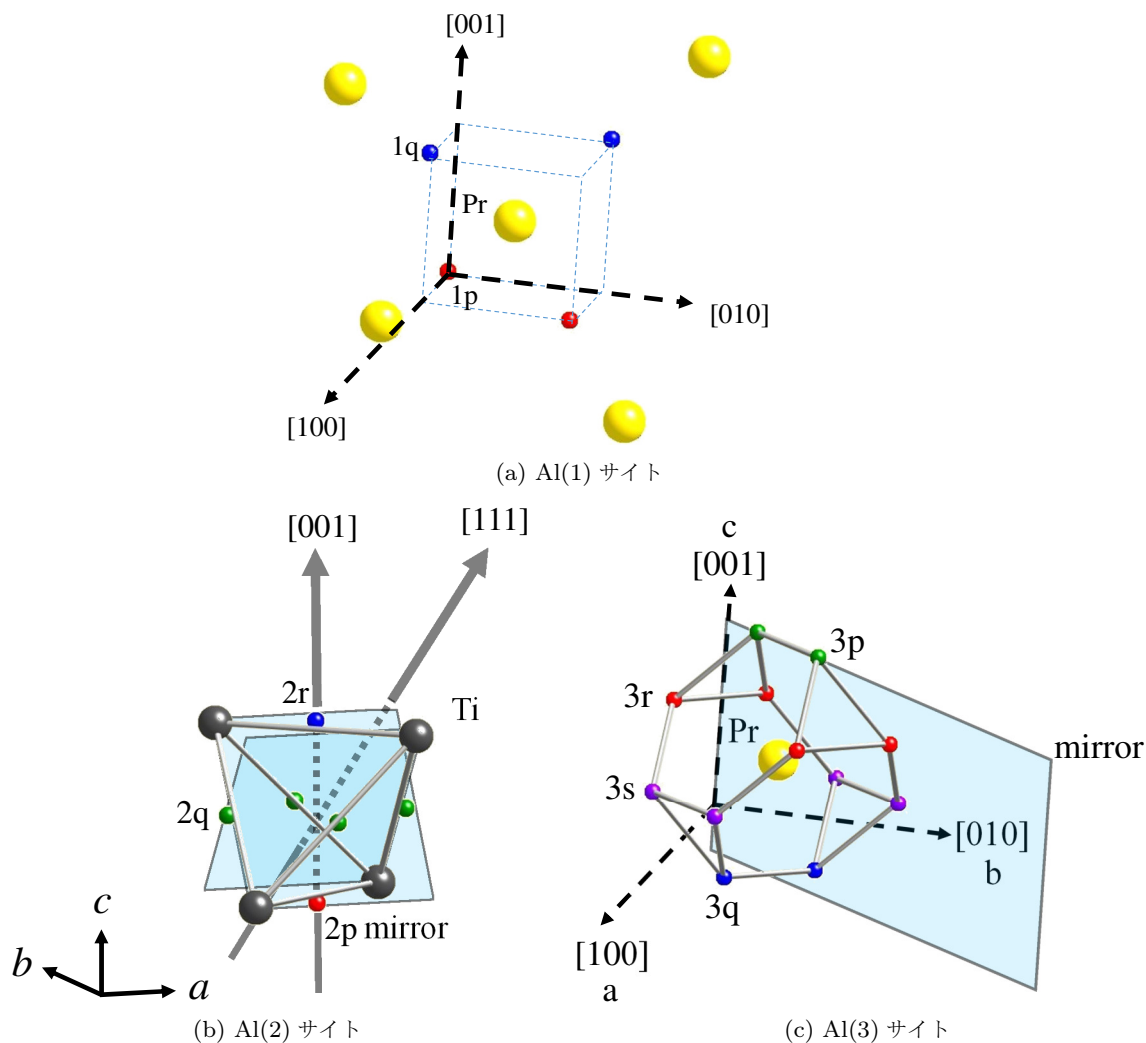


図 71: $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ 方向に磁場を印加した場合の (a)Al(1), (b)Al(2), (c)Al(3) サイト。[110] 方向に磁場を印加した場合、Al(1) は 1p, 1q の 2 サイトに分裂する。Al(2) は 2p, 2q, 2r の 3 サイトに分裂する。Al(3) は 3p, 3q, 3r, 3s の 4 サイトに分裂する。

4.1.3 Knight シフトの温度依存性

図 72 に $\langle 100 \rangle$ 方向に 6.615 T の磁場を印加した時の 1α サイトの Knight シフトの温度依存性を示す。6 – 100 K まで測定した。6 K 以下はスペクトルがブロード化したために十分なスペクトル強度を得ることができなかった。Al(1) は他のサイトのシフトに比べて最も大きな値である。これは、Pr サイトに最も近いサイトであるためである。

図 73 に $\langle 111 \rangle$ 方向に 6.615 T の磁場を印加した時の Al(3) サイトの Knight シフトの温度依存性を示す。赤三角が $3a$ サイト、緑四角が $3b$ サイト、青丸が $3c$ サイトのシフトの値である。2.5 – 300 K までのデータをここに示した。2.5 K 以下は、後述の秩序相の章で述べるが、スペクトルが分裂するために、後で詳しく議論する。300 K から温度を下げるに伴って、Knight シフトの値は増大し、10 K 以下では一定の値となる傾向がある。これは基底状態が Γ_3 二重項であることに由来する。各サイトの温度依存性は、300 K の高温で全てのサイトはほぼ同じ値を持つ。

図 74 に $\langle 100 \rangle$ 方向に 6.615 T の磁場を印加した時の Al(3) サイトの Knight シフトの温度依存性を示す。赤丸が 3α サイト、青三角が 3β サイトの値である。1.6 – 300 K までのデータをここに示した。300 K から温度を下げるに伴って、Knight シフトの値は増大し、10 K 程度で一定の値となり、5 K 程度で再び増大する傾向がある。これは磁化率の節で述べたのと同様に結晶場基底状態が非磁性二重項をサポートする結果である。各サイトの温度依存性は、300 K の高温で 3α サイトと 3β サイトはほぼ同じ値を持つ。また、 3β サイトの値の方が 3α サイトの値よりも大きな値を各温度で示す。

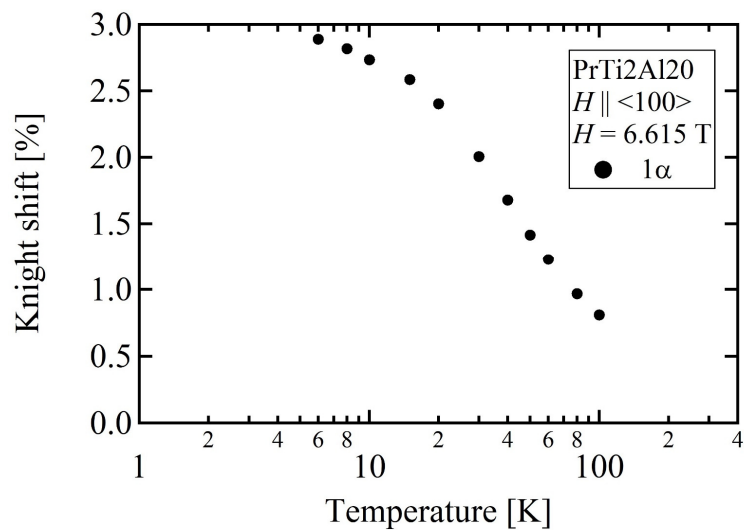


図 72: 6.615 T の磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加したときの、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}(\text{Al}(1))$ における Knight シフトの温度依存性。

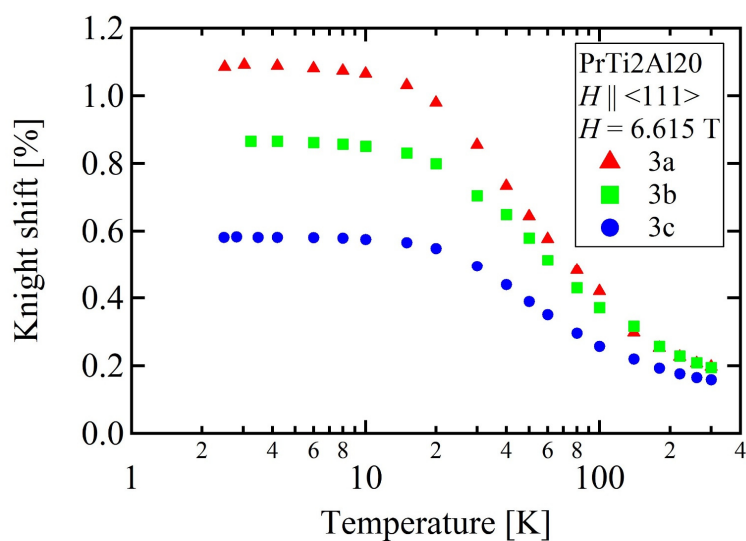


図 73: 6.615 T の磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加したときの、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における Knight シフトの温度依存性。赤三角、緑四角、青丸はそれぞれ 3a, 3b, 3c サイトの実験値である。

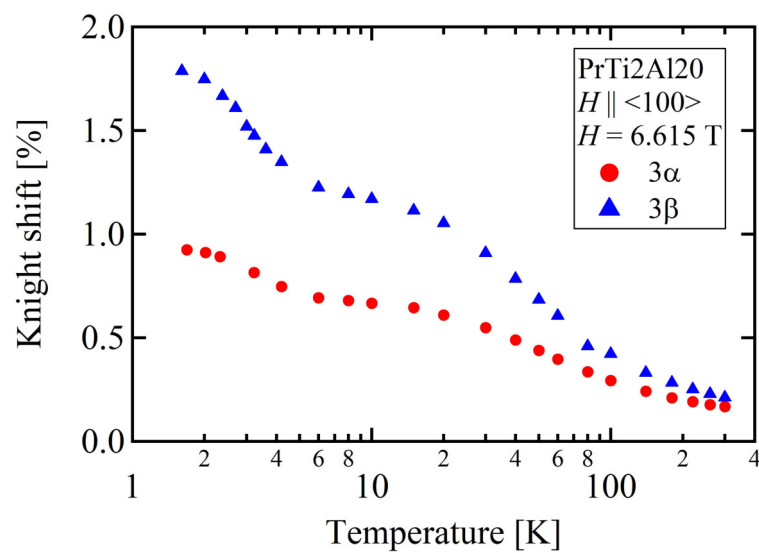


図 74: 6.615 T の磁場を<100>方向に印加したときの、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における Knight シフトの温度依存性。赤丸、青三角はそれぞれ 3α , 3β サイトの実験値である。

4.1.4 超微細結合定数

前章の NMR の章で、超微細結合定数 a_{hf} は次の関係式を持つことを述べた。

$$a_{hf} = \frac{K}{\chi} N \mu_B \quad (95)$$

Knight シフトの値を y 軸に、磁化率の値を軸にとった 6 K 以上の $K - \chi$ プロットを図 75 に示す [140]。全て、比例した関係性が見られる。この傾きから式 (95) を使って、超微細結合定数を求める。注意しなくてはならない点は、ここで求める超微細結合定数は反磁場、Lorentz 場の寄与も含まれていることである。これらの寄与を差し引く作業を反磁場補正と呼ぶことにし、次の節で詳しく述べる。

1α サイトの $K - \chi$ プロットの直線式を式 (96) に示す。 y は Knight シフトで x は磁化率 [emu/mol] を示している。

$$y = (0.081 \pm 0.002) x + (-0.15 \pm 0.05) \quad (96)$$

直線の傾きから、 i サイトにおける超微細結合定数 $A_{hf}^{1\alpha}$ [T/ μ_B] を求めた。

$$\begin{aligned} A_{hf}^{1\alpha} &= 0.081 \times 10^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \\ &= 0.452 \end{aligned} \quad (97)$$

3a サイトと 3b サイトと 3c サイトの $K - \chi$ プロットの直線式を式 (98)、(99)、(100) に示す。 y は Knight シフトで x は磁化率 [emu/mol] を示している。

$$y = (0.0300 \pm 0.0002) x + (0.077 \pm 0.005) \quad (98)$$

$$y = (0.0223 \pm 0.0003) x + (0.125 \pm 0.006) \quad (99)$$

$$y = (0.0145 \pm 0.0002) x + (0.106 \pm 0.004) \quad (100)$$

直線の傾きから、 i サイトにおける超微細結合定数 A_{hf}^i [T/ μ_B] を求めた。

$$\begin{aligned}
A_{hf}^{3a} &= 0.0300 \times 10^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \\
&= 0.167
\end{aligned} \tag{101}$$

$$\begin{aligned}
A_{hf}^{3b} &= 0.0223 \times 10^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \\
&= 0.124
\end{aligned} \tag{102}$$

$$\begin{aligned}
A_{hf}^{3c} &= 0.0145 \times 10^{-2} \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \\
&= 0.081
\end{aligned} \tag{103}$$

3 α サイトと 3 β サイトの $K - \chi$ プロットの直線式を式 (104) と式 (105) に示す。 y は Knight シフトで x は磁化率 [memu/mol] を示している。

$$y = (0.0158 \pm 0.0002) x + (0.116 \pm 0.004) \tag{104}$$

$$y = (0.0306 \pm 0.0003) x + (0.086 \pm 0.007) \tag{105}$$

同様に、直線の傾きから、 i サイトにおける超微細結合定数 A_{hf}^i [T/ μ_B] を求めた。

$$\begin{aligned}
A_{hf}^{3\alpha} &= 0.0158 \times 10^{-2} \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \\
&= 0.088
\end{aligned} \tag{106}$$

$$\begin{aligned}
A_{hf}^{3\beta} &= 0.0306 \times 10^{-2} \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.274 \times 10^{-21} \\
&= 0.170
\end{aligned} \tag{107}$$

反磁場補正の項を A_{ii} として、6.615 T における超微細結合定数を誤差も含めて表 17 にまとめた。ここで、次節で述べる反磁場補正も考慮した超微細結合定数を a_{hf}^i とする。我々の結果は先行研究 [140] が報告している 3a サイトの $a_{hf} = 0.170$ [T/ μ_B] と一致している。

表 17: $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ おける 1α サイトと $\text{Al}(3)$ サイトの超微細結合定数 [140]

	1α	$3a$	$3b$	$3c$	3α	3β
A_{hf}^i [T/ μ_B]	0.452 ± 0.002	0.167 ± 0.001	0.127 ± 0.002	0.081 ± 0.001	0.088 ± 0.001	0.170 ± 0.001
A_{ii}^i [T/ μ_B]	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-4.90×10^{-5}	-4.90×10^{-5}
a_{hf}^i [T/ μ_B]	0.455 ± 0.002	0.170 ± 0.001	0.130 ± 0.002	0.084 ± 0.001	0.088 ± 0.001	0.170 ± 0.001

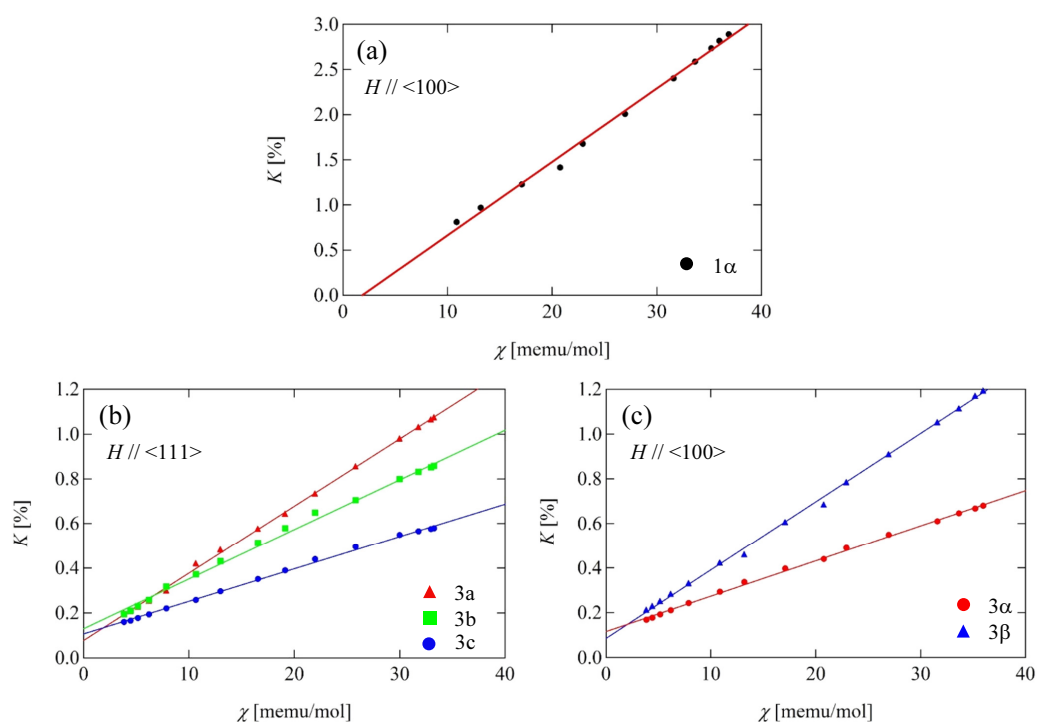


図 75: $K - \chi$ プロット [140]。(a) $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1α サイト、(b) $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する $3a$, $3b$, $3c$ サイト、(c) $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 3α , 3β サイトの値を示す。

4.1.5 反磁場補正

局所磁場 \vec{H}_{loc} は外部磁場 \vec{H}_{ex} と反磁場 \vec{H}_{dem} と Lorentz 場 \vec{H}_{Loz} と超微細場 \vec{H}_{hf} の和で与えられる。反磁場補正を行うこととは、実験で求めた超微細結合定数から反磁場とローレンツ場のテンソルを差し引くことである。

反磁場

この節は文献 [141] を参考にしている。

反磁場 \vec{H}_d の大きさは磁性体の形状と磁化 \vec{M} の大きさによって決まる。 \vec{H}_d は次のように書く。

$$\vec{H}_d = -\tilde{N}\vec{M} \quad (108)$$

この \tilde{N} を反磁場係数（無次元量）とよぶ。座標軸を適当に回転させてテンソルを対角化し、主軸方向を x 、 y 、 z 軸、その方向の反磁場係数をそれぞれ N_x 、 N_y 、 N_z とすると、式 (108) は次のように表せられる。

$$\begin{pmatrix} H_d^x \\ H_d^y \\ H_d^z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M^x \\ M^y \\ M^z \end{pmatrix} \quad (109)$$

一様に磁化されるのは回転楕円体に限られているので、反磁場係数 \tilde{N} は回転楕円体の場合にのみ正確に計算できる。一般の形状である場合には、その形状を楕円体の特殊な場合に近似したときの係数を用いる。

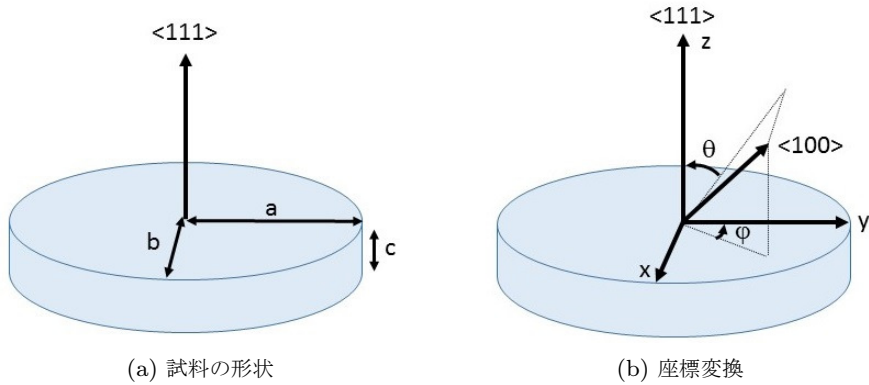


図 76: 反磁場を求めるためのモデル

今回使用した試料の形状は、 $2.05\text{ mm} \times 1.14\text{ mm} \times 73\text{ }\mu\text{m}$ である。反磁場補正を行う際には、

$a \div b \gg c$ の扁平楕円板で近似する。 $a = 2.05$ [mm]、 $b = 1.14$ [mm]、 $c = 73$ [μm] で、 c 軸方向は $\langle 111 \rangle$ 方向である。この時、反磁場係数は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} N_a &\approx \frac{\pi c}{4a} \left[1 - \frac{a-b}{4a} - \frac{3}{16} \left(\frac{a-b}{a} \right)^2 \right] \\ &= 0.02383 \end{aligned} \quad (110)$$

$$\begin{aligned} N_b &\approx \frac{\pi c}{4a} \left[1 + \frac{5(a-b)}{4a} + \frac{21}{16} \left(\frac{a-b}{a} \right)^2 \right] \\ &= 0.05072 \end{aligned} \quad (111)$$

$$\begin{aligned} N_c &= 1 - N_a - N_b \\ &= 0.92545 \end{aligned} \quad (112)$$

$\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合、 c 軸に磁場を印加していることになるので反磁場は式 (109) より $H_d^z = -N_z M = -0.92545 M$ となる。

$\langle 100 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合について考える。図 76b のように θ と φ を置く。 $\langle 111 \rangle$ 方向を z 軸、長軸方向を y 軸、短軸方向を x 軸とする座標系から $\langle 100 \rangle$ 方向を z 軸とする座標系への変換は、 z 軸周りに $-\varphi$ 回転し、 x 軸周りに $-\theta$ 回転することになる。この変換を反磁場係数 \tilde{N} に対して行う。

$$\begin{aligned}
\tilde{N}' &= \begin{pmatrix} \cos(-\varphi) & -\sin(-\varphi) & 0 \\ \sin(-\varphi) & \cos(-\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \cos(-\theta) & -\sin(-\theta) \\ 0 & \sin(-\theta) & \cos(-\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \\
&\times \begin{pmatrix} \cos(-\varphi) & -\sin(-\varphi) & 0 \\ \sin(-\varphi) & \cos(-\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \cos(-\theta) & -\sin(-\theta) \\ 0 & \sin(-\theta) & \cos(-\theta) \end{pmatrix}^{-1} \\
&= \begin{pmatrix} N_x \cos^2 \varphi + N_y \cos \theta \sin^2 \varphi + N_z \sin^2 \varphi \sin^2 \theta \\ -N_x \cos \varphi \sin \varphi + N_y \cos \varphi \sin \varphi \cos^2 \theta + N_z \cos \varphi \sin \varphi \sin^2 \theta \\ -N_y \cos \theta \sin \theta \sin \varphi + N_z \cos \theta \sin \theta \sin \varphi \\ -N_x \cos \varphi \sin \varphi + N_y \cos \varphi \sin \varphi \cos^2 \theta + N_z \cos \varphi \sin \varphi \sin^2 \theta \\ N_x \sin^2 \varphi + N_y \cos^2 \varphi \cos^2 \theta + N_z \cos^2 \varphi \sin^2 \theta \\ -N_y \cos \varphi \sin \theta \cos \theta + N_z \cos \varphi \cos \theta \sin \theta \\ -N_y \cos \theta \sin \theta \cos \varphi + N_z \cos \theta \sin \theta \sin \varphi \\ -N_y \cos \theta \sin \theta \cos \varphi + N_z \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \\ N_z \cos^2 \theta + N_y \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (113)
\end{aligned}$$

<100>方向は z 成分であることに注意して、<100>方向に磁場を印加した時の反磁場 $\vec{H}_d^{<100>}$ は次のようになる。

$$\begin{aligned}
\vec{H}_d^{<100>} &= \tilde{N}' \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -M \end{pmatrix} \\
&= -M \begin{pmatrix} -N_y \cos \theta \sin \theta \cos \varphi + N_z \cos \theta \sin \theta \sin \varphi \\ -N_y \cos \theta \sin \theta \cos \varphi + N_z \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \\ N_z \cos^2 \theta + N_y \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (114)
\end{aligned}$$

ここで、 $\theta = \cos^{-1} \left(\sqrt{\frac{1}{3}} \right)$ であるので、磁場の印加方向に対する反磁場以下になる。

$$-MN_z \cos^2 \theta - MN_y \sin^2 \theta = -\frac{N_z + 2N_y}{3} M = -0.342270M \quad (115)$$

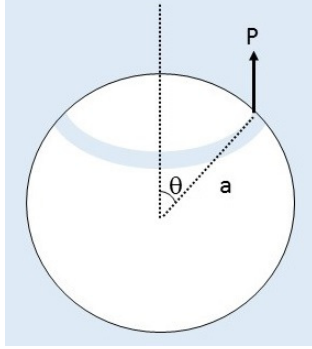
Lorentz 場

図 77: Lorentz 場の分極

この節は文献 [142,143] を参考にしている。

Lorentz 場とは、周囲の原子が作る磁場のことで、小さな空孔の中心にあるはずの磁場に原子に働いている磁場は等しいと考える。

磁性は磁化密度という概念を導入することにより、静電気の場合と完全な類似性が成り立ち、静電気で慣れ親しんだ式をそのまま全部使うことができる*1。

強さ P で一様に分極した誘電体から、図 77 のように球形の穴をくり抜くとき、内面に現れる分極電場により、穴の中央点に生ずる電場の大きさを求める。球の青の部分に、面密度 $\sigma = P \cos \theta$ の部分分極が生ずる。分極方向に垂直な方向では対称性より打ち消すので、分極方向の成分を集めて、

$$\begin{aligned}
 E &= \int_0^\pi \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(P \cos \theta) (2\pi a \sin \theta \cdot a d\theta)}{a^2} \\
 &= -\frac{P}{2\pi\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta d(\cos \theta) \\
 &= \frac{P}{3\epsilon_0}
 \end{aligned} \tag{116}$$

ベクトル表示に直して、磁化で置き換えると以下のように Lorentz 場 \vec{H}_{Loz} が求まる。

$$\vec{H}_{Loz} = \frac{1}{3} \vec{M} \tag{117}$$

*1 電荷密度を ρ_e 、磁化密度を ρ_m とすると以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \vec{E} &= \frac{\rho_e}{\epsilon_0} = -\frac{\nabla \cdot \vec{P}}{\epsilon_0} \\
 \mu_0 \nabla \cdot \vec{M} &= -\rho_m
 \end{aligned}$$

式 (109) と式 (117) より、局所的な反磁場とローレンツ場の和は cgs 単位系で次のようになる。

$$\begin{aligned}\vec{H}_{Loz} + \vec{H}_{dem} &= \frac{4\pi}{3} \frac{\vec{M}}{N_A v} + -4\pi \tilde{N} \frac{\vec{M}}{N_A v} \\ &= \frac{4\pi}{N_A v} \left(\frac{1}{3} - \tilde{N} \right) \vec{M}\end{aligned}\quad (118)$$

v は単位胞の体積で、 N_A はアボガドロ定数である。PrTi₂Al₂₀ の場合、単位胞に Pr は 8 個存在し、単位胞の体積は $v = 3.192 \times 10^{-21}$ [cm³] であることをここで述べておく。磁化 \vec{M} は外部磁場に平行でかつ、磁化率 χ と $M = \chi H_{ex}$ の関係が成り立つとする。

$\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ に対して、反磁場の外部磁場に平行成分は $H_{dem}^z = -N_z M = -0.92545 M$ である。式 (118) に代入して、外部磁場に平行に存在する反磁場とローレンツ場の寄与を求める。

$$\begin{aligned}H_{Loz}^z + H_{dem}^z &= 8 \times \frac{4\pi}{N_A v} \left(\frac{1}{3} - 0.92545 \right) \chi H_{ex} \\ &= 8 \times \frac{4\pi}{6.02214 \times 10^{23} \times 3.192 \times 10^{-21}} \times \left(\frac{1}{3} - 0.92545 \right) \chi H_{ex} \\ &= -3.096656 \times 10^{-2} \chi H_{ex}\end{aligned}\quad (119)$$

両辺を $H_{ex} \chi$ で割ることで、超微細結合定数 A_{ii}^{111} を得る。

$$A_{ii}^{111} = -3.096656 \times 10^{-2} [kOe/\mu_B] \quad (120)$$

次に [001] 方向に磁場を印加した場合について考える。同様に、外部磁場に平行に存在する反磁場とローレンツ場の寄与を求める。

$$\begin{aligned}H_{Loz}^z + H_{dem}^z &= 8 \times \frac{4\pi}{N_A v} \left(\frac{1}{3} - 0.342270 \right) \chi H_{ex} \\ &= 8 \times \frac{4\pi}{6.02214 \times 10^{23} \times 3.192 \times 10^{-21}} \times \left(\frac{1}{3} - 0.342270 \right) \chi H_{ex} \\ &= -4.8985904 \times 10^{-4} \chi H_{ex}\end{aligned}\quad (121)$$

両辺を $H_{ex} \chi$ で割ることで、超微細結合定数 A_{ii}^{001} を得る。

$$A_{ii}^{001} = -4.8985904 \times 10^{-4} [kOe/\mu_B] \quad (122)$$

4.1.6 超微細結合テンソルの決定

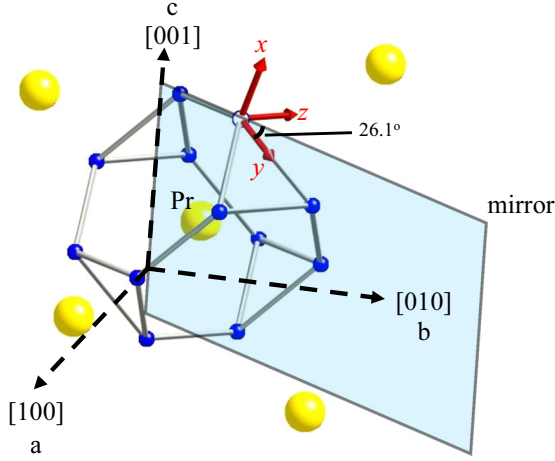


図 78: 3c サイトの対称性

図 78 に $[\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}]$ に存在する Pr サイトと、その周りを囲む Al(3) サイトを示す。白抜きの Al(3) サイトに注目すると、Pr サイトと Al(3) サイトは $(\bar{1}10)$ 面の鏡面上に存在する。従って、これらのサイト間の相互作用は a 軸と b 軸方向が等価になるので、結晶軸の座標系で、Pr の $4f$ 電子と白抜きの Al(3) サイト間の超微細結合テンソルは次のように 4 つのパラメータで記述される。

$$\tilde{A}_{hf} = \begin{pmatrix} A_{aa} & A_{ab} & A_{ac} \\ A_{ab} & A_{aa} & A_{ac} \\ A_{ac} & A_{ac} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (123)$$

このサイト以外の超微細結合テンソルは座標変換で求めることができ、付録に載せた。超微細結合テンソルは、NMR の章より、超微細結合定数 a_{hf} と次の関係式を持つ。

$$\frac{\vec{H}_{ex} \cdot (\tilde{A}_{hf} \cdot \vec{H}_{ex})}{|\vec{H}_{ex}|^2} = a_{hf} \quad (124)$$

今、実験から 5 つの a_{hf} があるので、4 つのパラメータに対して 5 個の連立方程式を建てることができる。従って、4 つのパラメータを決定・評価することが可能となる。その連立方程式は次式である。

$$\begin{cases} \frac{1}{3}(2A_{aa} + 2A_{ab} + 4A_{ac} + A_{cc}) & = a_{hf}^{3c} \\ \frac{1}{3}(2A_{aa} + 2A_{ab} - 4A_{ac} + A_{cc}) & = a_{hf}^{3b} \\ \frac{1}{3}(2A_{aa} - 2A_{ab} + A_{cc}) & = a_{hf}^{3a} \\ A_{cc} & = a_{hf}^{3\alpha} \\ A_{aa} & = a_{hf}^{3\beta} \end{cases} \quad (125)$$

式 (125) を解く。

$$\begin{pmatrix} A_{aa} \\ A_{cc} \\ A_{ab} \\ A_{ac} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.170 \pm 0.006 \\ 0.085 \pm 0.006 \\ -0.048 \pm 0.006 \\ -0.023 \pm 0.006 \end{pmatrix} [T/\mu_B] \quad (126)$$

式 (126) のパラメータを式 (123) に代入して、対角化することで超微結合テンソルの主軸を求めた。

$$\begin{pmatrix} A_{xx} \\ A_{yy} \\ A_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.073 \pm 0.009 \\ 0.135 \pm 0.001 \\ 0.215 \pm 0.005 \end{pmatrix} [T/\mu_B] \quad (127)$$

ここで、 x, y, z は主軸方向を表し、 $|A_{zz}| > |A_{yy}| > |A_{xx}|$ の関係を満たす。主軸方向は結晶軸の座標系で次式となる。

$$x = \begin{pmatrix} 0.306 \\ 0.306 \\ 0.901 \end{pmatrix}, y = \begin{pmatrix} 0.637 \\ 0.637 \\ -0.433 \end{pmatrix}, z = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (128)$$

これより図 78 のように、 z 方向は $[1\bar{1}0]$ 方向で、 y 軸は $[110]$ 方向から $\beta = 26.1 \pm 3.3$ [deg.] だけ傾いた方向である。

4.1.7 古典双極子の寄与との比較

原子核と電子が持つ磁気双極子 $\vec{\mu}_n$ 、 $\vec{\mu}_e$ の間の古典的相互作用のエネルギー E は

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_e}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_n \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})}{r^5} \\
 &= -\vec{\mu}_n \frac{1}{r^5} \begin{pmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3yx & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3zx & 3zy & 3z^2 - r^2 \end{pmatrix} \vec{\mu}_e \\
 &\equiv -\vec{\mu}_n \tilde{A}_d \vec{\mu}_e
 \end{aligned} \tag{129}$$

である。ここで、 \vec{r} は $\vec{\mu}_n$ から $\vec{\mu}_e$ への動径ベクトルである。複数の磁気双極子が作る双極子磁場は、磁性サイト由来の双極子場の足し合わせであると考えればよい。このときの \hat{A} を \hat{A}_d^i とする。 \hat{A}_d^i の単位は式 (129) の表式では \AA^{-3} である。cgs 単位系に直すために 10^{-24} を掛けることで、 cm^{-3} に変換する。また、 Oe/μ_B の単位で求めるならば、 \tilde{A}_d^i に $1\mu_B = 9.2741 \times 10^{-21} \text{erg/G}$ を掛ければよい。以上の考察より、複数の双極子場による超微細結合テンソルを計算する場合には次の公式を使えばよい。

$$\tilde{A}_d^i = 9.2741 \times 10^3 \times \sum_i \frac{1}{r^5} \begin{pmatrix} 3x_i^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3zx & 3zy & 3z^2 - r^2 \end{pmatrix} [\text{Oe}/\mu_B] \tag{130}$$

前節と同じ 3c サイトにおける古典双極子の超微細結合テンソルを求める。3c サイトの座標と Pr 原子の座標を式 (130) に代入した。このとき、3c サイトから $100a$ (a は格子定数) の距離以内で求めたが、 $100a$ で \tilde{A}_d^i は十分に収束していることを確かめている。求めたテンソルの座標系は結晶軸の座標系である。

$$\tilde{A}_d^i = \begin{pmatrix} -0.016 & -0.005 & 0.021 \\ -0.005 & -0.016 & 0.021 \\ 0.021 & 0.021 & 0.031 \end{pmatrix} [T/\mu_B] \tag{131}$$

式 (131) を対角化して、主軸の値と超微細結合テンソルの主軸の値を表 18 にまとめた。また、それぞれの固有ベクトル x_d 、 y_d 、 z_d は結晶軸の座標系で次のようになる。

$$x_d = \begin{pmatrix} -0.707107 \\ 0.707107 \\ 0 \end{pmatrix} \quad y_d = \begin{pmatrix} 0.643547 \\ 0.643547 \\ -0.41436 \end{pmatrix} \quad z_d = \begin{pmatrix} 0.292997 \\ 0.292997 \\ 0.910113 \end{pmatrix} \quad (132)$$

式 (132) 主軸を図 79 に示す。

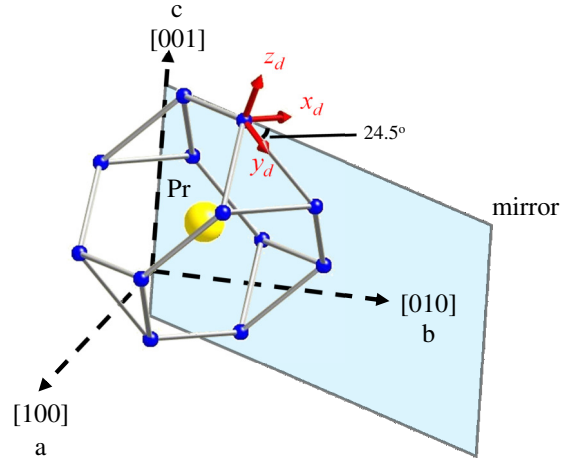


図 79: Al(3) サイト位置に存在する古典双極子が作る超微細結合テンソルの主軸。赤矢印がそれぞれの主軸方向を表す。

表 18: 超微細結合テンソルの要素

	A_{xx} [T/ μ_B]	A_{yy} [T/ μ_B]	A_{zz} [T/ μ_B]	β [deg.]
\tilde{A}_{hf}	0.073 ± 0.009	0.135 ± 0.001	0.215 ± 0.005	26.1 ± 3.3
\tilde{A}_d^i	-0.035	0.045	-0.011	24.5

式 (131) の値は古典的な双極子による寄与よりも数倍大きい。これは、トランスファー相互作用が大きいことを示唆する。トランスファー相互作用は、磁性を担う Pr の $4f$ 電子が Al サイトの位置に伝導電子をスピン偏極させることにより生ずる。すなわち、 $4f$ 電子と伝導電子の相互作用である $c-f$ 混成の大きさを反映し、 \tilde{A}_{hf} の異方性は、 $c-f$ 混成の異方性と考えられる。

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)

4.2.1 磁化の温度依存性と磁場依存性

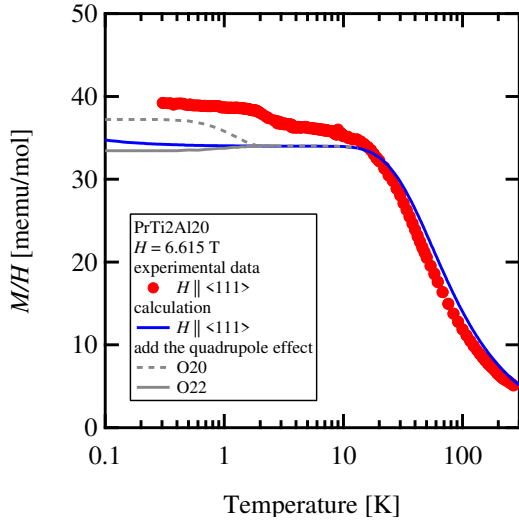


図 80: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの磁化率の温度依存性。赤丸は実験値で、曲線は本文中のハミルトニアンを使った計算結果である。

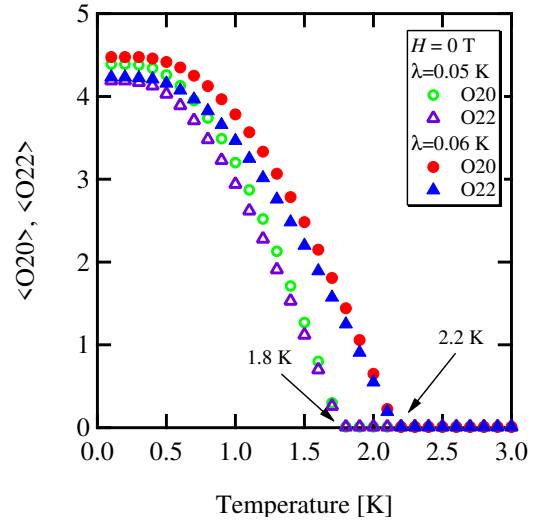


図 81: ゼロ磁場における秩序変数 (四極子) の計算値。白抜きシンボルは相互作用定数が 0.05 K で、赤丸と青三角は 0.06 K を仮定している。

図 80 に、6.615 T の磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した場合の磁化率の温度依存性を示す。赤丸が 0.3 – 300 K までの実験値である。2 – 300 K までは Quantum Design 社の MPMS で測定を行った。3 K 以下は東京大学物性研究所の榎原グループで、キャパシタンス式・ファラデー法を用いて測定した [138, 139]。四極子転移温度で小さな増大が見られるが、低温はほぼ温度に依存しない。これは、基底状態が非磁性であることに由来する。青の実線は、無秩序相の章で用いた、結晶場、Zeeman 相互作用、双極子間相互作用の和を分子場計算で求めた計算値である。また、灰色の点線及び実線は、これらのハミルトニアンに、さらに次式の四極子間相互作用も加えた計算値である。

$$\mathcal{H}_Q = -\lambda_1 \langle O_{20} \rangle \cdot O_{20} - \lambda_4 \langle O_{22} \rangle \cdot O_{22} \quad (133)$$

ここで、相互作用定数である λ_1, λ_4 はゼロ磁場の場合の分子場近似で、転移温度を最も再現する値 (0.06 K) を用いた。図 81 にゼロ磁場におけるそれぞれの四極子の期待値の温度依存性を示す。白

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

抜きのシンボルは相互作用定数が 0.05 K で、赤丸と青三角は 0.06 K を仮定している。 O_{20} , O_{22} はどちらも 0.06 K が最も実験結果を再現する。以下では、断りなく四極子間相互作用定数は 0.06 K を使用する。図 80 の灰色点線及び実線は、それぞれ秩序変数が O_{20} , O_{22} の強四極子秩序状態を仮定した計算値である。 O_{20} は転移温度における少しの増大を再現した。

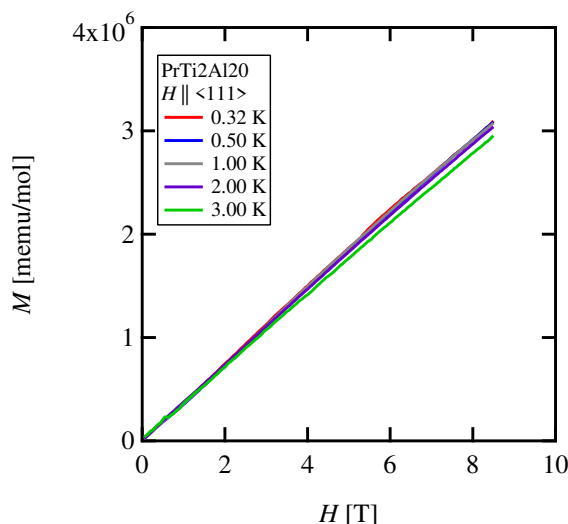


図 82: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する磁化率の磁場依存性。この図は全て、キャパシタンス式・ファラデー法を用いた。

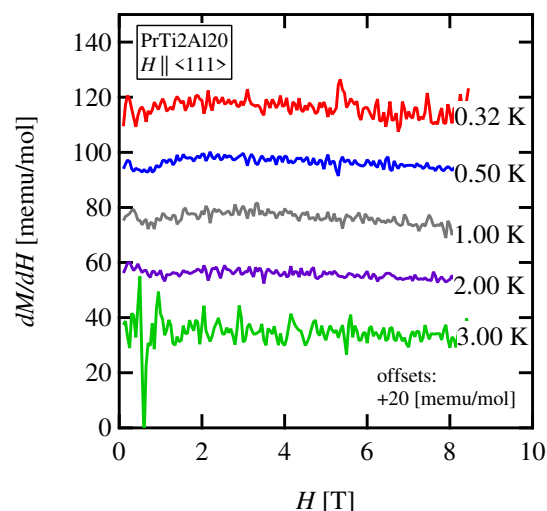


図 83: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する磁化率の磁場依存性。この図は全て、キャパシタンス式・ファラデー法を用いた。

図 82, 83 に磁化及び磁化率の磁場依存性を示す。これらの実験値は全て、キャパシタンス式・ファラデー法を用いた結果である。秩序相内の磁化は、磁場に比例して大きくなる様子が伺われ、大きな変化はない。

4.2.2 Al(3) – NMR スペクトルの分裂

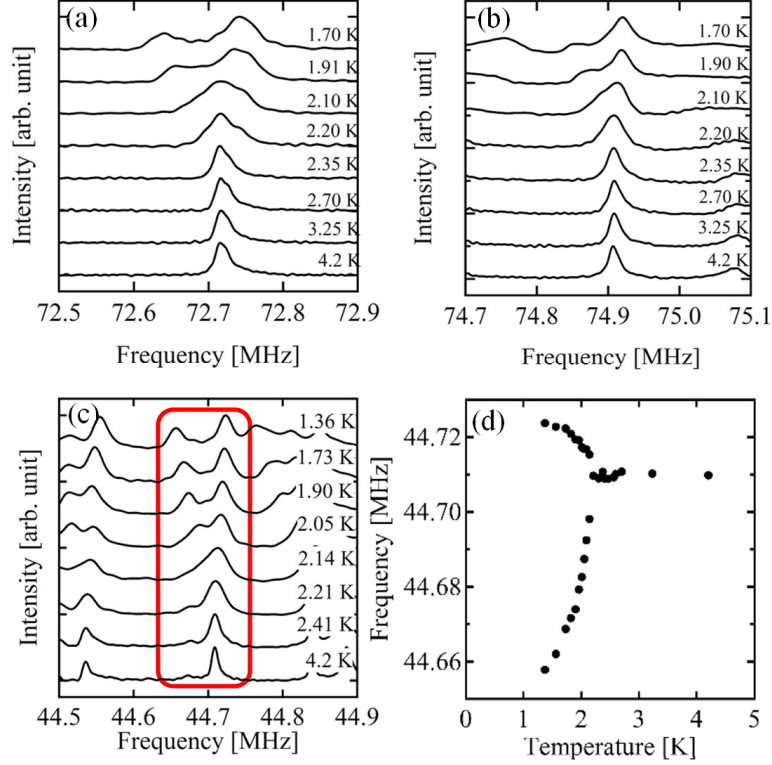


図 84: 3c サイトにおける 4.2 K 以下の ^{27}Al – NMR スペクトルの温度依存性 [33]。 (a), (b) は 6.615 T における $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間の共鳴線である。 (c) は赤い四角で囲っている共鳴線が、4.005 T における $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$ 間の共鳴線である。 (d) は (c) で示した共鳴線のピーク周波数である。

図 84a, b に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 3c サイトにおける 4.2 K 以下の $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間 ^{27}Al – NMR スペクトルを示す。両方の共鳴線で、2 K の転移に伴って 1:2 の強度比でスペクトルが 2 本に分裂した。これは、結晶構造に由来する 3 回回転対称性が転移に伴って破れた直接的な証拠である。図のどちらも強度が大きいスペクトルは高周波側に移動している。従って、分裂の起源は、電場勾配よりも超微細磁場の寄与が大きい。

これは、4.005 T における $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$ 間の共鳴線の分裂からも支持する議論である (図 84c)。 $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$ 間の共鳴線は、一次の核四重極相互作用の寄与はない遷移である。図 84d は、共鳴線を Lorentzian でフィットして決定した共鳴周波数である。共鳴線は、 $T_Q = 2.14$ K 以下で連続的に分裂している。我々が測定した分解能の範囲で、不連続な転移は確認されなかった。

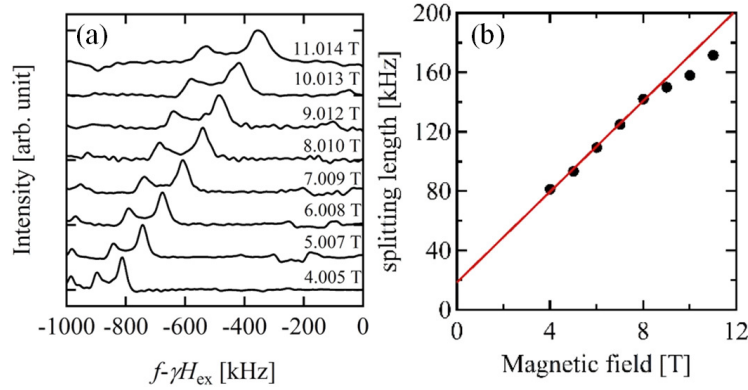


図 85: (a) 3c サイトにおける 1.37 K の異なる磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加したときの $|\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ 間 ^{27}Al - NMR スペクトル [33]。 (b) 分裂幅の磁場依存性。

図 85a のように、8 T まで磁場を増大するに伴って分裂幅も大きくなる。この傾向はゼロ磁場まで存在すると考えられる。四極子転移では時間反転対称性が保たれるので、ゼロ磁場では超微細磁場が発生する機構は存在しない。図 85b のように、分裂幅をゼロ磁場まで外挿すると約 20 kHz の値を持つ。これは、核四重極相互作用も変化していることを表している。

3c サイトの低磁場及び他の全ての Al(3) サイトについても測定している。しかし、大量のデータとなっているので、ここで全てを議論するのは明快さに欠けてしまう。そこで、煩雑さを避けるために、今回は 3c サイトの高磁場測定に注目して議論を進めた。他の Al(3) サイトの結果と 3c サイトの低磁場測定の結果については、付録 E, F, G に載せた。付録の結果と今回の議論のまとめとして、表 19 を作成した。低磁場測定では、分裂の主な起源が超微細磁場ではなくて、電場勾配となる。核四重極パラメータも変化しているので不十分な解析であるが、表 15 を使った数値計算による電場勾配の変化がないと仮定した解析により、低磁場の超微細磁場の大きさを見積もった。

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 19: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する Al(3) サイトの転移後の振る舞いのまとめ

サイト	外部磁場の大きさ [T]	分裂数	分裂の主な原因	最低温度の超微細磁場の寄与 [kHz]
3a	1.0062	3	超微細磁場	22 (1.55 K)
				30 (1.55 K)
	0.49932	3	超微細磁場	13 (1.46 K)
				15 (1.46 K)
3b	1.0062	2	電場勾配	6 (1.55 K)
	0.49932	2	電場勾配	-
3c	1.0062	2	電場勾配	18 (1.55 K)
	0.49932	2	電場勾配	7 (1.46 K)
	6.615	2	超微細磁場	84 (1.70 K)

4.2.3 秩序構造の決定

NMR スペクトルの分裂数から、秩序構造の決定を行う。NMR スペクトルの分裂の起源は、誘起磁気双極子モーメントによる寄与と超微細結合テンソルと電場勾配テンソルの変化による寄与を全てについて考えなければならない。まずは、局所対称性の議論を行う。局所対称性の議論は、全ての寄与が含まれた議論である。但し、 T_{xyz} は難しいので、次の議論に託すことにした。局所対称性の議論は、定量的に何の寄与が働いているのかを知ることができない欠点を持つ。そこで次に、具体的な例として四極子転移に伴った超微細結合テンソルと電場勾配テンソルの変化はないと仮定した議論を行う。これら 2 つの議論はそれぞれ、結果が一致する保証はない。厳密なのは局所対称性の議論であるが、テンソルの定量的な変化量が不明なので、後者の議論も重要である。

(i) 局所対称性

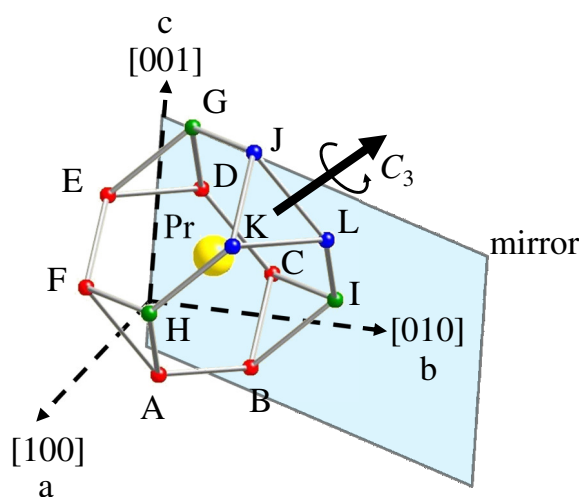


図 86: Pr サイトと籠を構成している Al(3) サイト。赤, 緑, 青丸は 3a, 3b, 3c サイトである。Al(3) サイトをそれぞれ A~L までラベルした。

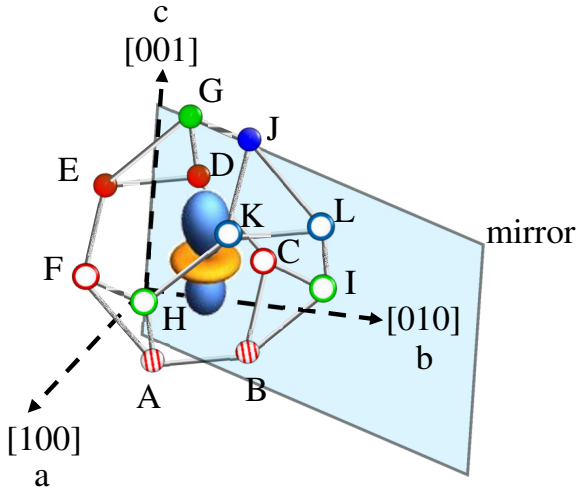


図 87: O_{20} と Al(3) サイト。半透明の面は鏡面である。赤, 緑, 青丸は 3a, 3b, 3c サイトである。Al(3) サイトをそれぞれ A~L までラベルした。

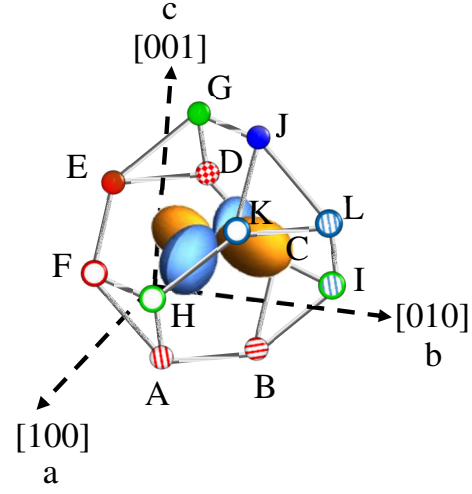


図 88: O_{22} と Al(3) サイト。[111] 方向の磁場中では、対称性は全て破れている。

ゼロ磁場では全て等価であった Al(3) サイトは、[111] 方向に磁場を印加した時、4 回回反対称性を失って、3a, 3b, 3c サイトに分裂する。図 86 に Pr サイトと籠を構成している Al(3) サイトを示す。赤, 緑, 青丸は 3a, 3b, 3c サイトである。Al(3) サイトをそれぞれ A~L までラベルした。このとき、Pr サイトの電子の空間対称性は [111] 方向の 3 回回転軸及び c 軸と [110] 方向を含む鏡面だけが存在する。

O_{20} 秩序の場合、3 回回転対称性が破れて、鏡面だけが存在する (図 87)。すると、D と E, C と F, A と B, H と I, K と L はそれぞれ等価なサイトである。従って、3a, 3b, 3c に由来する共鳴線はそれぞれ 3, 2, 2 本に分裂する。反強四極子秩序状態の場合は、各サイトと $4f$ 電子の電荷分布との距離が変わるために、共鳴線は 6, 4, 4 本に分裂する。

O_{22} 秩序の場合は、全ての対称性が破れるために 3a, 3b, 3c サイトで共鳴線は 6, 3, 3 本に分裂する (図 88)。位相が反転した O_{22} タイプの四極子秩序状態について考える。 O_{22} の位相の正負は、鏡面操作によって変換することができる。3c サイトに注目すると、この鏡面操作によって、K と L が交換される。従って、 $+O_{22}$ と $-O_{22}$ では、K と L の状態が入れ替わるのみであるので、共鳴線の分裂数は強四極子秩序状態の場合と変わらない。3a, 3b サイトについても同様である。

この議論を表 20, 21, 22 にまとめる。実験結果を再現しているのは、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態である。

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 20: 局所対称性から考察した、 $[111]$ 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3a サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3a site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	3(1:1:1)	6
AFO	6	6

表 21: 局所対称性から考察した、 $[111]$ 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3b サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3b site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	2(1:2)	3
AFO	4	3

表 22: 局所対称性から考察した、 $[111]$ 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3c-NMR スペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3c site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	2(1:2)	3
AFO	4	3

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

(ii) 超微細磁場

電荷分布の歪みによって磁荷密度分布も変化し、磁気双極子が誘起される。この双極子が作る超微細磁場を求める。磁場を $[111]$ 方向に印加した場合は、 $2J_c - J_a - J_b$ の、外部磁場と垂直方向の成分も誘起される。Pr サイト位置に存在するモーメント \vec{m} が、 i サイトに作る超微細磁場 $\vec{H}_{hf}^{(i)}$ は、

$$\vec{H}_{hf}^{(i)} = \tilde{A}_{hf}^{(i)} \vec{m} \quad (134)$$

と書くことができる。ここで、 $\tilde{A}_{hf}^{(i)}$ は付録に載せた超微細結合テンソルとする。 $|\vec{H}_{ex}| \gg |\vec{H}_{hf}^{(i)}|$ の場合、次のように共鳴周波数は記述できる。

$$\gamma |\vec{H}_{ex} + \vec{H}_{hf}^{(i)}| \sim \gamma H_{ex} + \gamma \frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}} \quad (135)$$

従って、共鳴周波数は $\vec{H}_{hf}^{(i)}$ の外部磁場成分のみが重要であり、 $H_{hf}^{(i)}$ は $\gamma \frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ と置き換えることができる。

O_{20}

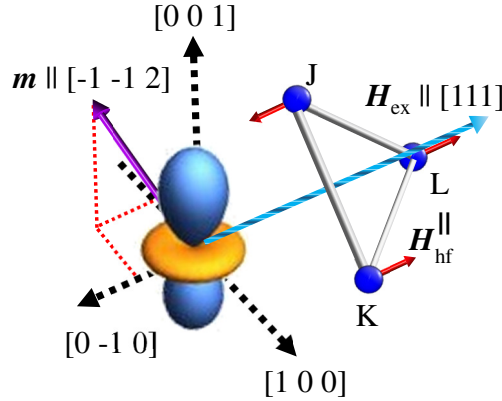


図 89: O_{20} タイプの電気四極子モーメントと 3c サイト [33]。電気四極子の黄色と青色はそれぞれ + と - の位相を表している。3c サイトをそれぞれ J, K, L とする。紫の矢印は誘起磁気モーメントである。水色矢印は外部磁場である。赤矢印は、誘起磁気双極子による超微細磁場の外部磁場方向の成分である。

磁場を $[111]$ 方向に印加したとき、 O_{20} が秩序変数ならば、次式のような外部磁場と垂直方向に磁気双極子モーメント $\vec{m}_{O_{20}}$ が誘起される。

$$\vec{m}_{O20} = m \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} / \sqrt{6} \quad (136)$$

今、Pr の籠を構成している全ての Al(3) サイトの超微細結合テンソルは決定されているとする。付録に示した式と式 (136) を使って、図 86 の i サイトが感じる超微細磁場と外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ を表 23 に示す。表 23 より、秩序変数が O_{20} タイプの強四極子秩序状態である場合は次の関係式が成り立つ。

$$H_{hf}^{(A)} = H_{hf}^{(B)} \neq H_{hf}^{(C)} = H_{hf}^{(F)} \neq H_{hf}^{(D)} = H_{hf}^{(E)} \quad (137)$$

$$-\frac{1}{2}H_{hf}^{(G)} = H_{hf}^{(H)} = H_{hf}^{(I)} \quad (138)$$

$$-\frac{1}{2}H_{hf}^{(J)} = H_{hf}^{(K)} = H_{hf}^{(L)} \quad (139)$$

この関係式は、例えば 3c サイトに注目すると、図 89 のように 2 種類の $[111]$ 方向の超微細磁場が発生することを意味する。このとき、共鳴線は 1:2 の強度比で 2 本に分裂する。位相が反転した反強四極子秩序状態では、発生する超微細磁場も反転するので、共鳴線は 4 本に分裂する。従って、3a, 3b サイトに由来する共鳴線はそれぞれ 3, 2 本に分裂する。位相が反転した反強四極子秩序状態では、6, 4 本に分裂する。

O_{22}

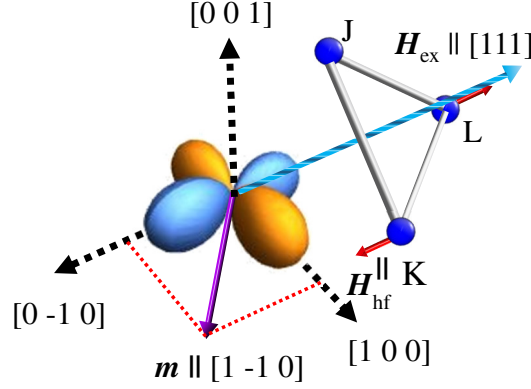


図 90: O_{22} タイプの電気四極子モーメントと 3c サイト [33]。電気四極子の黄色と青色はそれぞれ + と - の位相を表している。3c サイトをそれぞれ J, K, L とする。紫の矢印は誘起磁気モーメントである。水色矢印は外部磁場である。赤矢印は、誘起磁気双極子による超微細磁場の外部磁場方向の成分である。

磁場を $[111]$ 方向に印加したとき、 O_{22} が秩序変数ならば、外部磁場と垂直方向に磁気双極子モーメント $\vec{m}_{O_{22}}$, が誘起される。

$$\vec{m}_{O_{22}} = m \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} / \sqrt{2} \quad (140)$$

付録に示した式と式 (140) を使って、図 86 の i サイトが感じる超微細磁場と外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ を表 23 に示す。表 23 より、秩序変数が O_{22} タイプの強四極子秩序状態である場合は次の関係式が成り立つ。

$$H_{hf}^{(A)} = -H_{hf}^{(B)} \neq H_{hf}^{(C)} = -H_{hf}^{(F)} \neq H_{hf}^{(D)} = -H_{hf}^{(E)} \quad (141)$$

$$H_{hf}^{(G)} \neq H_{hf}^{(H)} = -H_{hf}^{(I)} \quad (142)$$

$$H_{hf}^{(J)} \neq H_{hf}^{(K)} = -H_{hf}^{(L)} \quad (143)$$

この場合は図 90 のように 3c サイトにおいて 3 種類の超微細磁場が発生することを意味する。こ

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

のとき、共鳴線は 3 本に分裂する。位相が反転した反強四極子秩序状態でも、3 本に分裂する。3a, 3b サイトに由来する共鳴線はそれぞれ 6, 3 本に分裂する。位相が反転した反強四極子秩序状態では、6, 3 本に分裂する。

表 23: $[111]$ 方向に磁場を印加した時に発生する超微細磁場と外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ 。

サイト名	ラベル名	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
3a	A	$\frac{\sqrt{2}}{3}m(-A_{aa} + A_{ab} + A_{cc})$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}A_{ac}m$
	B	$\frac{\sqrt{2}}{3}m(-A_{aa} + A_{ab} + A_{cc})$	$\sqrt{\frac{2}{3}}A_{ac}m$
	C	$\frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} - A_{ab} - 3A_{ac} - A_{cc})$	$\frac{1}{\sqrt{6}}m(A_{aa} - A_{ab} + A_{ac} - A_{cc})$
	D	$\frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} - A_{ab} + 3A_{ac} - A_{cc})$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}m(A_{aa} - A_{ab} - A_{ac} - A_{cc})$
	E	$\frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} - A_{ab} + 3A_{ac} - A_{cc})$	$\frac{1}{\sqrt{6}}m(A_{aa} - A_{ab} - A_{ac} - A_{cc})$
	F	$\frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} - A_{ab} - 3A_{ac} - A_{cc})$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}m(A_{aa} - A_{ab} + A_{ac} - A_{cc})$
3b	G	$-\frac{\sqrt{2}}{3}m(A_{aa} + A_{ab} + A_{ac} - A_{cc})$	0
	H	$\frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} + A_{ab} + A_{ac} - A_{cc})$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}m(A_{cc} - A_{aa} + A_{ac} - A_{ab})$
	I	$\frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} + A_{ab} + A_{ac} - A_{cc})$	$\frac{1}{\sqrt{6}}m(A_{cc} - A_{aa} + A_{ac} - A_{ab})$
3c	J	$\frac{\sqrt{2}}{3}m(-A_{aa} - A_{ab} + A_{ac} + A_{cc})$	0
	K	$\frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} + A_{ab} - A_{ac} - A_{cc})$	$\frac{1}{\sqrt{6}}m(A_{aa} + A_{ab} - A_{ac} - A_{cc})$
	L	$\frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} + A_{ab} - A_{ac} - A_{cc})$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}m(A_{aa} + A_{ab} - A_{ac} - A_{cc})$

T_{xyz}

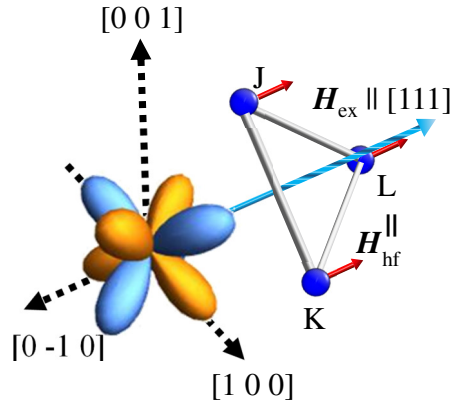


図 91: T_{xyz} タイプの磁気八極子モーメントと 3c サイト。磁気八極子の黄色と青色はそれぞれ + と - の位相を表している。3c サイトをそれぞれ J, K, L とする。水色矢印は外部磁場である。赤矢印は、磁気八極子による超微細磁場の外部磁場方向の成分である。

次に秩序変数が T_{xyz} である場合を考える。磁気八極子は直接 Al サイトに超微細磁場を発生させる。そこで、 T_{xyz} と核スピンの相互作用について考える。 T_{xyz} は磁気双極子モーメント \vec{J} を

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

使って次のように書かれる。

$$\begin{aligned} T_{xyz} = & J_x J_y J_z + J_y J_z J_x + J_z J_x J_y \\ & + J_x J_z J_y + J_y J_z J_x + J_z J_y J_x \end{aligned} \quad (144)$$

さて、磁気八極子と核スピンの間に働く超微細相互作用 \mathcal{H}_o を求める。

$$\mathcal{H}_o = -\gamma \hbar \mu (a_1 I_x T_{xyz} + a_2 I_y T_{xyz} + a_3 I_z T_{xyz}) \quad (145)$$

ここで、 μ は比例定数で、 a_i は超微細結合定数である。今、 $(1\bar{1}0)$ 面の鏡面上に J サイトと磁気八極子はある。この時、磁気双極子は軸性ベクトルであるので、 J_z と $J_x + J_y$ は鏡映操作に対して符号を変えるが（奇パリティ）、 $J_x - J_y$ は符号を変えない（偶パリティ）。従って、磁気八極子は鏡面操作に対して、 $T_{xyz} \rightarrow -T_{xyz}$ の奇パリティである。また、核スピン \vec{I} も同様に I_z と $I_x + I_y$ は奇パリティ、 $I_x - I_y$ は偶パリティである。従って、次の関係式が成り立つ。

$$\begin{cases} I_x + I_y & \rightarrow -(I_x + I_y) \\ I_x - I_y & \rightarrow I_x - I_y \\ I_z & \rightarrow -I_z \\ T_{xyz} & \rightarrow -T_{xyz} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} I_x & \rightarrow -I_y \\ I_y & \rightarrow -I_x \\ I_z & \rightarrow -I_z \\ T_{xyz} & \rightarrow -T_{xyz} \end{cases} \quad (146)$$

式 (145) に対して鏡面操作を行う。

$$\mathcal{H}_o \rightarrow -\gamma \hbar \mu (a_1 I_y T_{xyz} + a_2 I_x T_{xyz} + a_3 I_z T_{xyz}) \quad (147)$$

T_{xyz} と \vec{I} の相互作用 \mathcal{H}_o は全対称表現に属するので、対称操作に対して不変である。従って、 $a_1 = a_2$ となるので、次式が成立する。

$$\mathcal{H}_o = -\gamma \hbar \mu a_1 (I_x + I_y) T_{xyz} - \gamma \hbar \mu a_3 I_z T_{xyz} \quad (148)$$

式 (148) から T_{xyz} が J サイトに作る超微細磁場 $\vec{H}_{hf}^{(J)}$ は、

$$\vec{H}_{hf}^{(J)} = \mu \begin{pmatrix} a_1 \\ a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz} \quad (149)$$

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

となる。他のサイトに発生する超微細磁場は、座標変換によって求めることができる。例えば、K サイトは [111] 方向の 3 回回転操作によって座標変換を行うことで求めることができる。[111] 方向の 3 回回転操作は次式の関係式を満たす。

$$\begin{cases} I_x & \rightarrow I_y \\ I_y & \rightarrow I_z \\ I_z & \rightarrow I_x \\ T_{xyz} & \rightarrow T_{xyz} \end{cases} \quad (150)$$

式 (148) に対して 3 回回転操作を行う。

$$\mathcal{H}_o \rightarrow -\gamma\hbar\mu a_1 (I_y + I_z) T_{xyz} - \gamma\hbar\mu a_3 I_x T_{xyz} \quad (151)$$

K サイトは J サイトから [111] 方向の 3 回回転操作によって結晶学的に等価なサイトになるので、式 (151) は T_{xyz} と K サイトの超微細相互作用に相当する。従って、 T_{xyz} が K サイトに作る超微細磁場 $\vec{H}_{hf}^{(K)}$ は、

$$\vec{H}_{hf}^{(K)} = \mu \begin{pmatrix} a_3 \\ a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz} \quad (152)$$

となる。また、J から A, B, G へは [001] 方向の 4 回反操作によって移り変わることができ、3 回回転操作も組み合わせて全ての Al(3) サイトの超微細磁場を求めたのが表 24 である。これは、3c サイトに注目すると、図 91 のように 1 種類の [111] 方向の超微細磁場が発生することを意味する。従って、共鳴線の分裂はない。位相が反転した反強の秩序状態では、発生する超微細磁場も反転するので、共鳴線は 1:1 の強度比で 2 本に分裂する。

表 23, 24 を使って、超微細磁場によるスペクトルの分裂数をまとめたのが表 25, 26, 27 である。実験結果を再現しているのは、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態である。

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 24: T_{xyz} による超微細磁場と、 $[111]$ 方向に磁場を印加した時の外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ 。() はサイト名。

ラベル名	$\vec{H}_{hf}^{(i)}$	$\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$	ラベル名	$\vec{H}_{hf}^{(i)}$	$\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$
A(3a)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_1 \\ -a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_3 T_{xyz}$	G(3b)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ -a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (-2a_1 + a_3) T_{xyz}$
B(3a)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ a_1 \\ -a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_3 T_{xyz}$	H(3b)	$\mu \begin{pmatrix} a_3 \\ -a_1 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (-2a_1 + a_3) T_{xyz}$
C(3a)	$\mu \begin{pmatrix} -a_3 \\ a_1 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_3 T_{xyz}$	I(3b)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ a_3 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (-2a_1 + a_3) T_{xyz}$
D(3a)	$\mu \begin{pmatrix} -a_3 \\ -a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_3 T_{xyz}$	J(3c)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (2a_1 + a_3) T_{xyz}$
E(3a)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ -a_3 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_3 T_{xyz}$	K(3c)	$\mu \begin{pmatrix} a_3 \\ a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (2a_1 + a_3) T_{xyz}$
F(3a)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_3 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_3 T_{xyz}$	L(3c)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ a_3 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (2a_1 + a_3) T_{xyz}$

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 25: 誘起双極子から考察した、[111] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3a サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3a site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	3(1:1:1)	6	1
AFO	6	6	2(1:1)

表 26: 誘起双極子から考察した、[111] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3b サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3b site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	2(1:2)	3	1
AFO	4	3	2(1:1)

表 27: 誘起双極子から考察した、[111] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3c-NMR スペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3c site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	2(1:2)	3	1
AFO	4	3	2(1:1)

4.2.4 四極子転移と超微細結合定数

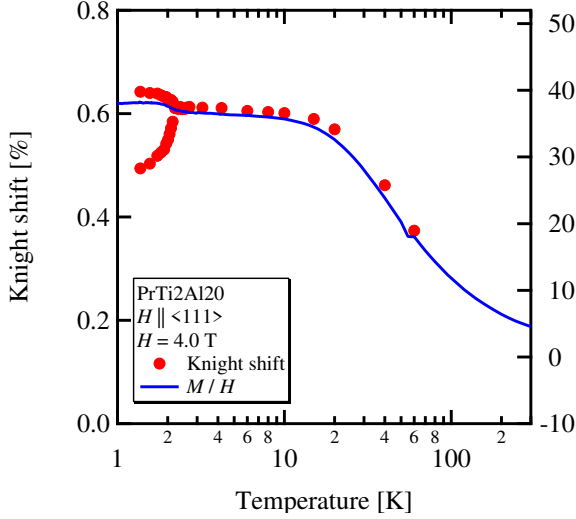


図 92: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 4.0 T の磁場を印加したときの 3c サイトの Knight シフトと磁化率の温度依存性。赤丸が Knight シフトで実線が磁化率である。

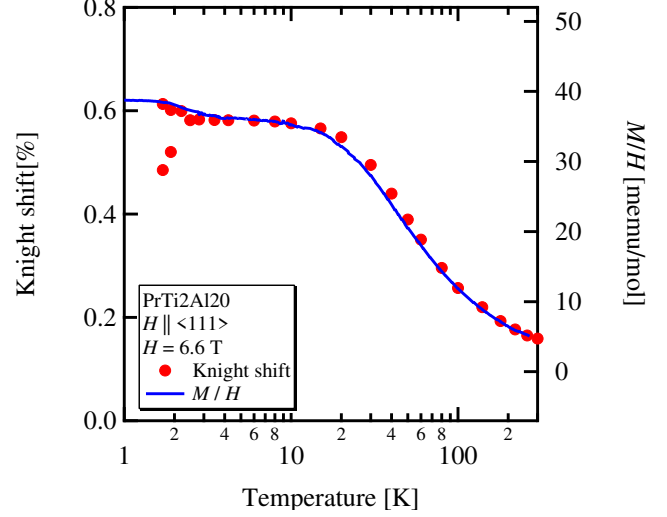


図 93: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 6.6 T の磁場を印加したときの 3c サイトの Knight シフトと磁化率の温度依存性。赤丸が Knight シフトで実線が磁化率である。

図 92, 93 に (a)4.0 T, (b)6.6 T の磁場を印加したときの Knight シフトと磁化率の温度依存性を示す。どちらも無秩序相では全ての温度で Knight シフトと磁化率は比例の関係にあることが分かる。一方で、四極子転移に伴う分裂は、1:2 の大きさでシフトしているのが、無秩序相のスケールから外れる振る舞いが観測されている。これは超微細結合定数が四極子転移によって大きく変化したことを示す。超微細結合定数は $c-f$ 混成に主に由来しているので、今回の結果である超微細結合定数の変化は伝導電子の対称性が変化していることを反映している。

さて、ここからは、データ数の多い 1.0062 T について議論する。データは付録に載せた。1.0062 T の各サイトの分裂幅から、超微細結合テンソルの要素の変化を調べる。分裂幅の実験値は、核四重極相互作用の寄与を見積もるのが困難なので、現状の解析が不十分である。しかし、おおよそ合っていると思って、議論を進める。

超微細結合テンソルが四極子転移によって変わらないと考えられるとき、外部磁場と垂直な誘起モーメント \vec{m} で分裂後の共鳴周波数は表 23 のように記述できる。これらの値に実際に式 (126) を代入したのが表 28 である。

今、秩序構造は O_{20} タイプの強四極子秩序状態であることが分かっている。3a サイトで 3 つに

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

分裂する共鳴線は、表 28 より、最も低周波側が A, B で、真ん中が D, E、最も高周波側が C, F であることが予想される。従って、低周波側と真ん中の分裂幅 δ_{3aL} と真ん中と高周波側の分裂幅 δ_{3aH} は表の文字式を使って次のように記述できる。同様に、3b, 3c サイトの分裂幅 δ_{3b} , δ_{3c} も記述する。

$$\begin{cases} \delta_{3aL} &= \frac{\sqrt{2}}{6}m(A_{aa} - A_{ab} + A_{ac} - A_{cc}) \\ \delta_{3aH} &= -\sqrt{2}mA_{ac} \\ \delta_{3b} &= \frac{1}{\sqrt{2}}m(A_{aa} + A_{ab} + A_{ac} - A_{cc}) \\ \delta_{3c} &= \frac{1}{\sqrt{2}}m(A_{aa} + A_{ab} - A_{ac} - A_{cc}) \end{cases} \quad (153)$$

この連立方程式は 3 つの独立な式で成立しているので、全ての要素を完全に δ_i で決定することはできない。表 28 と実験値を比較したのが表 29 である。それぞれのサイトの分裂幅の比は再現していない。特に、3b, 3c サイトの比に比べて、3a サイトが大きく変化している。この起源は未解決である。

表 28: 表 23 に式 (126) を代入した値

サイト名	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
A	$-0.094m$	$-0.019m$
B	$-0.094m$	$0.019m$
C	$0.064m$	$0.045m$
D	$0.048m$	$-0.064m$
E	$0.048m$	$0.064m$
F	$0.064m$	$-0.045m$
G	$-0.006m$	0
H	$0.003m$	$-0.024m$
I	$0.003m$	$0.024m$
J	$-0.028m$	0
K	$0.014m$	$0.025m$
L	$0.014m$	$-0.025m$

4.2 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 29: 無秩序相のパラメータから見積もられる分裂幅と四極子秩序相での実験値の比較。3b サイトの分裂幅を 1 としたときの各サイトの分裂幅の比を () に示す。

サイト名	表 28 から見積もられる分裂幅 [kHz] とその比	四極子秩序相での実験値 [kHz] とその比
3a	$142\gamma m(15.8)$	$22(3.7)$
	$16\gamma m(1.8)$	$30(5.0)$
3b	$9\gamma m(1.0)$	$6(1.0)$
3c	$42\gamma m(4.7)$	$18(3.0)$

4.2.5 温度－磁場相図

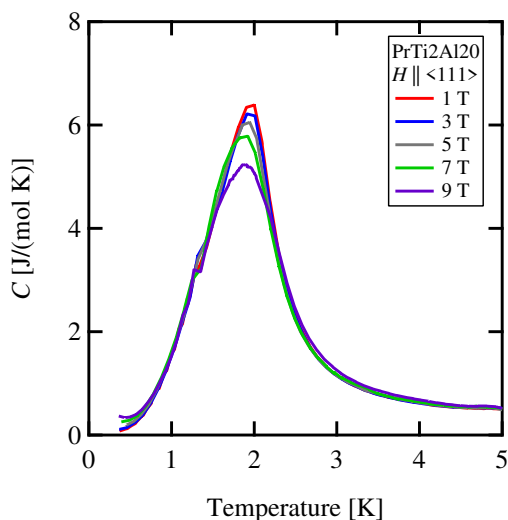


図 94: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する異なる磁場を印加した時の比熱 [31]。

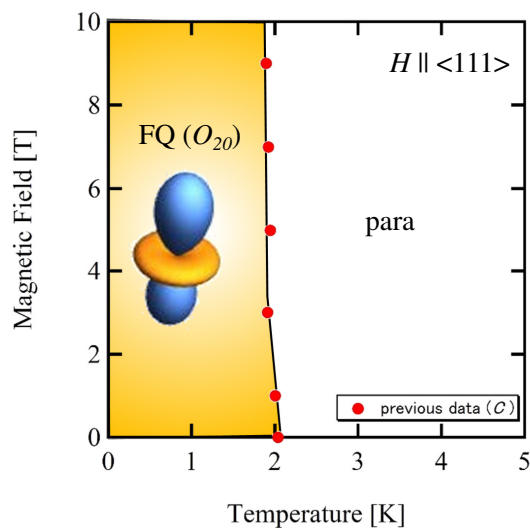


図 95: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する温度－磁場相図。転移温度は先行研究の比熱から決定した [31]。秩序構造は NMR から決定した。FQ は強四極子秩序相を示す。

図 94 に先行研究の比熱の温度依存性を示す [31]。ピーク温度は磁場に依らずほぼ一定である。1 K 付近の小さな飛びはノイズであることを共同研究者の酒井氏に伺っている [144]。このピークの温度を転移温度として描いた相図が図 95 である。秩序構造は NMR から決定した。後の章で述べるが、これは $3J_z^2 - J^2$ のシングルドメインではなく、 $3J_x^2 - J^2$, $3J_y^2 - J^2$ のドメインも存在していると考えられる。

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)

4.3.1 磁化の温度依存性とクロスオーバー

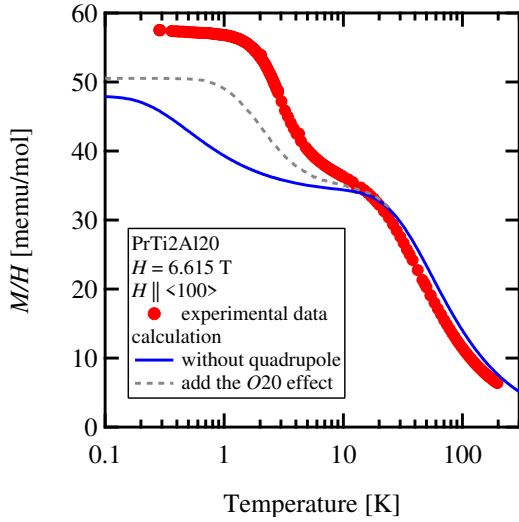


図 96: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T 中の磁化率の温度依存性。赤丸は実験結果で、曲線は本文中に詳細を述べる計算結果である。

図 96 に $\langle 100 \rangle$ 方向に 6.615 T の磁場を印加したときの磁化率の温度依存性を示す。赤丸が 0.3 – 200 K までの実験値である。10 K 以下で再び急激な増大が見られる。

$\langle 111 \rangle$ 方向で行った計算を今回も行った。青色の実線は、結晶場、Zeeman 相互作用、双極子間相互作用を分子場計算で求めた結果である。灰色の点線は O_{20} タイプの強的な四極子間相互作用をさらに加えた場合の計算結果である。それぞれのパラメータは、 $\langle 111 \rangle$ 方向で決定した値を用いた。四極子間相互作用を考慮することで、より実験結果を再現している。

さて、簡単のために、6.615 T の磁場を [001] 方向に結晶場と Zeeman 相互作用だけを考える。このとき、結晶場基底状態は次のような行列要素を持つ。

$$\langle O_{20} \rangle = \begin{pmatrix} 4.48 & 0 \\ 0 & -4.00 \end{pmatrix} \quad (154)$$

加えて、ゼロ磁場では縮退していた二重項も、無秩序相の節で述べたように、約 1.3 K だけ分裂する。四極子間相互作用を考えなくても、 O_{20} の有限の行列要素を持ち、縮退も解けるので、磁場を [001] に印加するとクロスオーバーになることが分かる。実際に、実験結果を見ると、10 K 以下の磁化率の増大は 2 K まで広がっており、クロスオーバーの効果であることが分かる。また、行列要素が +4.48 の値を持つのは、励起状態の Γ_1 と非対角要素を持つためである。

4.3.2 クロスオーバー領域の NMR スペクトル

この節では、4 T 以上の磁場中の NMR スペクトルの温度依存性について議論する。全ての Al(3) サイトについて測定した。サイト別に結果を示す。

3 α

図 97 に異なる磁場を印加した場合の 3 α サイトにおける Knight シフトの温度依存性を示す。10 K 以下の増大は、磁場を大きくするほどより広範囲の温度領域で現れている。

図 98 に 3 α サイトにおける $|- \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow | - \frac{1}{2} \rangle$ 間遷移の NMR スペクトルを示す。対である $| + \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{3}{2} \rangle$ 間遷移スペクトルは他の共鳴線と重なったために正確な測定ができなかった。この共鳴線の半値幅を図 99 に示す。3 K 付近までで半値幅は増大し、2 K 付近以下で減少する。3 β サイトからの類推で、線幅の振る舞いは超微細磁場の分布が原因である。この振る舞いは、超微細結合定数が大きな 3 β サイトの方が顕著に現れている。

図 100 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する異なる大きさの磁場を印加したときの 5 本の 3 α - NMR スペクトルの間隔の温度依存性を示す。NMR スペクトルの間隔幅は、電場勾配の大きさを反映する。100 K 以上では、降温に伴って共鳴線の間隔幅も増大する。これは、格子が縮むためである。100 K 以下では、我々の分解能では磁場と温度に依らない振る舞いを示した。この理由は未解決である。

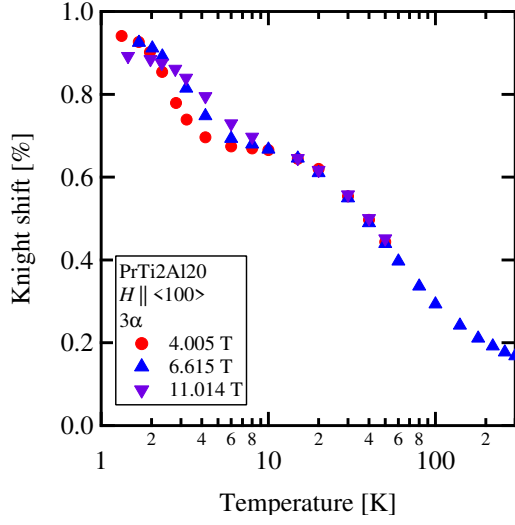


図 97: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する異なる磁場を印加したときの 3α サイトにおける Knight shift の温度依存性。赤丸、青三角、紫逆三角はそれぞれ 4.005 T, 6.615 T, 11.014 T の測定結果である。

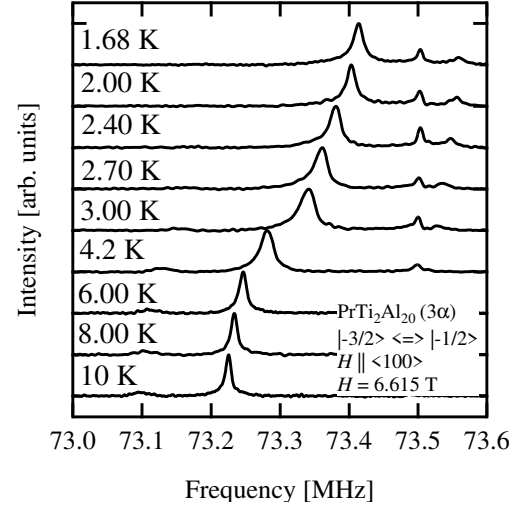


図 98: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3α - NMR スペクトルの温度依存性。 $|-3/2\rangle \rightleftharpoons |-1/2\rangle$ 間遷移である。

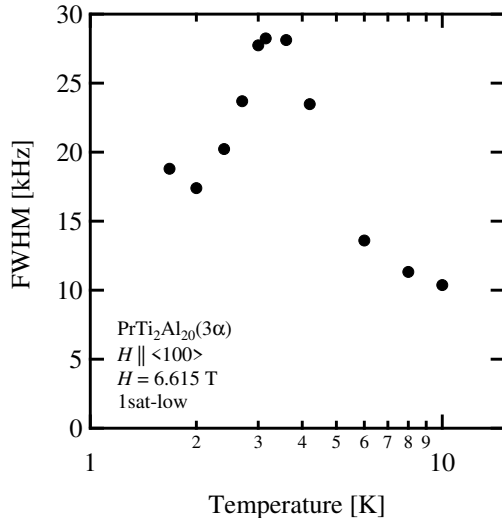


図 99: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3α - NMR スペクトルから見積もった半値幅。 $|+1/2\rangle \rightleftharpoons |+3/2\rangle$ 間遷移である。

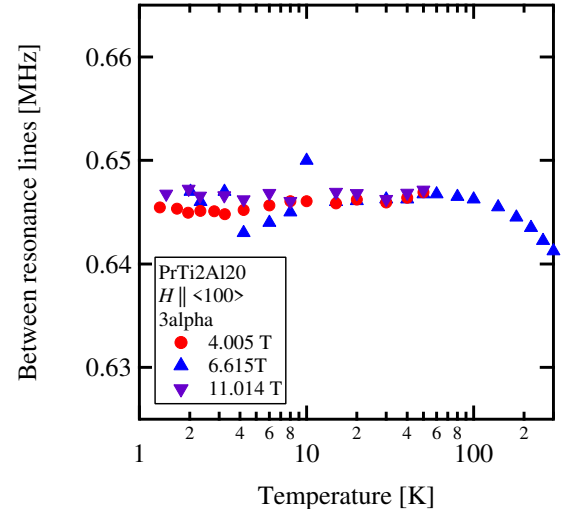


図 100: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に異なる大きさの磁場を印加したときの 5 本の 3α - NMR スペクトルの間隔の温度依存性。

3 β

図 101, 102 に 6.615 T の磁場を印加したときの 3 β サイトの $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移の NMR スペクトルを示す。10 K 以下でどちらも高周波側に移動しているの、移動の起源は超微細磁場である。また、図の赤矢印は、スペクトルが非対称となった際に、尾を引いている方向を示す。同じ温度で同じ方向に尾を引いているので、この非対称化の起源は超微細磁場の分布である。これらの共鳴線の半値幅を図 103, 104 に示す。3 α サイトと同様で ~ 3 K 付近でピークを持つ。また、最低温でスペクトルの分裂は観測されなかった。これは、磁場印加方向に対して、電子状態の対称性が無秩序相と変わらないことを意味する。

図 100 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 5 本の 3 β - NMR スペクトルの間隔の温度依存性を示す。4 K 以上では、降温に伴って電場勾配の大きさを反映する共鳴線の間隔幅は対数的に増大し、4 K 以下では急激に増大する。この振る舞いについても未解決である。

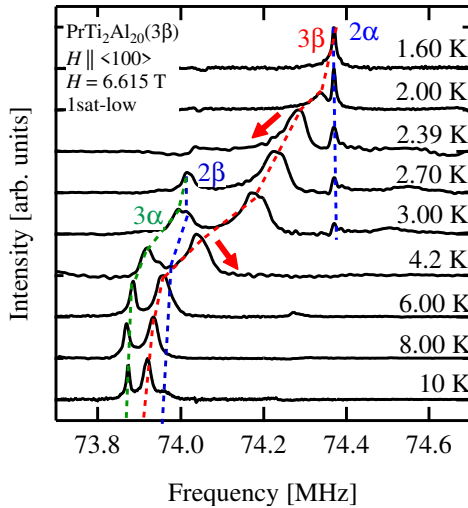


図 101: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3 β - NMR スペクトルの温度依存性。赤の点線のガイドラインの共鳴線が $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移である。赤矢印は非対称なスペクトルに対して、尾を引いている方向を示す。

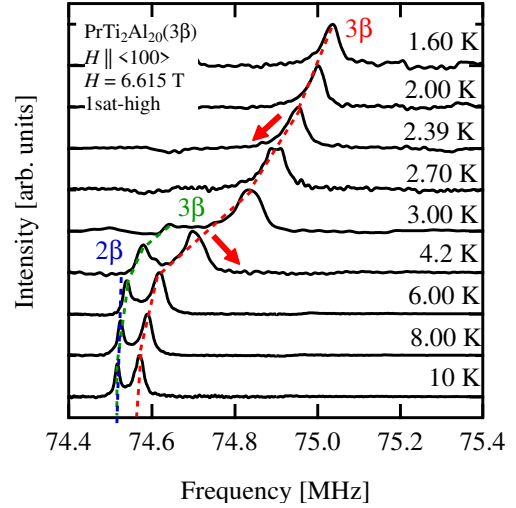


図 102: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3 β - NMR スペクトルの温度依存性。赤の点線のガイドラインの共鳴線が $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。赤矢印は非対称なスペクトルに対して、尾を引いている方向を示す。

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

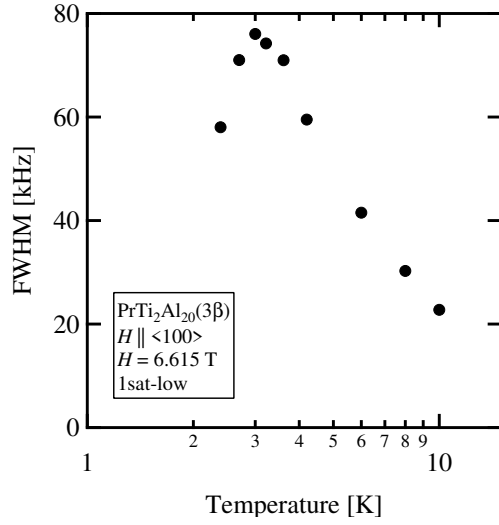


図 103: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3β - NMR スペクトルから見積もった半値幅。 $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$ 間遷移である。

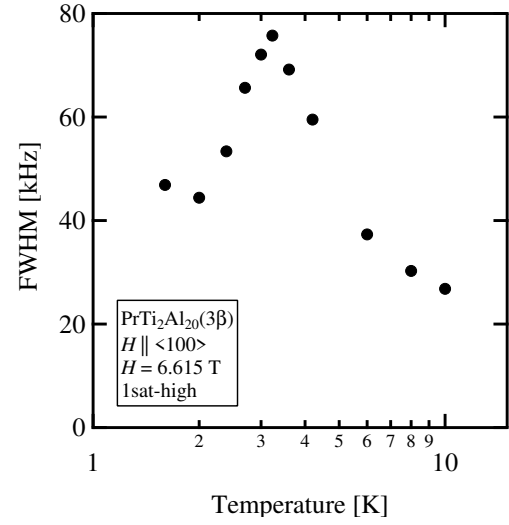


図 104: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3β - NMR スペクトルから見積もった半値幅。 $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間遷移である。

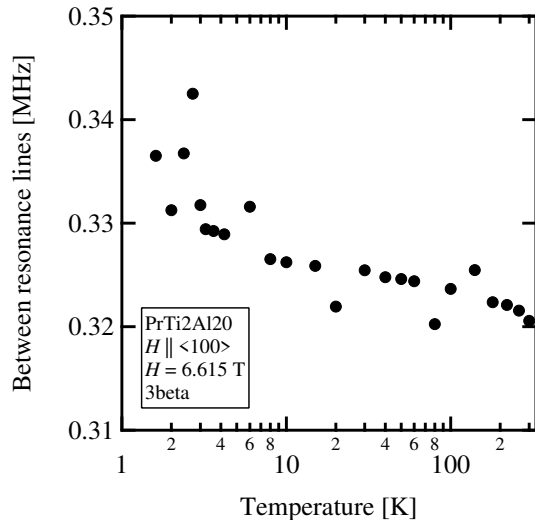


図 105: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 5 本の 3β - NMR スペクトルの間隔の温度依存性。

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

以上の振る舞いをまとめる。

1. 3α , 3β サイトの両方で、NMR スペクトルの分裂は見られなかった。これは、磁場印加方向に対して、電子状態の対称性が無秩序相と変わらないことを意味する。
2. 3α , 3β サイトの両方で、超微細磁場の分布によって NMR スペクトルが非対称になった後、再び対称化した (半値幅がピークを持つ)。
3. 3α , 3β サイトの両方で、Knight シフトが 10 K 以下で増大しているが、広範囲の温度領域で増大しているために転移温度を決定できない。

従って、磁化率が増大する O_{20} タイプの FQ(シングルドメイン) へのクロスオーバーと決定した。

4.3.3 磁場誘起相転移の発見と NMR スペクトル

この節では、3 T 以下の磁場中の NMR スペクトルについて議論する。全ての Al(3) サイトについて測定した。サイト別に結果を示す。

3 α

図 106, 107 に 1.0066 T の磁場を印加したときの 3 α サイトにおける $|\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{5}{2}\rangle$ 間共鳴線の温度依存性を示す。スペクトルは分裂しないで低周波側に移動する。図 108 における Knight シフトの温度依存性を示す。1.0 T が最も急峻な変化を示している。図 109 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066 T の磁場を印加したときの $|\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{5}{2}\rangle$ 間の 3 α - NMR スペクトルの間隔の温度依存性を示す。転移温度で飛びが見え、さらにわずかであるが降温に伴って転移温度いかでは上昇傾向があるように見える。飛びの原因は、線幅が広がり、共鳴周波数位置の決定に誤差が生じたためと考えられる。上昇傾向の理由は未解決である。

図 110, 111 に 1.5 K に温度を固定したときの 3 α サイトにおける $|\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{5}{2}\rangle$ 間共鳴線の磁場依存性を示す。黒線は励磁課程で、赤線は消磁課程である。 $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{5}{2}\rangle$ 間共鳴線は他のサイトとも重なるために、 $|\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ 間共鳴線で議論する。励磁課程と消磁課程でヒステリシスは見られなかった。そして、1.00 T では 1 本だった共鳴線が、1.15 T で突然高周波成分も現れ、磁場の増大に伴って高周波成分の強度は増大し、低周波成分は減少し、最後には 3.20 T で高周波成分のみが観測された。低周波成分と高周波成分の強度比を図 112 に示す。これらの振る舞いから、2 T 付近に 1 次の磁場誘起相転移が発見された。磁場依存性の未解決問題として、(1)2 相共存が広範囲の磁場で観測されていること、(2)2 T 付近で強度比が一定値をとることがある。

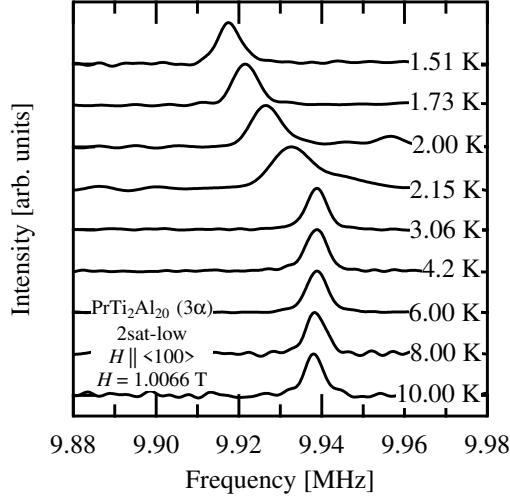


図 106: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066 T の磁場を印加したときの 3α - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{5}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。

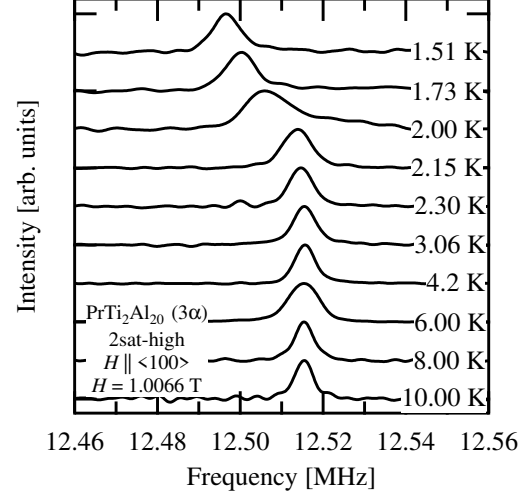


図 107: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066 T の磁場を印加したときの 3α - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{5}{2}\rangle$ 間遷移である。

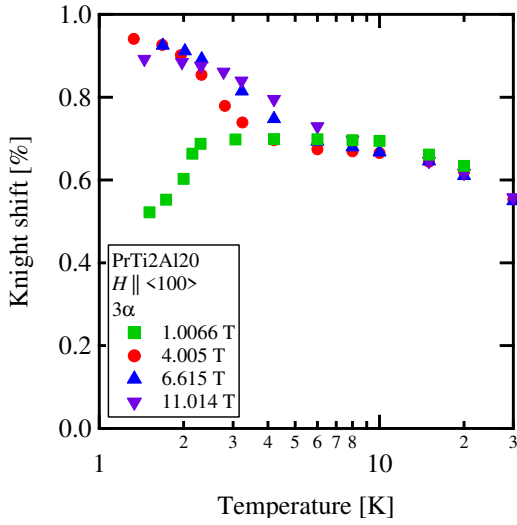


図 108: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066, 4.005, 6.615, 11.014 T の磁場を印加したときの 3α サイトにおける Knight シフトの温度依存性。

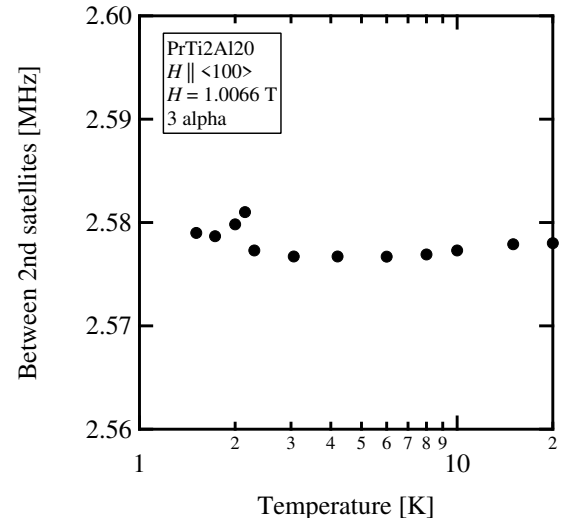


図 109: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066 T の磁場を印加したときの $|\frac{5}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{5}{2}\rangle$ 間の 3α - NMR スペクトルの間隔の温度依存性。

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

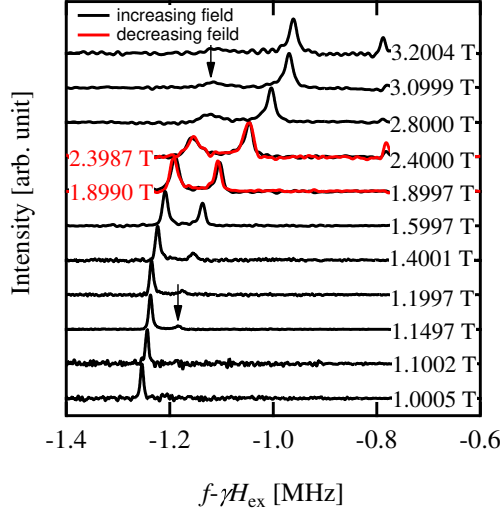


図 110: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対すして磁場を印加したときの 1.5 K における 3α - NMR スペクトルの磁場依存性。 $|-\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。黒線は励磁課程で、赤線は消磁課程である。

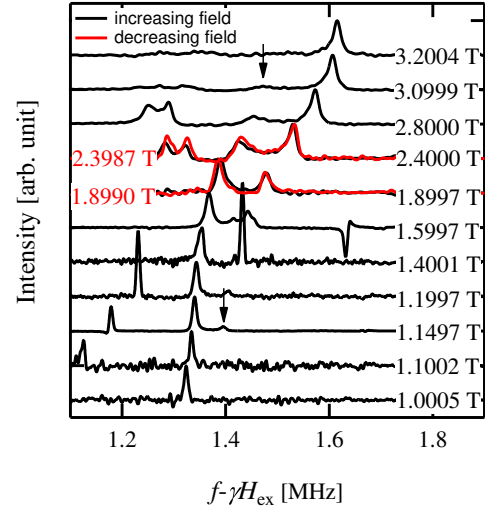


図 111: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対すして磁場を印加したときの 1.5 K における 3α - NMR スペクトルの磁場依存性。 $|+\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{5}{2}\rangle$ 間遷移である。黒線は励磁課程で、赤線は消磁課程である。

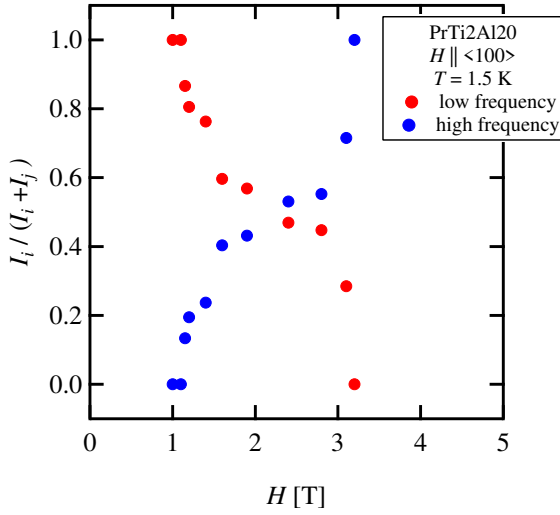


図 112: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対すして磁場を印加したときの 1.5 K における 3α - NMR スペクトルの磁場依存性の強度比。 $|-\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。赤丸は低周波成分で、青丸は高周波成分である。

3 β

図 113, 114 に示した 3 β サイトにおける $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ 間共鳴線の温度依存性を示す。3 α サイトと同様に、磁場印加方向の対称性は変わらずに、超微細磁場が変化して低周波側に移動した。図 115 に 3 β サイトにおける Knight シフトの温度依存性を示す。1.0 T は急峻な変化を示しているので、低磁場相へはクロス・オーバーではなく転移の振る舞いが観測された。

図 116 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066 T の磁場を印加したときの $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ 間の 3 β - NMR スペクトルの間隔の温度依存性を示す。転移温度付近で以上が見られるが、これは線幅が広がり、共鳴周波数位置の決定に誤差が生じたためと考えられる。温度依存性はほぼ見られなかった。

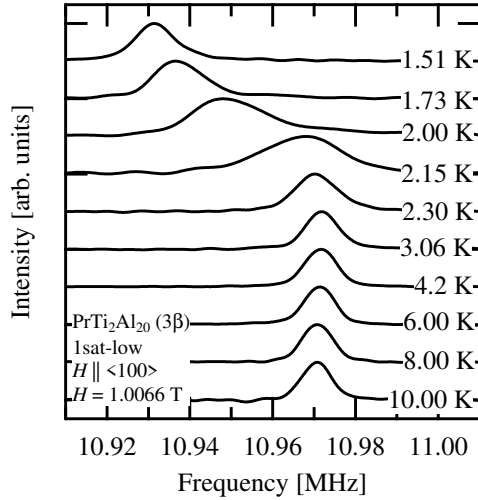


図 113: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066 T の磁場を印加したときの 3 β - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移である。

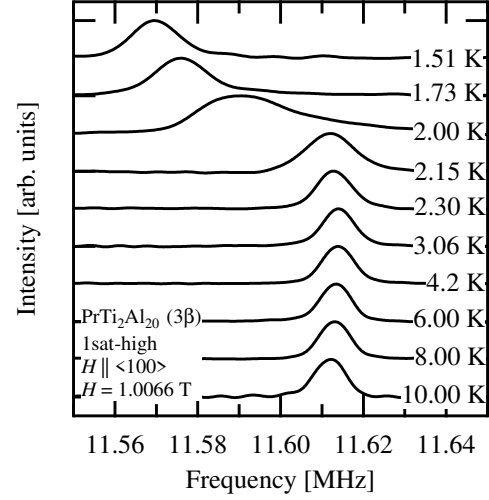


図 114: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066 T の磁場を印加したときの 3 β - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。

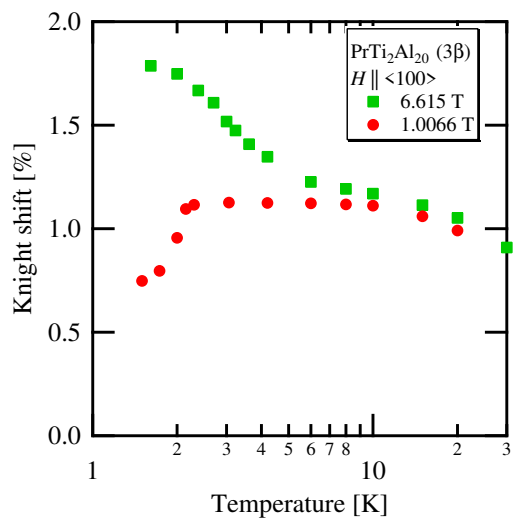


図 115: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066, 6.615 T の磁場を印加したときの 3β サイトにおける Knight シフトの温度依存性。

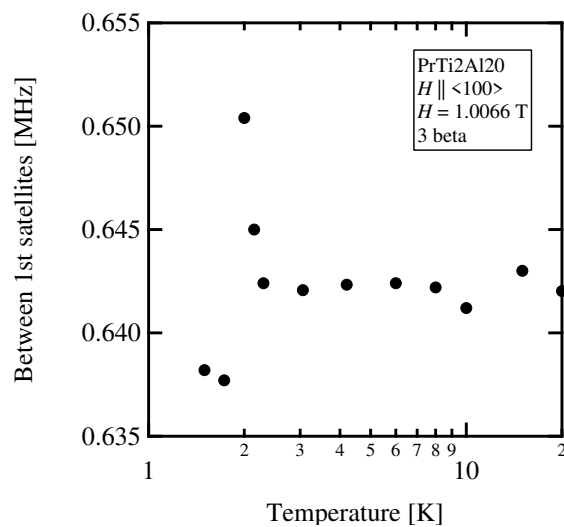


図 116: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.0066 T の磁場を印加したときの $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ 間の 3β - NMR スペクトルの間隔の温度依存性。

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

磁場誘起相転移についてまとめる。

1. 3α , 3β サイトの両方で、Knight シフトは減少した。
2. 3α サイトの磁場依存性より、2 T 付近で一次の磁場誘起相転移を発見した。
3. 3α , 3β サイトの両方で、NMR スペクトルの分裂は見られなかった。これは、磁場印加方向に対して、電子状態の対称性が無秩序相と変わらないことを意味する。

低磁場相の秩序構造については後の章で議論する。

4.3.4 磁化の温度依存性と磁場依存性

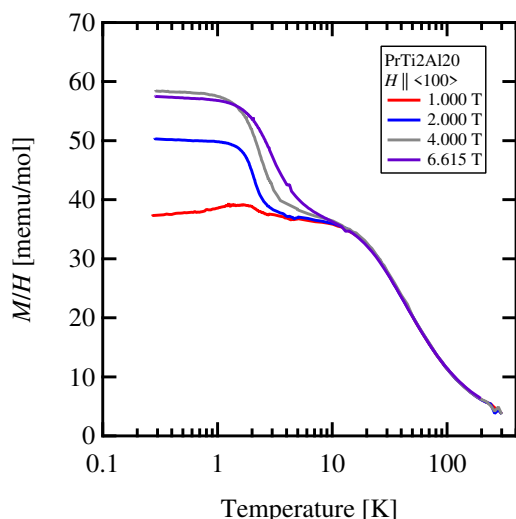


図 117: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615, 4.000, 2.000, 1.000 T 中の磁化率の温度依存性。

図 117 に $\langle 100 \rangle$ 方向に 6.615, 4.000, 2.000, 1.000 T の磁場を印加したときの磁化率の温度依存性を示す。0.3 – 300 K までの実験値である。クロスオーバー領域である 4 T 以上では、10 K 以下で磁化率が增大する。また、6.615 T の方が 4.000 T の結果よりもブロードな増大を示す。一方で、低磁場相である 1.000 T の測定では磁化率はほとんど変化しない。2 相共存領域である 2.000 T では、ちょうど中間の値をもつ。

図 118, 119 に 1.000, 4.000 T の実験結果と計算結果を示す。灰色の実線は O_{22} タイプの強四極子秩序状態、点線は O_{20} タイプの強四極子秩序状態を仮定した結果である。

$\langle 111 \rangle$ 方向で行った計算を今回も行った。結晶場、Zeeman 相互作用、双極子間相互作用、四極子間相互作用を分子場計算で求めた結果である。 O_{20} タイプの強四極子秩序状態を仮定した計算では、磁化率は低温で増大する一方で、 O_{22} タイプでは磁化率はほぼ一定の振る舞いとなる。1.000 T の実験値は大きな増大は見られないので、 O_{22} タイプの振る舞いが似ている。4.000 T では O_{20} タイプの振る舞いが似ている。高磁場領域は先行研究 [32] と前節の磁化率・NMR から O_{20} タイプの強四極子秩序状態へのクロスオーバーであることが分かっている。

図 120, 121 にそれぞれ $\langle 100 \rangle$ 方向に磁場を印加した時の磁化、磁化率の磁場依存性を示す。約 2 T で磁化率はピークを持つ。そして、2 K 以上では明瞭なピークは見られない。

以上より、NMR と磁化の異なるプローブ、そして異なる試料で磁場誘起相転移が観測された。

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

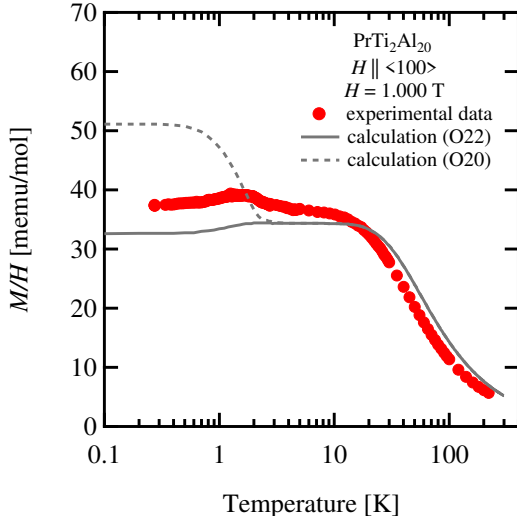


図 118: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 1.000 T 中の磁化率の温度依存性と計算結果。赤丸は実験結果である。灰色の実線は O_{22} タイプの強四極子秩序状態、点線は O_{20} タイプの強四極子秩序状態を仮定した結果である。

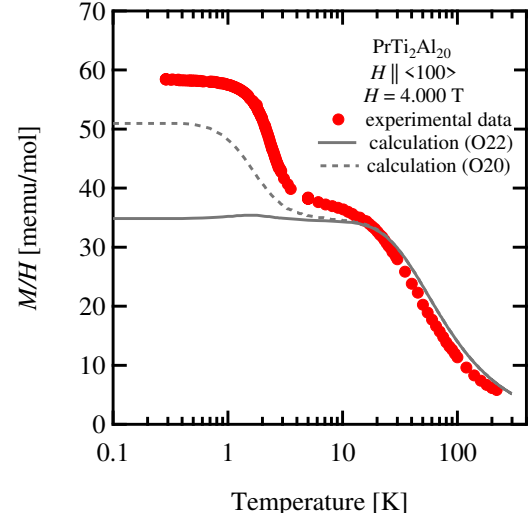


図 119: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 4.000 T 中の磁化率の温度依存性と計算結果。赤丸は実験結果である。灰色の実線は O_{22} タイプの強四極子秩序状態、点線は O_{20} タイプの強四極子秩序状態を仮定した結果である。

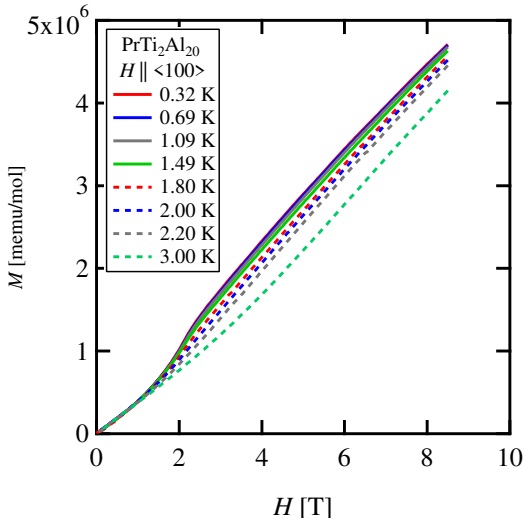


図 120: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する磁化の磁場依存性。0.32 – 3.00 K の温度領域で測定した。

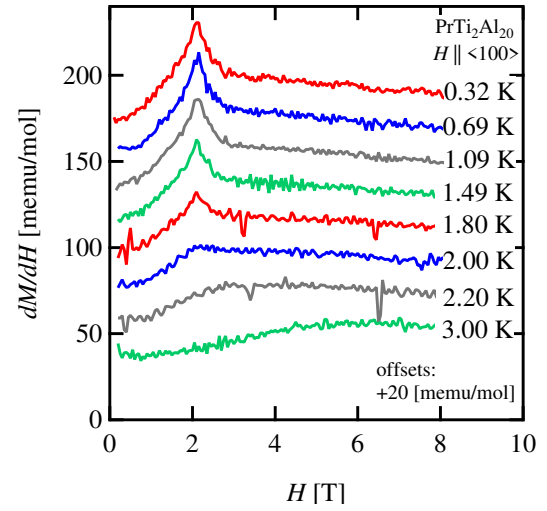


図 121: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する磁化の磁場依存性。0.32 – 3.00 K の温度領域で測定した。

4.3.5 低磁場相の秩序構造の決定

<111>方向の議論と同様に、(i) 局所対称性、(ii) 超微細磁場の議論を行うことで、低磁場相の秩序構造の決定を行う。

(i) 局所対称性

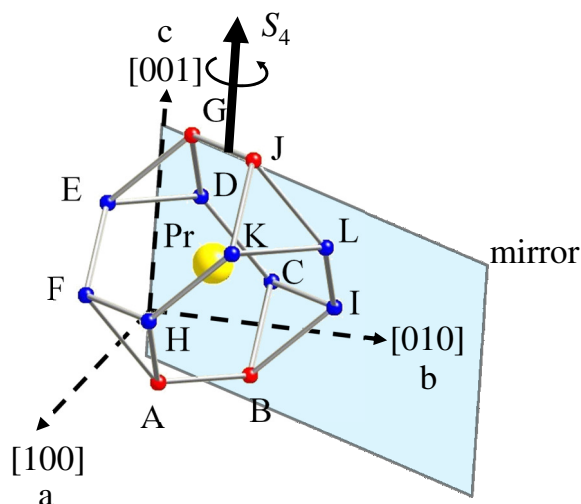


図 122: Pr サイトと籠を構成している Al(3) サイト。赤, 緑, 青丸は 3α , 3β サイトである。Al(3) サイトをそれぞれ A~L までラベルした。

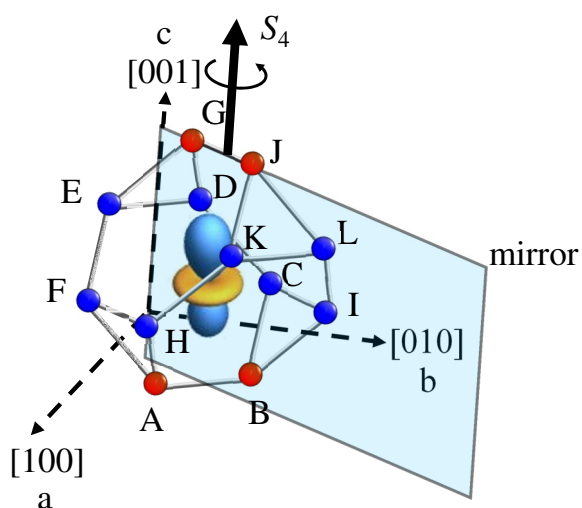


図 123: O_{20} と Al(3) サイト。半透明な面は鏡面である。

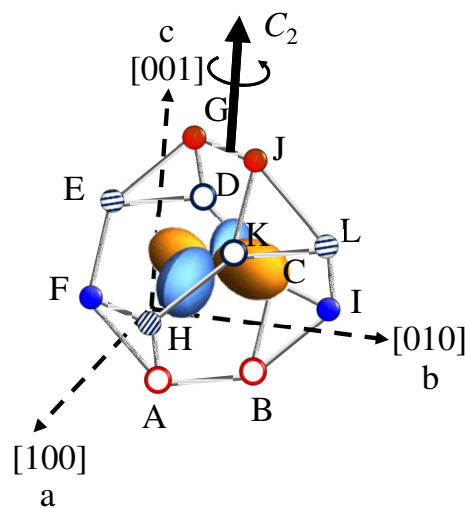


図 124: O_{22} と Al(3) サイト。

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

ゼロ磁場では全て等価であった Al(3) サイトは、[001] 方向に磁場を印加した時、3 回回転対称性を失って、 3α , 3β サイトに分裂する。図 86 に Pr サイトと籠を構成している Al(3) サイトを示す。赤、青丸は 3α , 3β サイトである。Al(3) サイトをそれぞれ A~L までラベルした。このとき、Pr サイトの電子の空間対称性は [001] 方向の 4 回反軸及び c 軸と [110] 方向を含む鏡面だけが存在する。

O_{20} 秩序の場合、[001] 方向の 4 回反軸及び c 軸と [110] 方向を含む鏡面は破れない (図 123)。従って、共鳴線は分裂しない。反強四極子秩序状態の場合は、各サイトと $4f$ 電子の電荷分布の距離が変わるために、それぞれのサイトの共鳴線は 2 本に分裂する。

O_{22} 秩序の場合は、4 回反軸対称性及び鏡面对称性は破れて、[001] 方向の 2 回回転軸のみが保存される (124)。従って、A と B, G と J, C と H, D と K, E と L, F と I が等価になるので、 3α , 3β サイトの共鳴線は 2, 4 本に分裂する。反強四極子秩序状態の場合は $\langle 111 \rangle$ の議論と同様で、共鳴線の分裂数は変わらない。

この議論を表 30, 31 にまとめる。実験結果を再現しているのは、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態である。

表 30: 局所的な構造の歪みから考えられる、[001] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3α サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3α site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	1	2
AFO	2(1:1)	2(1:1)

表 31: 局所的な構造の歪みから考えられる、[001] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3β サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3β site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	1	4
AFO	2(1:1)	4(1:1)

(ii) 超微細磁場

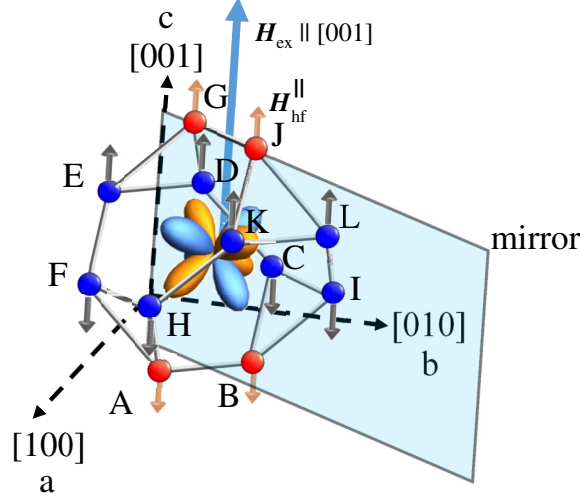


図 125: T_{xyz} タイプの磁気八極子モーメントと Al(3) サイト。赤色, 青色のサイトは 3α , 3β サイトである。磁気八極子モーメントの黄色と青色はそれぞれ位相の $+$, $-$ を表す。半透明面は、J サイトと Pr サイト上に存在する鏡面である。水色の矢印は外部磁場である。オレンジと灰色の矢印は、磁気八極子による超微細磁場の外部磁場方向の成分である。

秩序変数が O_{20} , O_{22} の場合、磁化率は変化する一方で外部磁場に対して垂直な磁気双極子モーメントは誘起されない。従って、強四極子秩序状態では共鳴線は分裂しない。反強四極子秩序状態では、全ての Al(3) サイトの共鳴線は 2 本に分裂する。次に T_{xyz} の場合について考える。 $\langle 111 \rangle$ の場合と同様に、図 125 のように、Al(3) サイトをそれぞれ A~L までラベルした。このとき、表 24 を参考にしながら、超微細磁場と外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ を求めた。その結果を表 32 に載せた。従って、次の関係式が成立する。

$$H_{hf}^{(A)} = H_{hf}^{(B)} = -H_{hf}^{(G)} = -H_{hf}^{(J)} \quad (155)$$

$$H_{hf}^{(C)} = H_{hf}^{(F)} = H_{hf}^{(H)} = H_{hf}^{(I)} = -H_{hf}^{(D)} = -H_{hf}^{(E)} = -H_{hf}^{(K)} = -H_{hf}^{(L)} \quad (156)$$

従って、図 125 のように 2 種類の超微細磁場が生じるので、全ての Al(3) サイトの共鳴線は 2 本に分裂する。反強的秩序状態の場合も変わらない。以上の議論をまとめたのが表 33, 34 である。実験結果を表しているのは、 O_{20} と O_{22} タイプの強四極子秩序状態である。 O_{22} は局所対称性の議論と異なった結果である。

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

後述の理論から O_{20} と O_{22} が混ざった秩序変数の強四極子秩序状態であることが提案されており、それぞれの割合は磁場の大きさに依って変化する。その割合は、数値計算からほぼ O_{20} タイプなので、今回の測定の分解能では共鳴線の分裂数に変化がなかったと考えられる。

表 32: T_{xyz} による超微細磁場と、[001] 方向に磁場を印加した時の外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ 。() はサイト名。

ラベル名	$\vec{H}_{hf}^{(i)}$	$\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$	ラベル名	$\vec{H}_{hf}^{(i)}$	$\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$
A(3α)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_1 \\ -a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_3 T_{xyz}$	G(3α)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ -a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu a_3 T_{xyz}$
B(3α)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ a_1 \\ -a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_3 T_{xyz}$	J(3α)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu a_3 T_{xyz}$
C(3β)	$\mu \begin{pmatrix} -a_3 \\ a_1 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_1 T_{xyz}$	H(3β)	$\mu \begin{pmatrix} a_3 \\ -a_1 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_1 T_{xyz}$
D(3β)	$\mu \begin{pmatrix} -a_3 \\ -a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu a_1 T_{xyz}$	I(3β)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ a_3 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_1 T_{xyz}$
E(3β)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ -a_3 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu a_1 T_{xyz}$	K(3β)	$\mu \begin{pmatrix} a_3 \\ a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu a_1 T_{xyz}$
F(3β)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_3 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu a_1 T_{xyz}$	L(3β)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ a_3 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu a_1 T_{xyz}$

4.3 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 33: 局所的な構造の歪みから考えられる、[001] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3α サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3α site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	1	1	2(1:1)
AFO	2(1:1)	2(1:1)	2(1:1)

表 34: 局所的な構造の歪みから考えられる、[001] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3β サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3β site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	1	1	2(1:1)
AFO	2(1:1)	2(1:1)	2(1:1)

4.3.6 四極子転移と超微細結合定数

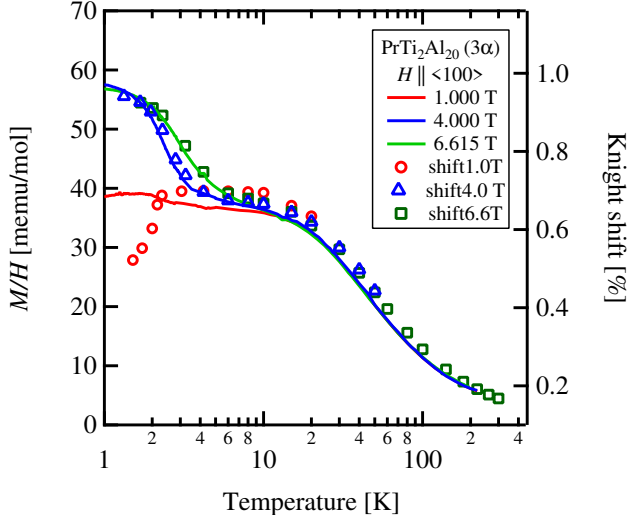


図 126: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ の磁場を印加したときの 3α サイトの Knight シフトと磁化率の温度依存性。シンボルが Knight シフトで実線が磁化率である。

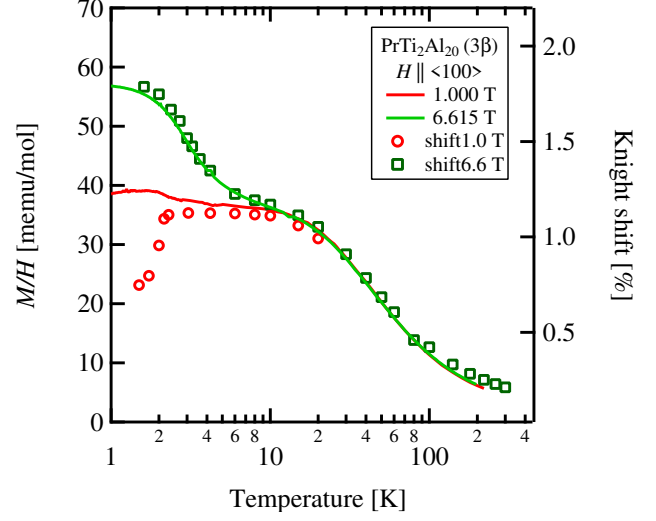


図 127: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ の磁場を印加したときの 3β サイトの Knight シフトと磁化率の温度依存性。シンボルが Knight シフトで実線が磁化率である。

図 126, 127 に (a) 3α , (b) 3β サイトにおける $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する Knight シフトと磁化率の温度依存性を示す。どちらのサイトもクロスオーバー領域である 4.0, 6.6 T では全ての温度領域で磁化と Knight シフトはスケールしている。一方で、低磁場相では転移に伴って、Knight シフトは急激に減少している。従って、低磁場相だけに超微細結合定数の変化が現れている。この理由は未解決である。

4.3.7 温度－磁場相図

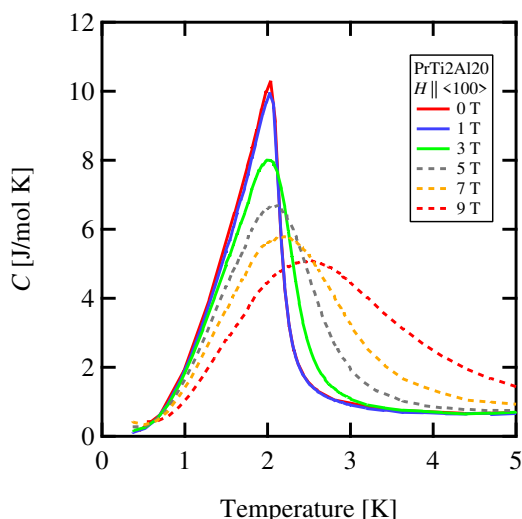


図 128: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する異なる磁場を印加した時の比熱 [31]。

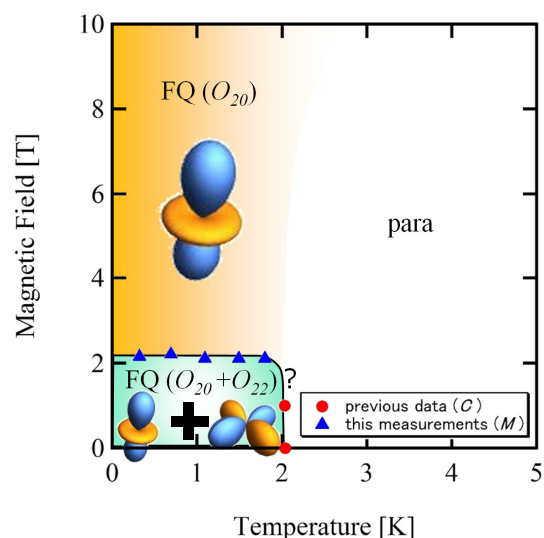


図 129: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する温度－磁場相図。転移温度は先行研究の比熱から決定した [31]。転移磁場は磁化率のピークの位置とした。秩序構造は NMR から決定した。FQ は強四極子秩序相を示す。

図 128 に先行研究の比熱の温度依存性を示す [31]。0, 1 T は鋭いピークを示す一方、3 T 以上ではブロード化する。これはクロスオーバーのためである。低磁場のピークの温度を転移温度とした。また、前節の磁化率の磁場依存性で、磁化率のピークを転移磁場とした。秩序構造は NMR と磁化から決定した。以上の作業によって描いた相図が図 129 である。高磁場はクロスオーバーであるので転移温度を定義することはできない。また、低磁場相であるが、共鳴線の分裂数からは、厳密には対称性の議論によって O_{20} タイプのみが実験を再現する。誘起双極子の議論では、 O_{20} も O_{22} タイプの両方が説明可能である。後述の理論から O_{20} と少量の O_{22} が混ざった秩序変数の強四極子秩序状態であることが提案されており、それぞれの割合は磁場の大きさに依って変化する。NMR スペクトルでは、少量の O_{22} を検出できなかった可能性がある。

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$)

4.4.1 磁化の温度依存性とクロスオーバー

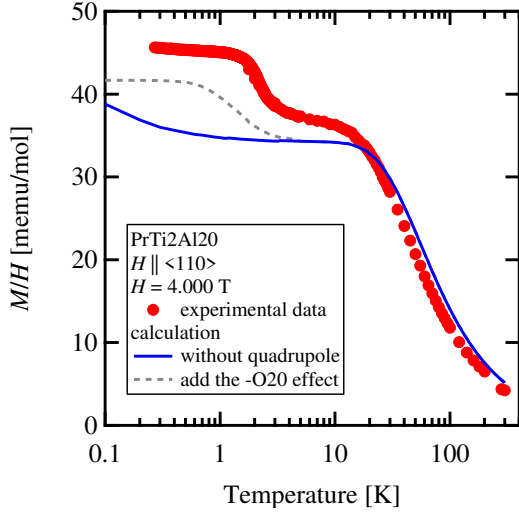


図 130: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 4.000 T 中の磁化率の温度依存性。赤丸は実験結果で、曲線は本文中に詳細を述べる計算結果である。

図 130 に $\langle 110 \rangle$ 方向に 4.000 T の磁場を印加したときの磁化率の温度依存性を示す。赤丸が 0.3 – 200 K までの実験値である。10 K 以下で再び急激な増大が見られる。

$\langle 100 \rangle$ 方向で行った計算を今回も行った。青色の実線は、結晶場、Zeeman 相互作用、双極子間相互作用を分子場計算で求めた結果である。灰色の点線は $-O_{20}$ タイプの強的な四極子間相互作用をさらに加えた場合の計算結果である。それぞれのパラメータは、 $\langle 111 \rangle$ 方向で決定した値を用いた。四極子間相互作用を考えることで、より実験結果を再現している。

さて、簡単のために、4.000 T の磁場を $[110]$ 方向に結晶場と Zeeman 相互作用だけを考える。このとき、結晶場基底状態は次のような行列要素を持つ。

$$\langle O_{20} \rangle = \begin{pmatrix} -4.01 & 0 \\ 0 & 3.79 \end{pmatrix} \quad (157)$$

左上の行列要素が基底状態の固有値である。加えて、ゼロ磁場では縮退していた二重項は約 0.57 K だけ分裂する。四極子間相互作用を考えなくても、 O_{20} の有限の行列要素を持ち、縮退も解けるので、磁場を $[110]$ に印加するとクロスオーバーになることが分かる。実際に、実験結果を見ると、10 K 以下の磁化率の増大は 2 K まで広がっており、クロスオーバーの効果であることが分かる。 $\langle 100 \rangle$ 方向のクロスオーバーとの違いは、 $\langle 100 \rangle$ 方向は +4.48 が基底状態の固有値である一方で、 $\langle 110 \rangle$ 方向は -4.01 が基底状態の固有値である。

4.4.2 クロスオーバー領域の NMR スペクトル

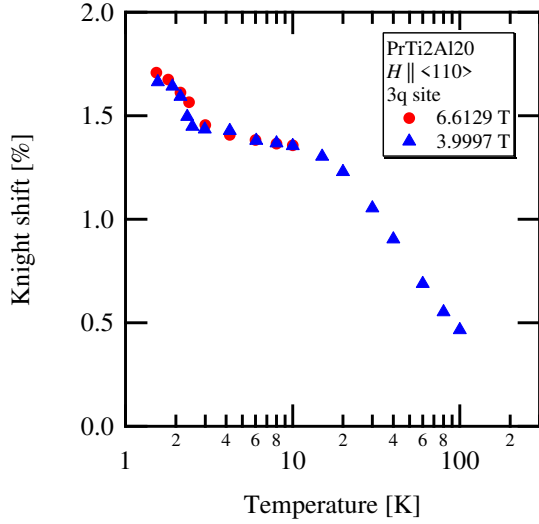


図 131: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 3q サイトの Knight シフトの温度依存性。赤丸, 青三角が 6.6129, 3.997 T の結果である。

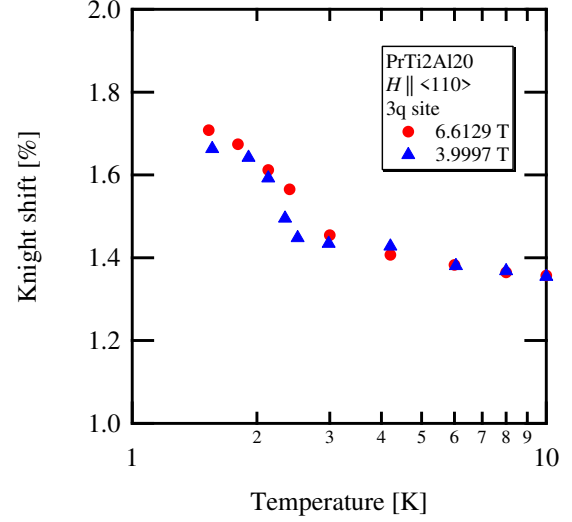


図 132: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 3q サイトの Knight シフトを 10 K 以下で拡大した温度依存性。

図 131 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 3q サイトの Knight シフトの温度依存性を示す。赤丸, 青三角が 6.6129, 3.997 T の結果である。どちらの磁場でも、ほぼ同様な温度依存性を示す。但し、10 K 以下に注目すると、図 132 のように、6.6129 T の方が Knight シフトの上昇は多少ブロード化している。これは、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ でも見られた特徴であるが、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ の方がよりブロード化が顕著であった。

図 133, 134 に 6.6129 T の磁場を印加したときの 3q サイトの $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle, |+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間遷移の NMR スペクトルを示す。10 K 以下でどちらも高周波側に移動しているため、移動の起源は超微細磁場である。また、3 K 以下でスペクトルがブロード化している。図 133, 134 のスペクトルと後の節で詳しく議論する予定の 2 T 付近のクロスオーバー領域のスペクトルとを比較すると、磁場の増大に伴って線幅は増大していることが分かる。従って、このブロード化は超微細磁場が起源と考えられる。これらの振る舞いは磁場方向の対称性が変わっていないことを示唆するのでクロスオーバーで説明可能である。

図 135, 136 に 3.9997 T の磁場を印加したときの 3q サイトの $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle, |+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間遷移の NMR スペクトルを示す。6.6129 T と同様な振る舞いである。

$\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle, |+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間の 3q - NMR スペクトルの間隔

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

の温度依存性を示す。赤丸、青三角が 6.6129, 3.997 T の結果である。6.6129 T はスペクトルのブロード化のために決定精度が悪い。3.997 T で 40 K 以下で昇温に伴って 3q - NMR スペクトルの間隔が広がったのは、他の磁場印加方向と同様に、熱が原因の格子の縮小を反映していると考えられる。30 K 以下の振る舞いは未解決である。

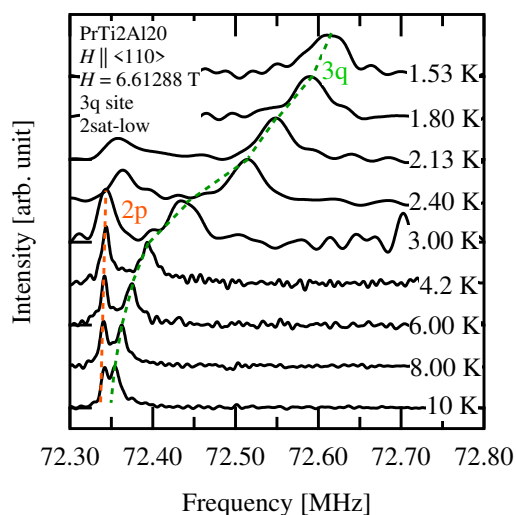


図 133: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 6.6129 T の磁場を印加したときの 3q - NMR スペクトルの温度依存性。 $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$ 間遷移である。

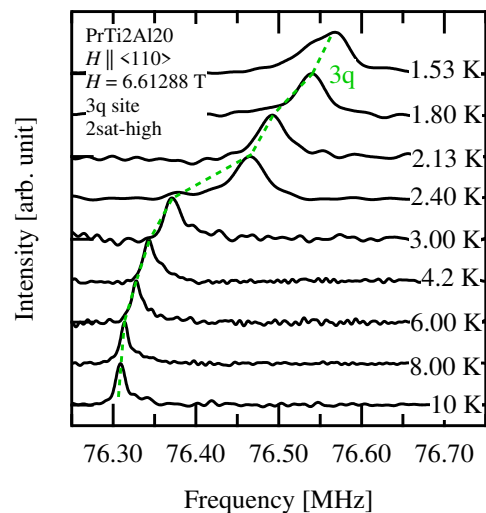


図 134: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 6.6129 T の磁場を印加したときの 3q - NMR スペクトルの温度依存性。 $|+3/2\rangle \rightleftharpoons |+5/2\rangle$ 間遷移である。

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

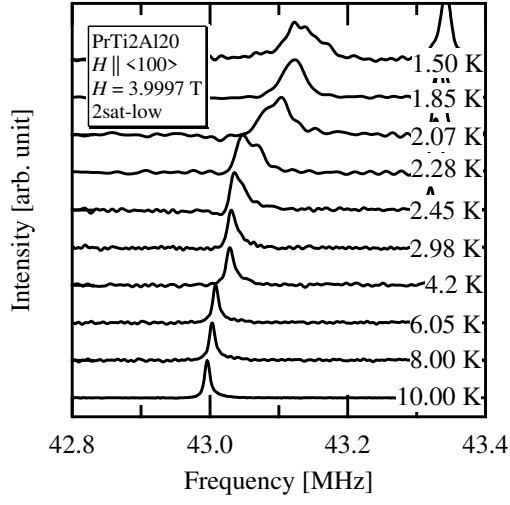


図 135: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 3.9997 T の磁場を印加したときの 3q - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。

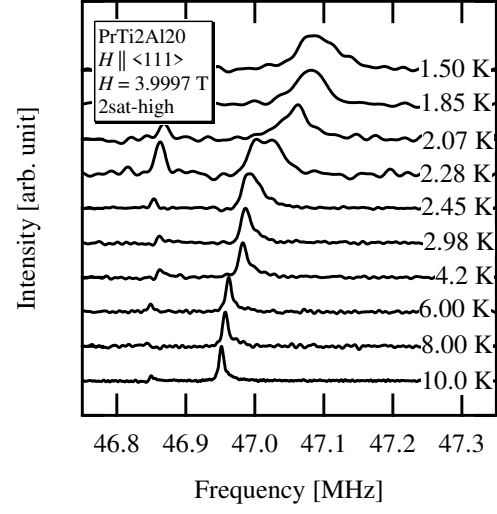


図 136: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 3.9997 T の磁場を印加したときの 3q - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{5}{2}\rangle$ 間遷移である。

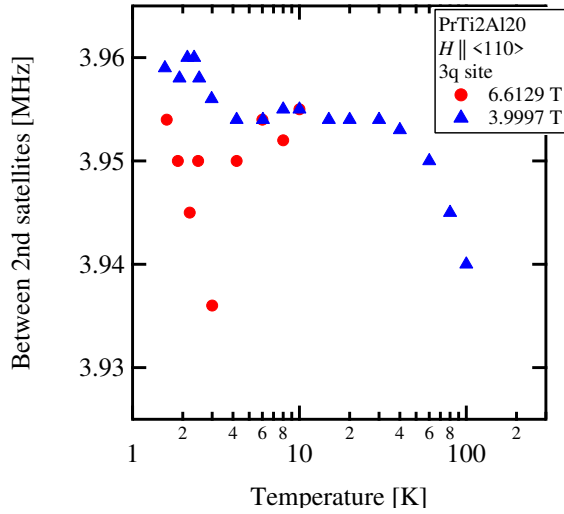


図 137: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する $|\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{5}{2}\rangle$ 間の 3q - NMR スペクトルの間隔の温度依存性。赤丸, 青三角が 6.6129, 3.9997 T の結果である。

4.4.3 磁場誘起相転移の発見と NMR スペクトル

この節では、3 T 以下の磁場中の NMR スペクトルについて議論する。3q 及び 3p サイトについて測定した。サイト別に結果を示す。

3q

図 138, 139 に $|\frac{5}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{5}{2}\rangle$ 間遷移の 3q サイトの NMR スペクトルの磁場依存性を示す。黒線は磁場冷却課程 (FC) で赤線はゼロ磁場冷却課程 (ZFC) を施した。0.6 – 2.5 T の範囲で測定を行った。0.6 T 以下はパワーアンプの特性周波数の問題で測定はできなかった。

どちらも磁場の増大に伴って、高周波成分のスペクトル強度は増大する一方で低周波成分のスペクトルの強度は減少している。また、全ての磁場で低周波成分と高周波成分のスペクトルは分離して存在しているので、一次の磁場誘起相転移である。図 140 に図 138 の低周波成分と高周波成分のスペクトルの強度比を示す。色塗り, 白抜きは ZFC, FC を施した。ヒステリシスの議論はデータの散布が大きいため議論が難しい。また、ゼロ磁場まで強度比は外挿できるので、転移の始まりはゼロ磁場付近と予想できる。

図 141, 142, 143, 144 に 0.99685 T の磁場を印加したときの 3q-NMR スペクトルを示す。 $|\frac{5}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{5}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。全ての共鳴線は低周波側の方がシャープなので、この分裂は超微細磁場が起源である。この分裂は 2 相共存を表す。低磁場による共鳴線は 1 本だけである。

図 146 に 3q サイトの Knight シフトの温度依存性を示す。青三角, 緑四角, 赤丸はそれぞれ 0.6014, 0.9969, 6.6129 T である。低磁場相の成分は 0.6, 1.0 T で一致している一方、高磁場相の成分は磁場依存性が見られる。この理由は解決していない。

図 147 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 6.6129 T の磁場を印加したときの $|\frac{5}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{5}{2}\rangle$ 間と $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$ 間の 3q - NMR スペクトルの間隔の温度依存性を示す。赤色は 0.6014 T で青色は 0.9969 T の結果である。0.9969 T は、色塗りが $|\frac{5}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{5}{2}\rangle$ 間, 白抜きが $|\frac{3}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{3}{2}\rangle$ 間の結果である。我々の分解能では、変化は見られなかった。

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

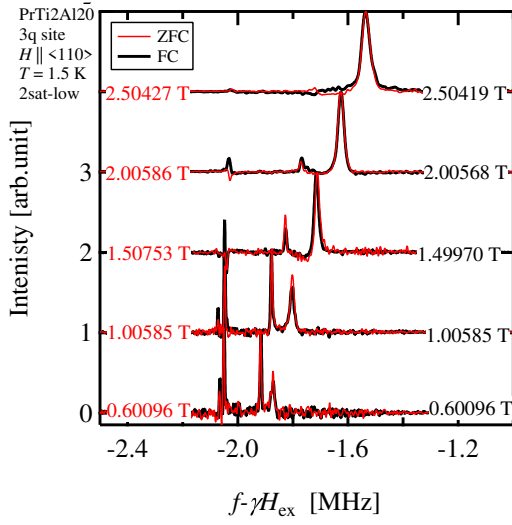


図 138: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 1.5 K の 3q - NMR スペクトルの磁場依存性。 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。黒線は磁場冷却課程 (FC) で赤線はゼロ磁場冷却課程 (ZFC) を施した。

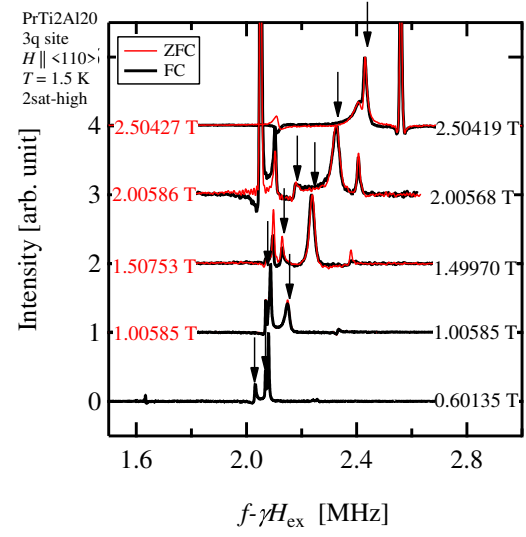


図 139: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 1.5 K の 3q - NMR スペクトルの磁場依存性。 $|+5/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間遷移である。黒線は磁場冷却課程 (FC) で赤線はゼロ磁場冷却課程 (ZFC) を施した。

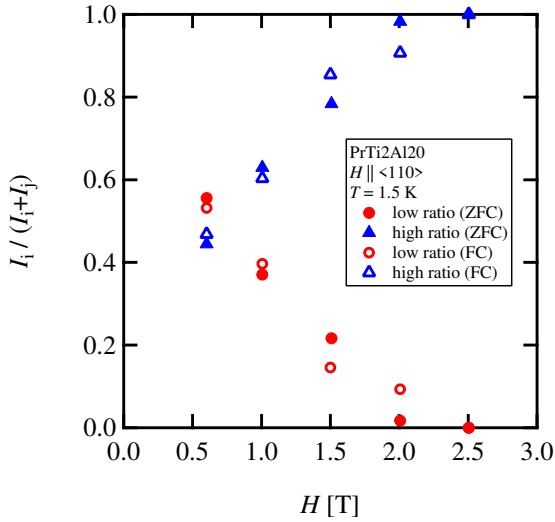


図 140: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 1.5 K の 3q - NMR スペクトルの強度比の磁場依存性。 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。赤丸は低周波成分で青三角は高周波成分の強度比を表す。色塗り, 白抜きは ZFC, FC, を施した。

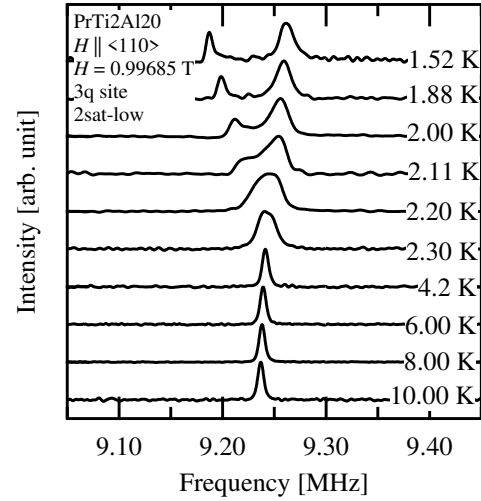


図 141: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 0.99685 T の磁場を印加したときの 3q - NMR スペクトルの温度依存性。 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

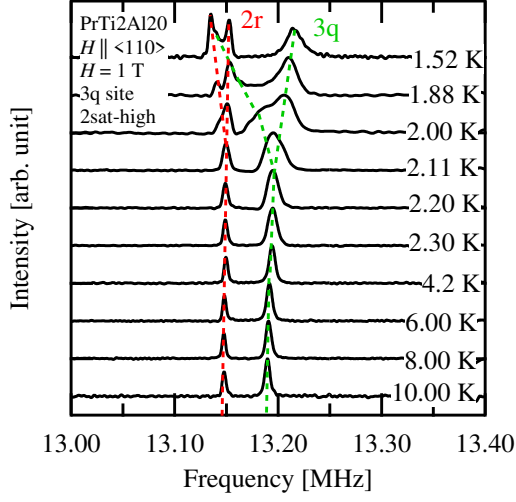


図 142: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 0.99685 T の磁場を印加したときの 3q - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{5}{2}\rangle$ 間遷移である。

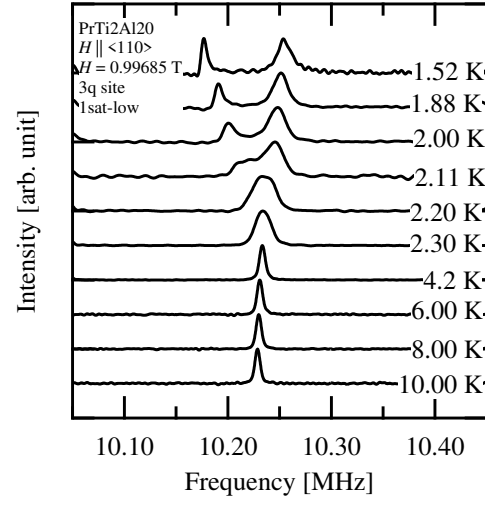


図 143: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 0.99685 T の磁場を印加したときの 3q - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移である。

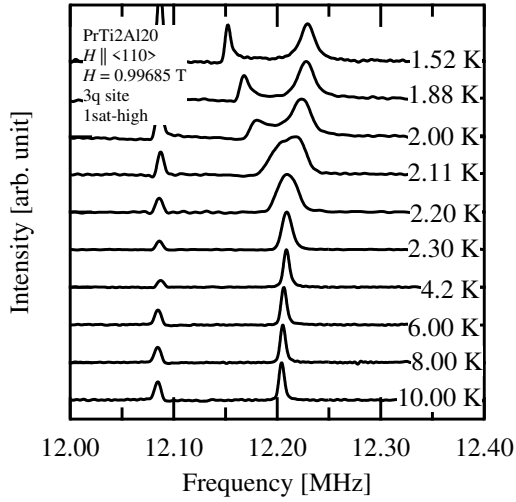


図 144: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 0.99685 T の磁場を印加したときの 3q - NMR スペクトルの温度依存性。 $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。

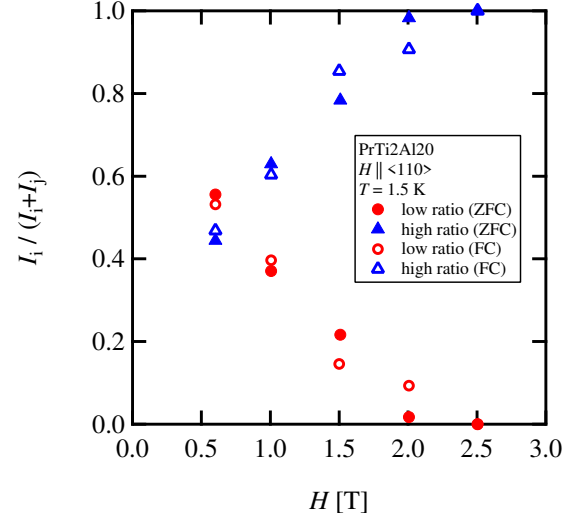


図 145: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 1.5 K の 3q - NMR スペクトルの強度比の磁場依存性。 $|\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。赤丸は低周波成分で青三角は高周波成分の強度比を表す。色塗り, 白抜きは ZFC, FC, を施した。

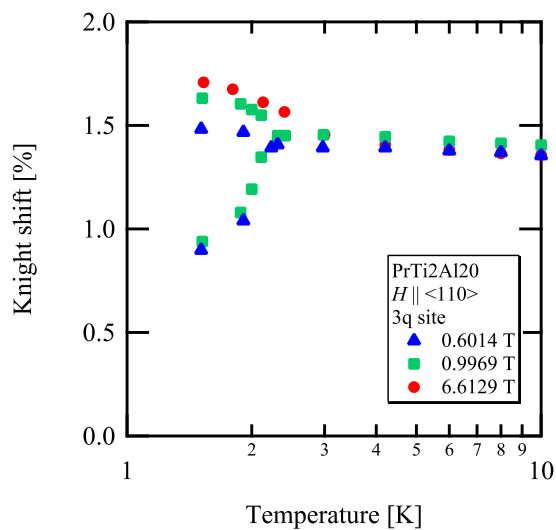


図 146: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対するの 3q サイトの Knight シフトの温度依存性。青三角、緑四角、赤丸はそれぞれ 0.6014, 0.9969, 6.615 T を示す。

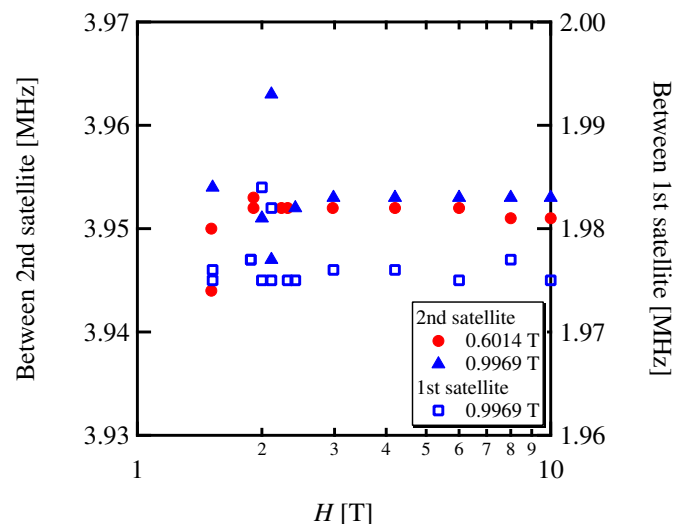


図 147: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 6.6129 T の磁場を印加したときの $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間と $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間の 3q - NMR スペクトルの間隔の温度依存性。赤色は 0.6014 T で青色は 0.9969 T の結果である。0.9969 T は、色塗りが $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間、白抜きが $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間の結果である。

3p

図 138 に $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$ 間遷移の 3p サイトの NMR スペクトルの磁場依存性を示す。3p サイトも同様に、磁場の増大に伴って高周波成分のスペクトル強度は増大する一方で低周波成分のスペクトルの強度は減少している。また、全ての磁場で低周波成分と高周波成分のスペクトルは分離して存在しているので、一次の磁場誘起相転移である。図 139 に低周波成分と高周波成分のスペクトルの強度比を示す。色塗り, 白抜きは ZFC, FC を施した。こちらのサイトもヒステリシスは見られなかった。図 150 に 0.99685 T の磁場を印加したときの 3p - NMR スペクトルを示す。3q サイトと同様に、この分裂は 2 相共存のためと考えられる。低磁場による共鳴線は 1 本である。

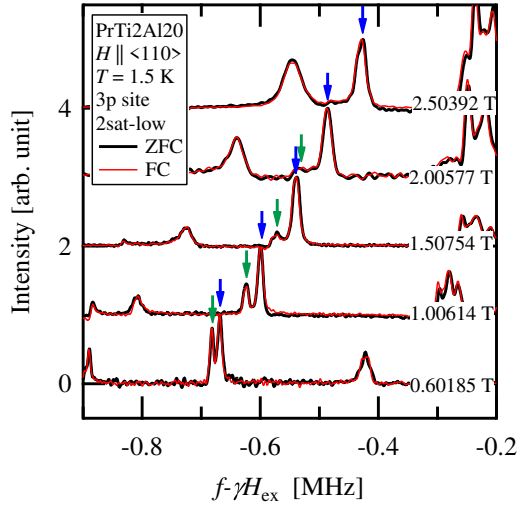


図 148: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 1.5 K の 3p - NMR スペクトルの磁場依存性。 $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$ 間遷移である。黒線は磁場冷却課程 (FC) で赤線はゼロ磁場冷却課程 (ZFC) を施した。青, 緑矢印は高周波成分, 低周波成分の 3p サイトの共鳴線位置を表す。

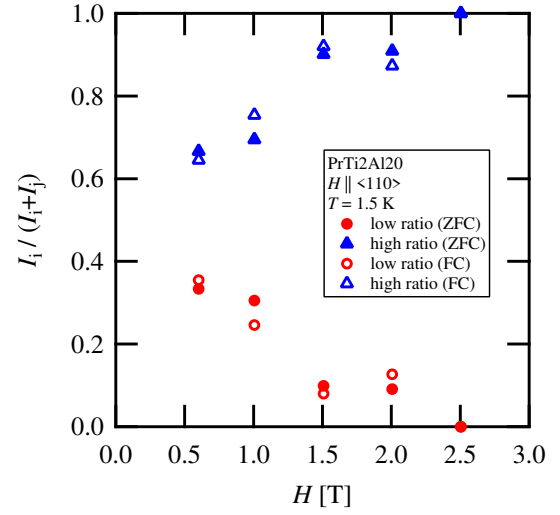


図 149: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 1.5 K の 3p - NMR スペクトルの強度比の磁場依存性。 $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$ 間遷移である。赤丸は低周波成分で青三角は高周波成分の強度比を表す。色塗り, 白抜きは ZFC, FC を施した。

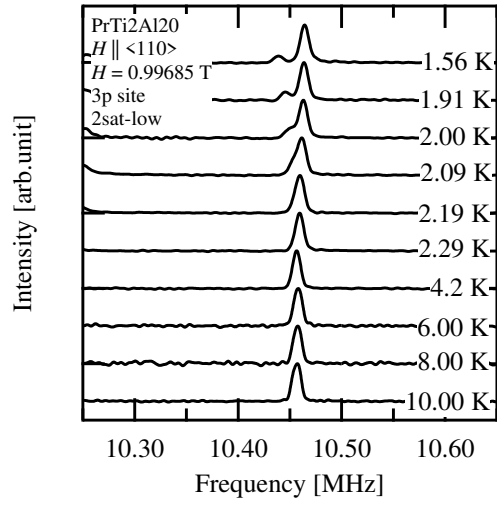


図 150: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 0.99685 T の磁場を印加したときの 3p - NMR スペクトルの温度依存性。 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。

4.4.4 磁化の温度依存性と磁場依存性

図 151 に $\langle 110 \rangle$ 方向に 4.000, 2.000, 1.000 T の磁場を印加したときの磁化率の温度依存性を示す。0.3 – 300 K までの実験値である。クロスオーバー領域である 4.000 T では、10 K 以下で磁化率が増大する。一方で、低磁場相である 1.000 T の測定では磁化率はほとんど変化しない。2 相共存領域である 2.000 T では、ちょうど中間の値をもつ。

図 152 に 1.000 T の実験結果と計算結果を示す。 $\langle 111 \rangle$ 方向で行った計算を今回も行った。結晶場、Zeeman 相互作用、双極子間相互作用、四極子間相互作用を分子場計算で求めた結果である。青色の実線は $O_{22}(\theta_0)$ タイプの強四極子秩序状態を仮定した場合の計算結果である。灰色の実線は $+O_{20}(\theta_1)$ タイプの強四極子秩序状態、点線は $-O_{20}(\theta_2)$ タイプの強四極子秩序状態を仮定した結果である。 $-O_{20}$ タイプの強四極子秩序状態を仮定した計算では、磁化率は低温で増大する一方で、 $+O_{20}$ タイプでは磁化率は減少する。 O_{22} タイプは一定の磁化率である。緑の実線は、3q-NMR スペクトルから求めた 2 相の存在比を考慮した 2 相共存の場合の計算結果である。2 相共存を考えた場合、磁化の増大と減少を打ち消す $\pm O_{20}$ タイプが 2 相共存として磁化を最も実験結果を再現する。

4.000 T の高磁場領域は前節で $-O_{20}$ タイプの強四極子秩序状態へのクロスオーバーでおおよそ再現している。

図 153, 154 にそれぞれ $\langle 110 \rangle$ 方向に磁場を印加した時の磁化, 磁化率の磁場依存性を示す。磁化率は約 2 T と 0.5 T 付近に 2 つのキンクが見られる。この 2 つのキンクは 3q-NMR スペクトルの磁場依存性と比較すると、ブロードな 1 つの一次磁場誘起相転移の振る舞いであることが分かる。そして、2 K 以上では明瞭なピークは見られない。

以上より、NMR と磁化の異なるプローブ、そして異なる試料で $\langle 110 \rangle$ 方向でも磁場誘起相転移が観測された。

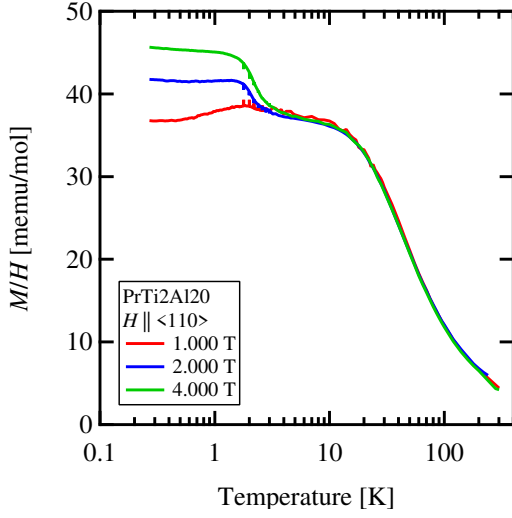


図 151: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する磁化の温度依存性。赤線, 青線, 緑線は 1.000, 2.000, 4.000 T の結果である。

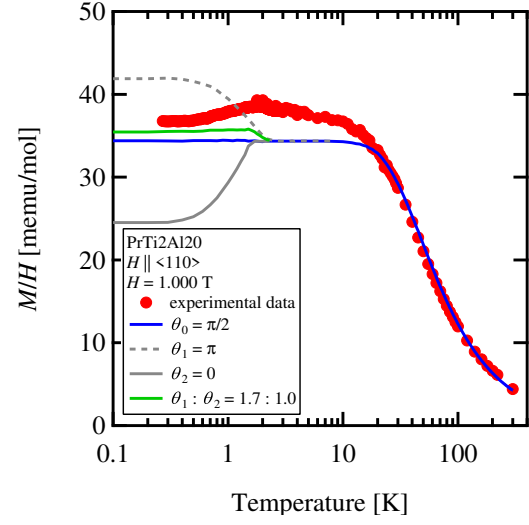


図 152: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する 1.000 T の磁化の温度依存性。実線及び点線は計算結果である。詳細は本文に記す。

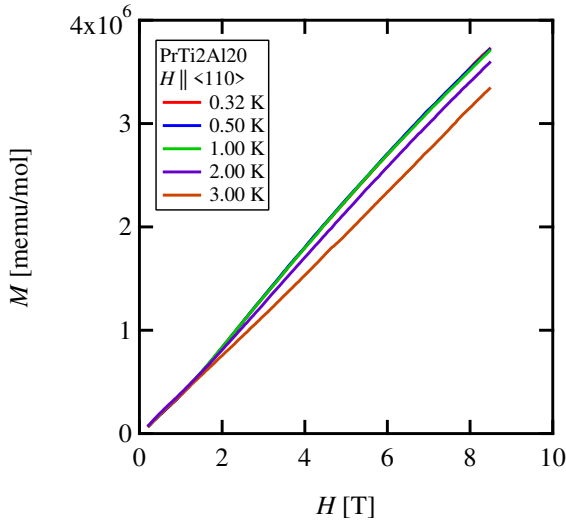


図 153: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する磁化の磁場依存性。0.32 – 3.00 K の温度領域で測定した。

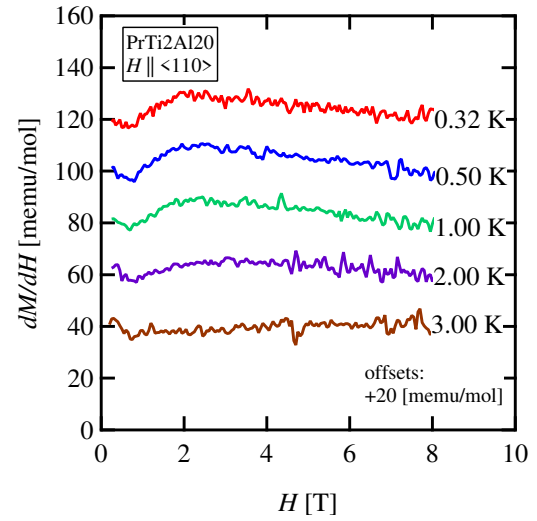


図 154: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する磁化の磁場依存性。0.32 – 3.00 K の温度領域で測定した。

4.4.5 低磁場相の秩序構造の決定

<111>方向の議論と同様に、(i) 局所対称性、(ii) 超微細磁場の議論を行うことで、低磁場相の秩序構造の決定を行う。

(i) 局所対称性

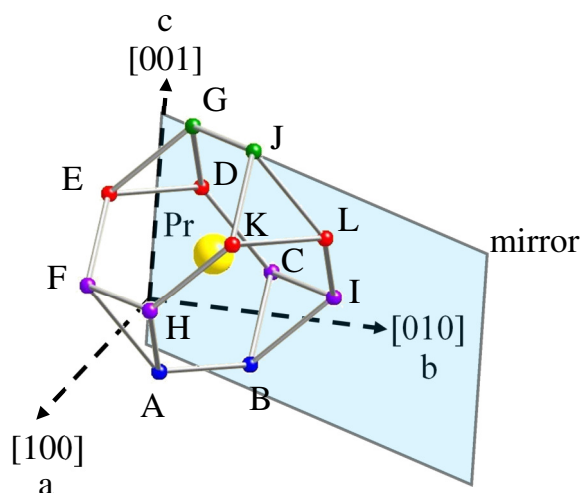


図 155: Pr サイトと籠を構成している Al(3) サイト。青, 緑, 赤, 紫丸は 3p, 3q, 3r, 3s サイトである。Al(3) サイトをそれぞれ A~L までラベルした。

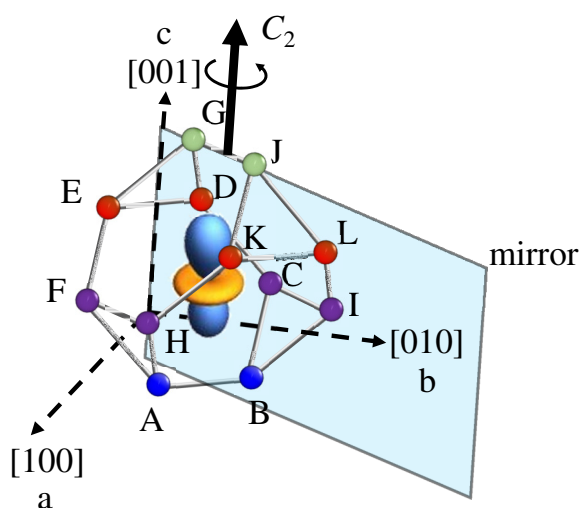


図 156: O_{20} と Al(3) サイト。半透明な面は鏡面である。

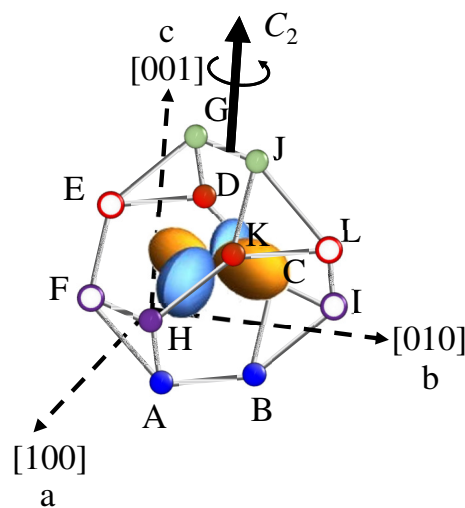


図 157: O_{22} と Al(3) サイト。

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

ゼロ磁場では全て等価であった Al(3) サイトは、[110] 方向に磁場を印加した時、4 回回反対称性及び 3 回回転対称性を失って、3p, 3q, 3r, 3s サイトに分裂する。ただし、磁場と電場勾配の角度の関係から、NMR スペクトルは、[110] 方向の外部磁場による [001] 方向の 2 回回転対称性の破れを観測できない。従って、今回は NMR スペクトルの分裂数を考えている限り、[001] 方向の 2 回回転対称性も無秩序相では存在すると考えて差し支えない。図 155 に Pr サイトと籠を構成している Al(3) サイトを示す。青、緑、赤、紫丸は 3p, 3q, 3r, 3s サイトである。Al(3) サイトをそれぞれ A~L までラベルした。このとき、Pr サイトの電子の空間対称性は [110] 方向を含む鏡面だけが存在する。

O_{20} 秩序の場合、[001] 方向の 2 回回転対称性と c 軸と [110] 方向を含む鏡面は破れない (図 156)。従って、共鳴線は分裂しない。反強四極子秩序状態の場合は、各サイトと $4f$ 電子の電荷分布の距離が変わるために、それぞれのサイトの共鳴線は 2 本に分裂する。

O_{22} 秩序の場合は、鏡面对称性は破れて、[001] 方向の 2 回回転軸のみが保存される (157)。従って、3p, 3q サイトは分裂しない。3r, 3s サイトは、D と K, E と L, C と H, F と I が等価になるので、3r, 3s サイトの共鳴線は 2 本に分裂する。反強四極子秩序状態の場合は $\langle 111 \rangle$ の議論と同様で、共鳴線の分裂数は変わらない。

この議論を表 35, 36, 37, 38 にまとめる。実験結果を再現しているのは、 O_{20} と O_{22} タイプの強四極子秩序状態である。

表 35: 局所的な構造の歪みから考えられる、[110] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3p サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3p site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	1	1
AFO	2(1:1)	1

表 36: 局所的な構造の歪みから考えられる、[110] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3q サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3q site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	1	1
AFO	2(1:1)	1

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 37: 局所的な構造の歪みから考えられる、[110] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3r サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3r site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	1	2(1:1)
AFO	2(1:1)	2(1:1)

表 38: 局所的な構造の歪みから考えられる、[110] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3s サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3s site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$
FO	1	2(1:1)
AFO	2(1:1)	2(1:1)

(ii) 超微細磁場

O_{20}

磁場を [110] 方向に印加したとき、 O_{20} が秩序変数ならば、磁化率は変化する一方で外部磁場に対して垂直な磁気双極子モーメントは誘起されない。従って、強四極子秩序状態では共鳴線は分裂しない。反強四極子秩序状態では、全ての Al(3) サイトの共鳴線は 2 本に分裂する。

O_{22}

磁場を [110] 方向に印加したとき、 O_{22} が秩序変数ならば、外部磁場と垂直方向に磁気双極子モーメント $\vec{m}_{O_{22}}$, が誘起される。

$$\vec{m}_{O_{22}} = m \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} / \sqrt{2} \quad (158)$$

付録に示した式と式 (158) を使って、図 86 の i サイトが感じる超微細磁場と外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ を表 39 に示す。表 39 より、秩序変数が O_{22} タイプの強四極子秩序状態である場合は次の関係式が成り立つ。

$$H_{hf}^{(A)} = H_{hf}^{(B)} \quad (159)$$

$$H_{hf}^{(G)} = H_{hf}^{(J)} \quad (160)$$

$$H_{hf}^{(D)} = H_{hf}^{(K)} = -H_{hf}^{(E)} = -H_{hf}^{(L)} \quad (161)$$

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

$$H_{hf}^{(C)} = H_{hf}^{(H)} = -H_{hf}^{(F)} = -H_{hf}^{(I)} \quad (162)$$

このとき、3p, 3q サイトの共鳴線は分裂しない。位相が反転した反強四極子秩序状態では、磁場に平行な磁気モーメントの大きさが Pr サイト毎で異なるので、1:1 の強度比で 2 本に分裂する。3r 3s の共鳴線はそれぞれ 2 本に分裂する。位相が反転した反強四極子秩序状態では、4 本に分裂する。

表 39: $[110]$ 方向に磁場を印加した時に発生する超微細磁場と外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ 。

サイト名	ラベル名	$\langle O_{22} \rangle$	サイト名	ラベル名	$\langle O_{22} \rangle$
3p	A	0	3p	B	0
3q	G	0	3q	J	0
3r	D	$\frac{1}{2}m(A_{aa} - A_{cc})$	3r	E	$-\frac{1}{2}m(A_{aa} - A_{cc})$
	K	$\frac{1}{2}m(A_{aa} - A_{cc})$		L	$-\frac{1}{2}m(A_{aa} - A_{cc})$
3s	C	$\frac{1}{2}m(A_{aa} - A_{cc})$	3s	F	$-\frac{1}{2}m(A_{aa} - A_{cc})$
	I	$-\frac{1}{2}m(A_{aa} - A_{cc})$		H	$\frac{1}{2}m(A_{aa} - A_{cc})$

T_{xyz}

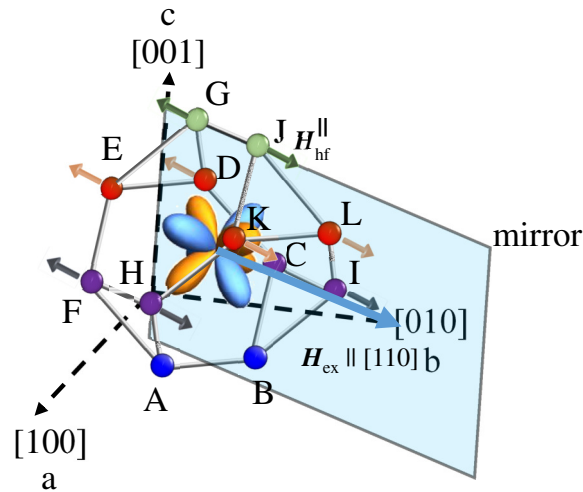


図 158: T_{xyz} タイプの磁気八極子モーメントと Al(3) サイト。緑色 (A,B), 青色 (C, D), 赤色, 紫色のサイトは 3p, 3q, 3r, 3s サイトである。磁気八極子モーメントの黄色と青色はそれぞれ位相の +, -を表す。半透明面は、Pr サイト上に存在する鏡面である。水色の矢印は外部磁場である。緑, オレンジ, 灰色の矢印は、磁気八極子による超微細磁場の外部磁場方向の成分である。

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

$\langle 111 \rangle$ の場合と同様に、図 158 のように、Al(3) サイトをそれぞれ A～L までラベルした。このとき、表 24 を参考にしながら、超微細磁場と外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ を求めた。その結果を表 40 に載せた。従って、次の関係式が成立する。

$$H_{hf}^{(A)} = H_{hf}^{(B)} = 0 \quad (163)$$

$$H_{hf}^{(G)} = -H_{hf}^{(J)} \quad (164)$$

$$H_{hf}^{(C)} = H_{hf}^{(F)} = -H_{hf}^{(I)} = -H_{hf}^{(H)} \quad (165)$$

$$H_{hf}^{(K)} = H_{hf}^{(L)} = -H_{hf}^{(D)} = -H_{hf}^{(E)} \quad (166)$$

従って、図 158 のように 3q 以外で 2 種類の超微細磁場が生じるので、3p, 3r, 3s サイトの共鳴線は 2 本に分裂する。反強的秩序状態の場合も変わらない。

以上の議論をまとめたのが表 41, 42, 43, 44 である。実験結果を表しているのは、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態である。

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 40: T_{xyz} による超微細磁場と、[110] 方向に磁場を印加した時の外部磁場の内積 $\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$ 。() はサイト名。

ラベル名	$\vec{H}_{hf}^{(i)}$	$\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$	ラベル名	$\vec{H}_{hf}^{(i)}$	$\frac{\vec{H}_{ex} \cdot \vec{H}_{hf}^{(i)}}{H_{ex}}$
A(3p)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_1 \\ -a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	0	B(3p)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ a_1 \\ -a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	0
G(3q)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ -a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-2\mu a_1 T_{xyz}$	J(3q)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$2\mu a_1 T_{xyz}$
D(3r)	$\mu \begin{pmatrix} -a_3 \\ -a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu (a_1 + a_3) T_{xyz}$	E(3r)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ -a_3 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu (a_1 + a_3) T_{xyz}$
K(3r)	$\mu \begin{pmatrix} a_3 \\ a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (a_1 + a_3) T_{xyz}$	L(3r)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ a_3 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (a_1 + a_3) T_{xyz}$
C(3s)	$\mu \begin{pmatrix} -a_3 \\ a_1 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (a_1 - a_3) T_{xyz}$	F(3s)	$\mu \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_3 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$\mu (a_1 - a_3) T_{xyz}$
I(3s)	$\mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ a_3 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu (a_1 - a_3) T_{xyz}$	H(3s)	$\mu \begin{pmatrix} a_3 \\ -a_1 \\ -a_1 \end{pmatrix} T_{xyz}$	$-\mu (a_1 - a_3) T_{xyz}$

4.4 四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$) 4 磁化及び NMR スペクトルと強四極子相図に関する模型

表 41: 局所的な構造の歪みから考えられる、[110] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3p サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3p site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	1	1	2(1:1)
AFO	2(1:1)	2(1:1)	2(1:1)

表 42: 局所的な構造の歪みから考えられる、[110] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3q サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3q site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	1	1	1
AFO	2(1:1)	2(1:1)	1

表 43: 局所的な構造の歪みから考えられる、[110] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3r サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3r site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	2(1:1)	2(1:1)	2(1:1)
AFO	4	4	2(1:1)

表 44: 局所的な構造の歪みから考えられる、[110] 方向に磁場を印加した時の多極子転移における 3s サイトのスペクトルの分裂数。FO, AFO はそれぞれ強的、反強的秩序状態を表す。() は強度比である。

3s site	$\langle O_{20} \rangle$	$\langle O_{22} \rangle$	$\langle T_{xyz} \rangle$
FO	2(1:1)	2(1:1)	2(1:1)
AFO	4	4	2(1:1)

実験結果は複雑なので、ここで箇条書きにまとめてみる。

1. 磁化と NMR より、高磁場相は $-O_{20}$ タイプの強四極子秩序状態へのクロスオーバー。
2. 低磁場相由来の 3p - NMR スペクトルは分裂しない。
3. 低磁場相由来の 3q - NMR スペクトルは分裂しない。
4. 3q-NMR スペクトルの磁場依存性から、1 T は 2 相が共存しており、高周波成分は $-O_{20}$ タイプの強四極子秩序状態由来。
5. 1 T における磁化の温度依存性で、片一方が $-O_{20}$ タイプの強四極子秩序状態である 2 相共存を仮定すると、他方は $+O_{20}$ タイプの強四極子秩序状態のときが実験結果を再現する。

以上より、低磁場相は $+O_{20}$ タイプの強四極子秩序状態である。

4.4.6 四極子転移と超微細結合定数

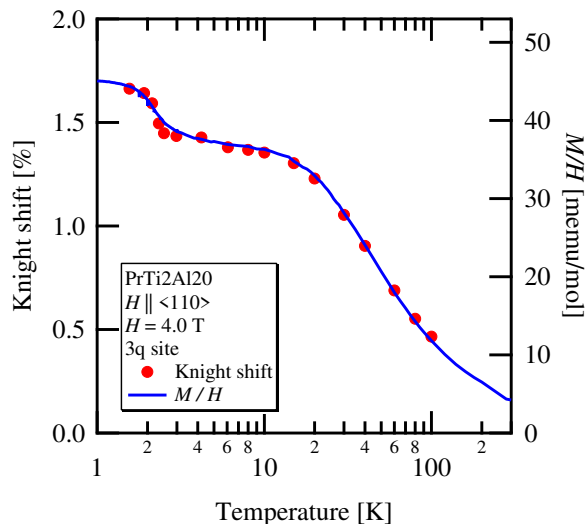


図 159: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ の磁場を印加したときの 3q サイトの Knight シフトと磁化率の温度依存性。シンボルが Knight シフトで実線が磁化率である。

図 159 に 3q サイトにおける $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する Knight シフトと磁化率の温度依存性を示す。クロスオーバー領域である 4.0 T では全ての温度領域で磁化と Knight シフトはスケールしている。すなわち、クロスオーバー領域では、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の両方で超微細結合テンソルは変化が見られない。超微細結合テンソルは、伝導電子の状態を反映しているので、クロスオーバー領域では高温領域と低温領域で伝導電子の対称性は変化がないことを示唆する結果である。この理由は未解決である。

4.4.7 温度－磁場相図

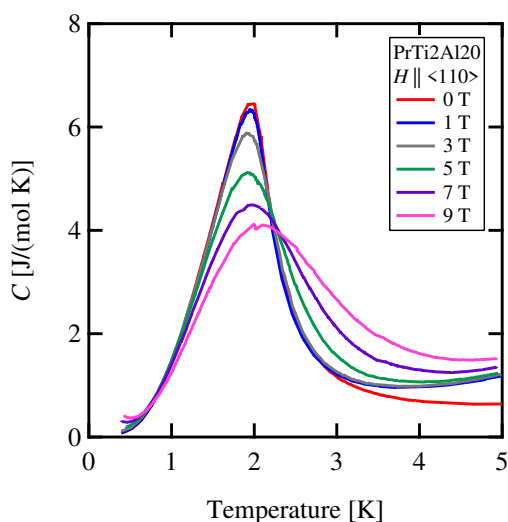


図 160: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する異なる磁場を印加した時の比熱 [31]。

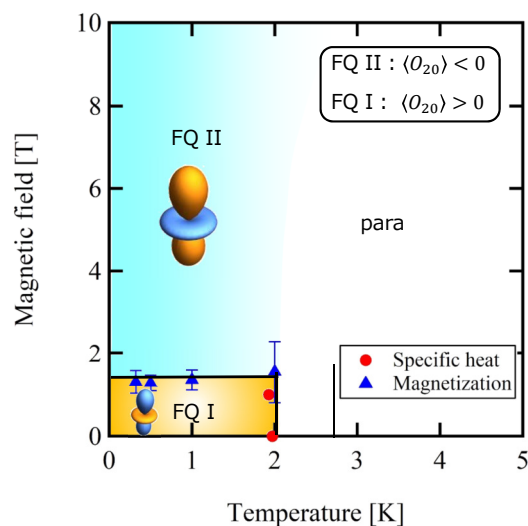


図 161: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ に対する温度－磁場相図。転移温度は先行研究の比熱から決定した [31]。転移磁場は磁化率の 2 つのキンの中心の位置とした。秩序構造は NMR 及び磁化から決定した。FQ は強四極子秩序相を示す。

図 160 に先行研究の比熱の温度依存性を示す [31]。0, 1 T は鋭いピークを示す一方、3 T 以上ではブロード化する。これはクロスオーバーのためである。低磁場のピークの温度を転移温度とした。また、前節の磁化率の磁場依存性で、磁化率の 2 つのキンの中心の位置を転移磁場とした。秩序構造は NMR と磁化から決定した。特に、磁化率の温度依存性を説明するためには、 O_{20} の符号が重要である。以上の作業によって描いた相図が図 161 である。高磁場はクロスオーバーであるので転移温度を定義することはできない。

4.5 強四極子相図に関する模型

磁場に対して異方的な相図を定性的に理解するために、重要なエネルギーを導いて議論する。文献 [64] は反強四極子秩序相について議論しているが、我々は強四極子秩序状態のモデルについて、服部氏に教えて貰いながらフォローした。

4.5.1 結晶場と四極子間相互作用

今回、 O_{20} と O_{22} による以下のような仮想的な空間 \vec{Q} について考える。

$$\begin{aligned}
 \vec{Q} &= \frac{1}{8} \left(3J_z^2 - J^2, \sqrt{3} (J_x^2 - J_y^2) \right) \\
 &= \frac{1}{4} (O_{20}, O_{22}) \\
 &\equiv (Q_z, Q_x) \\
 &= Q (\cos \theta, \sin \theta)
 \end{aligned} \tag{167}$$

Q_z と Q_x で $3J_x^2 - J(J+1)$ など表すことができる。例えば、

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{8} (3J_x^2 - J(J+1)) &= -\frac{1}{2} Q_z + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_x \\
 &= Q_z \cos \frac{2}{3}\pi + Q_x \sin \frac{2}{3}\pi
 \end{aligned} \tag{168}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{8} (3J_y^2 - J(J+1)) &= -\frac{1}{2} Q_z - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_x \\
 &= Q_z \cos \frac{4}{3}\pi + Q_x \sin \frac{4}{3}\pi
 \end{aligned} \tag{169}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\sqrt{3}}{8} (J_y^2 - J_z^2) &= -\frac{\sqrt{3}}{2} Q_z - \frac{1}{2} Q_x \\
 &= Q_z \cos \frac{7}{6}\pi + Q_x \sin \frac{7}{6}\pi
 \end{aligned} \tag{170}$$

$$\begin{aligned}\frac{\sqrt{3}}{8} (J_z^2 - J_x^2) &= \frac{\sqrt{3}}{2} Q_z - \frac{1}{2} Q_x \\ &= Q_z \cos \frac{11}{6} \pi + Q_x \sin \frac{11}{6} \pi\end{aligned}\quad (171)$$

となる。等方的な四極子間相互作用について考える (零磁場)。

$$\mathcal{H}_Q = A \langle Q_z \rangle Q_z + A \langle Q_x \rangle Q_x \quad (172)$$

$|\Gamma_3 u\rangle$ 、 $|\Gamma_3 v\rangle$ と Q_z 、 Q_x に対して非対角要素をもつのは $|\Gamma_1\rangle$ だけなので、 $|\Gamma_1\rangle$ 、 $|\Gamma_3 u\rangle$ 、 $|\Gamma_3 v\rangle$ で行列をつくる (結晶場固有状態の具体的な式は付録に載せた)。

$$\langle \mathcal{H}_{CEF} \rangle + \langle \mathcal{H}_Q \rangle = \begin{matrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3 u\rangle \\ |\Gamma_3 v\rangle \end{matrix} \begin{pmatrix} E_1 & \frac{\sqrt{35}}{2} A \langle Q_z \rangle & \frac{\sqrt{35}}{2} A \langle Q_x \rangle \\ \frac{\sqrt{35}}{2} A \langle Q_z \rangle & A \langle Q_z \rangle & -A \langle Q_x \rangle \\ \frac{\sqrt{35}}{2} A \langle Q_x \rangle & -A \langle Q_x \rangle & -A \langle Q_z \rangle \end{pmatrix} \quad (173)$$

ここで、式の複雑化を避けるために $|\Gamma_1\rangle$ の結晶場エネルギーを E_1 とした。 $\langle Q_z \rangle$ 、 $\langle Q_x \rangle$ は秩序変数なので、次のように記述することができる。

$$\begin{cases} \langle Q_z \rangle = Q \cos \theta \\ \langle Q_x \rangle = Q \sin \theta \end{cases} \quad (174)$$

式 (174) を式 (173) に代入する。

$$\langle \mathcal{H}_{CEF} \rangle + \langle \mathcal{H}_Q \rangle = \begin{matrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3 u\rangle \\ |\Gamma_3 v\rangle \end{matrix} \begin{pmatrix} E_1 & \frac{\sqrt{35}}{2} A Q \cos \theta & \frac{\sqrt{35}}{2} A Q \sin \theta \\ \frac{\sqrt{35}}{2} A Q \cos \theta & A Q \cos \theta & -A Q \sin \theta \\ \frac{\sqrt{35}}{2} A Q \sin \theta & -A Q \sin \theta & -A Q \cos \theta \end{pmatrix} \quad (175)$$

このままでは見通しが悪いので、次のように基底 $|\Gamma_3 u\rangle$ 、 $|\Gamma_3 v\rangle$ がブロック対角化するように変換する。

$$|\Gamma_3 +\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |\Gamma_3 u\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |\Gamma_3 v\rangle \quad (176)$$

$$|\Gamma_3 -\rangle = \sin \frac{\theta}{2} |\Gamma_3 u\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |\Gamma_3 v\rangle \quad (177)$$

このときの行列要素を記述する。

$$\langle \mathcal{H}_{CEF} \rangle + \langle \mathcal{H}_Q \rangle = \begin{matrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_{3+}\rangle \\ |\Gamma_{3-}\rangle \end{matrix} \begin{pmatrix} E_1 & \frac{\sqrt{35}}{2}AQ \cos \frac{3}{2}\theta & \frac{\sqrt{35}}{2}AQ \sin \frac{3}{2}\theta \\ \frac{\sqrt{35}}{2}AQ \cos \frac{3}{2}\theta & AQ & 0 \\ \frac{\sqrt{35}}{2}AQ \sin \frac{3}{2}\theta & 0 & -AQ \end{pmatrix} \quad (178)$$

このような波動関数を考えた場合は、 $|\Gamma_{3-}\rangle$ が基底になる。このときのエネルギー固有値は $-AQ$ で、 θ に依存していない。従って、いかなる θ の値でもエネルギーの大きさは同じ (縮退している) ことが分かる。例えば、 $\theta = 0, \pi$ でも同じエネルギー固有値となる。

さて、摂動論によって励起準位との混成によるエネルギーを求める。

$$\begin{aligned} E_{CEF} &= -AQ + \frac{35}{4E_1} A^2 Q^2 \sin^2 \frac{3}{2}\theta \\ &= -AQ + \frac{35}{8E_1} A^2 Q^2 (1 - \cos 3\theta) \end{aligned} \quad (179)$$

このようにエネルギーは $\cos 3\theta$ に依存する。従って、 $\theta = 0, \pi$ では異なるエネルギーの大きさを持ち、エネルギーは 120 [deg.] 周期になる。

以上の結果をまとめる。

1. Γ_3 だけを取り出して考えると、いかなる θ も縮退している。
2. Γ_1 の寄与も考慮すると、 $\cos 3\theta$ に依存したエネルギーを基底状態は持つ。

磁場中では後述のように四極子間相互作用は異方的になるが、相互作用定数の差は小さいので、以下も 120 deg. 周期で議論する。

4.5.2 ダイヤモンド構造と磁場中の四極子間相互作用

一般に、四極子間相互作用は次のように書くことができる。

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{j=A,B,C,D} \vec{Q}^{(i)} \cdot \tilde{\lambda}_{ij} \cdot \vec{Q}^{(j)} \quad (180)$$

以下では、零磁場、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ 、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ 、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$ の各条件における $\tilde{\lambda}_{ij}$ の形を議論する。

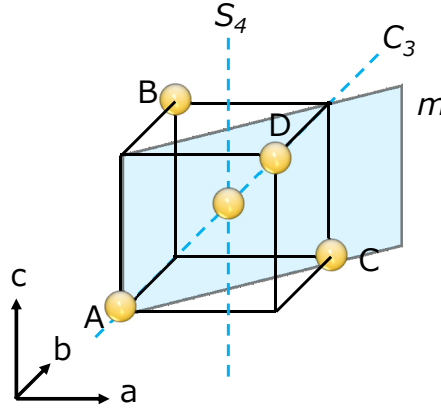
零磁場

図 162: ダイヤモンド構造の最近接サイト。4 回回反軸 (S_4)、3 回回転軸 (C_3)、鏡面 (m) の対称要素が各サイトに存在する。

まず、図 (162) の中心のサイト (ここでは i サイト) と A サイト (j サイト) 間の相互作用を次のように定義する。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q^{(A)} &= \vec{Q}^{(i)} \cdot \tilde{\lambda}_A \cdot \vec{Q}^{(j)} \\ &\equiv \begin{pmatrix} Q_z^{(i)} & Q_x^{(i)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_z^{(j)} \\ Q_x^{(j)} \end{pmatrix} \\ &= A Q_z^{(i)} Q_z^{(j)} + B Q_z^{(i)} Q_x^{(j)} + C Q_x^{(i)} Q_z^{(j)} + D Q_x^{(i)} Q_x^{(j)} \end{aligned} \quad (181)$$

これらのサイトは 3 回回転軸と鏡面上に存在する。これらの対称操作に対して四極子間相互作用ハミルトニアンは全対称表現に属するので不変な形である。まずは、図 162 の鏡面操作について考察する。[1-10] 方向の鏡面操作 $R(m)$ により角運動量 \vec{J} は次のように変換される。

$$\begin{cases} J_x + J_y & \longrightarrow -(J_x + J_y) \\ J_x - J_y & \longrightarrow J_x - J_y \\ J_z & \longrightarrow -J_z \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} J_x & \longrightarrow -J_y \\ J_y & \longrightarrow -J_x \\ J_z & \longrightarrow -J_z \end{cases} \quad (182)$$

式 (182) より、この回転操作は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} R(m) \vec{Q} &= \frac{1}{8} \left(3J_z^2 - J(J+1), \sqrt{3}(J_y^2 - J_x^2) \right) \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_z \\ Q_x \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (183)$$

式 (181) のハミルトニアンに対して式 (183) を使って $R(m)$ の変換を行う。

$$\mathcal{H}_Q \longrightarrow A Q_z^{(i)} Q_z^{(j)} - B Q_x^{(i)} Q_z^{(j)} - C Q_z^{(i)} Q_x^{(j)} + D Q_x^{(i)} Q_x^{(j)} \quad (184)$$

鏡面操作に対して不変となるためには

$$B = C = 0 \quad (185)$$

となる。次に図 162 の 3 回回転操作について考察する。[111] 方向の 120° の回転操作 $R(C_3^1)$ により角運動量 \vec{J} は次のように変換される。

$$\begin{cases} J_x & \longrightarrow J_y \\ J_y & \longrightarrow J_z \\ J_z & \longrightarrow J_x \end{cases} \quad (186)$$

式 (186) の回転操作を \vec{Q} に施すと、次のようになる。

$$\begin{aligned}
R(C_3^1) \vec{Q} &= \frac{1}{8} \left(3J_x^2 - J(J+1), \sqrt{3}(J_y^2 - J_z^2) \right) \\
&= \left(-\frac{1}{2}Q_z + \frac{\sqrt{3}}{2}Q_x, -\frac{\sqrt{3}}{2}Q_z - \frac{1}{2}Q_x \right)
\end{aligned} \tag{187}$$

式 (181) のハミルトニアンに対して式 (187) を使って $R(C_3^1)$ の変換を行う。

$$\mathcal{H}_Q \longrightarrow \frac{1}{4}(A+3D)Q_z^{(i)}Q_z^{(j)} + \frac{1}{4}(-\sqrt{3}A+\sqrt{3}D)Q_x^{(i)}Q_z^{(j)} \tag{188}$$

3 回回転操作に対して不変となるために、式 (181) と (188) から恒等式が満たされる。

$$\begin{cases} A &= \frac{1}{4}(A+3D) \\ D &= \frac{1}{4}(3A+D) \end{cases} \tag{189}$$

式 (189) を解くと、 $A = D$ となる。以上をまとめると、 $\tilde{\lambda}_A$ は次式。

$$\tilde{\lambda}_A = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \tag{190}$$

次に、中心サイトと B サイト間の相互作用テンソル $\tilde{\lambda}_B$ について考える。中心サイトの位置に c 軸方向に 4 回反軸が存在する。この 4 回反軸操作によって A サイトは B サイトに移り変わる。 90° の反軸操作 $R(S_4^1)$ により角運動量 \vec{J} は次のように変換される。

$$\begin{cases} J_x &\longrightarrow -J_y \\ J_y &\longrightarrow J_x \\ J_z &\longrightarrow -J_z \end{cases} \tag{191}$$

式 (191) の反軸操作を \vec{Q} に施すと、次のようになる。

$$\begin{aligned}
R(S_4^1) \vec{Q} &= (Q_z, -Q_x) \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_z \\ Q_x \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{192}$$

式 (192) の 2 行 2 列の行列を使って、式 (190) の相互作用テンソルを変換して $\tilde{\lambda}_B$ を求める。

$$\begin{aligned}
\tilde{\lambda}_B &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \hat{\lambda}_A \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{193}$$

同様に中心サイトと C サイトを求める。180° の回反操作 $R(S_4^2)$ により角運動量 \vec{J} は次のように変換される。

$$\begin{cases} J_x & \longrightarrow -J_x \\ J_y & \longrightarrow -J_y \\ J_z & \longrightarrow J_z \end{cases} \tag{194}$$

式 (194) の回反操作を \vec{Q} に施すと、次のようになる。

$$\begin{aligned}
R(S_4^2) \vec{Q} &= (Q_z, Q_x) \\
&= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_z \\ Q_x \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{195}$$

従って、

$$\tilde{\lambda}_A = \tilde{\lambda}_C \tag{196}$$

となる。

最後に中心サイトと D サイトを求める。270° の回反操作 $R(S_4^3)$ により角運動量 \vec{J} は次のように変換される。

$$\begin{cases} J_x & \longrightarrow -J_y \\ J_y & \longrightarrow J_x \\ J_z & \longrightarrow -J_z \end{cases} \tag{197}$$

式 (194) の回反操作を \vec{Q} に施すと、次のようになる。

$$\begin{aligned}
 R(S_4^3) \vec{Q} &= (Q_z, -Q_x) \\
 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_z \\ Q_x \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{198}$$

式 (198) の 2 行 2 列の行列を使って、式 (190) の相互作用テンソルを変換して $\tilde{\lambda}_D$ を求める。

$$\begin{aligned}
 \tilde{\lambda}_D &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tilde{\lambda}_A \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \\
 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{199}$$

以上で全ての最近接サイトの相互作用テンソルが求まった。このテンソルの和は式 (190)、(193)、(196)、(199) より、

$$\tilde{\lambda}_A + \tilde{\lambda}_B + \tilde{\lambda}_C + \tilde{\lambda}_D = \begin{pmatrix} 4A & 0 \\ 0 & 4A \end{pmatrix} \tag{200}$$

すなわち、最近接の効果のみが秩序に寄与している場合は、相互作用は等方的になる。

磁場を $[111]$ 方向に印加した場合

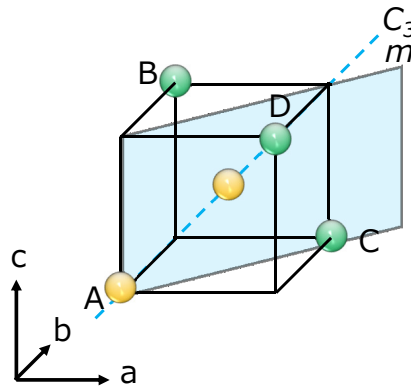


図 163: $\vec{H}_{ex} || \langle 111 \rangle$ に対するダイヤモンド構造の最近接サイト。2 種類の非等価なサイトになる。図のような 3 回回転軸 (C_3)、鏡面 (m) の対称操作は存在する。

磁場を [111] 方向に印加した場合、零磁場では等価であった A～D までの 4 つのサイトは図 163 のように黄色と緑色の 2 サイトになる。従って、2 種類の相互作用を考えることになる。まずは A サイトと中心のサイトについて考える。磁場を [111] に印加した場合もこれらのサイトは 3 回回転軸と鏡面上に存在するから、零磁場の場合と同じ相互作用テンソルを得る。

$$\tilde{\lambda}_A = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \quad (201)$$

次に C サイトと中心のサイトについて考える。これらのサイトは鏡面上に存在する。この場合は式 (189) より

$$\tilde{\lambda}_C = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix} \quad (202)$$

となる。B, D サイトは [111] 方向の 3 回回転操作によって C サイトから移り変わる。。式 (187) より、この回転操作は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} R(C_3^1) \vec{Q} &= \frac{1}{8} \left(3J_x^2 - J(J+1), \sqrt{3}(J_y^2 - J_z^2) \right) \\ &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_z \\ Q_x \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (203)$$

$$\begin{aligned} R(C_3^2) \vec{Q} &= \frac{1}{8} \left(3J_y^2 - J(J+1), \sqrt{3}(J_z^2 - J_x^2) \right) \\ &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_z \\ Q_x \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (204)$$

B, D サイトは式 (203) と (204) を使って次のようになる。

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_B &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \tilde{\lambda}_C \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} a + 3d & \sqrt{3}a - \sqrt{3}d \\ \sqrt{3}a - \sqrt{3}d & 3a + d \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (205)$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\lambda}_D &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \tilde{\lambda}_C \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^{-1} \\
&= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} a+3d & -\sqrt{3}a+\sqrt{3}d \\ -\sqrt{3}a+\sqrt{3}d & 3a+d \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{206}$$

以上で全ての最近接サイトの相互作用テンソルが求まった。このテンソルの和は式 (208)、(205)、(205)、(206) より、

$$\tilde{\lambda}_A + \tilde{\lambda}_B + \tilde{\lambda}_C + \tilde{\lambda}_D = \begin{pmatrix} A + \frac{3}{2}(a+d) & 0 \\ 0 & A + \frac{3}{2}(a+d) \end{pmatrix} \tag{207}$$

すなわち、磁場を [111] 方向に印加した場合も相互作用テンソルの和は等方的になる。

磁場を [110] 方向に印加した場合

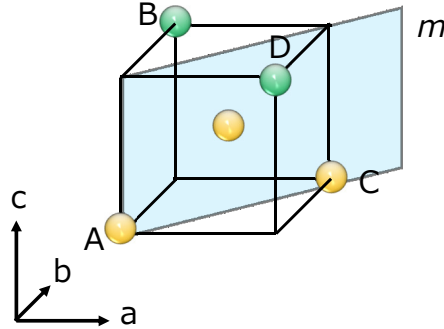


図 164: $\vec{H}_{ex} || \langle 110 \rangle$ に対するダイヤモンド構造の最近接サイト。2 種類の非等価なサイトになる。図のような鏡面 (m) の対称操作は存在する。

磁場を [110] 方向に印加した場合、零磁場では等価であった A～D までの 4 つのサイトは図 164 のように黄色と緑色の 2 サイトになる。従って、2 種類の相互作用を考えることになる。まずは A サイトと中心のサイトについて考える。磁場を [110] に印加した場合もこれらのサイトは鏡面上に存在するから、式 (185) のような相互作用テンソルを得る。

$$\tilde{\lambda}_A = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix} \quad (208)$$

次に、中心サイトと C サイト間の相互作用テンソル $\tilde{\lambda}_C$ について考える。式 (195) を使って、

$$\tilde{\lambda}_C = \tilde{\lambda}_A \quad (209)$$

となる。

中心サイトと B サイト間の相互作用テンソル $\tilde{\lambda}_B$ について考える。磁場を $[110]$ 方向に印加した場合、これらのサイト間には対称要素は存在しない。従って、

$$\tilde{\lambda}_B = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (210)$$

である。D サイトは、図 164 の鏡面操作により B サイトから移り変わることができる。式 (183) を使って、

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_D &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tilde{\lambda}_B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} a & -b \\ -c & d \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (211)$$

となる。また、中心サイト上に存在する 4 回回反軸により 2 回回転操作を使って

$$\tilde{\lambda}_D = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (212)$$

となり、式 (211) と (212) を比較することで $b = c = 0$ を得る。従って、

$$\tilde{\lambda}_B = \tilde{\lambda}_D = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix} \quad (213)$$

である。以上で全ての最近接サイトの相互作用テンソルが求まった。このテンソルの和は式 (208)、(209)、(213) より、

$$\tilde{\lambda}_A + \tilde{\lambda}_B + \tilde{\lambda}_C + \tilde{\lambda}_D = \begin{pmatrix} 2(A+a) & 0 \\ 0 & 2(D+d) \end{pmatrix} \quad (214)$$

となる。すなわち、磁場を $[110]$ 方向に印加した場合は対角項の成分が異なるので相互作用テンソルの和は異方的になる。

磁場を $[001]$ 方向に印加した場合

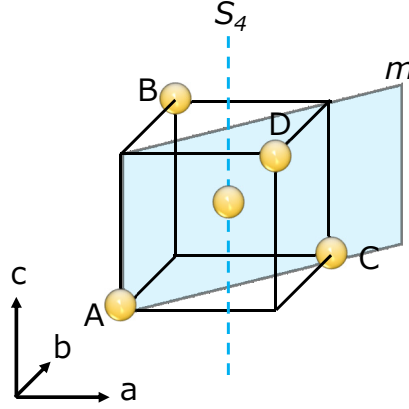


図 165: $\vec{H}_{ex} || \langle 100 \rangle$ に対するダイヤモンド構造の最近接サイト。4 回回反軸 (S_4)、鏡面 (m) の対称要素が各サイトに存在する。

まずは A サイトと中心のサイトについて考える。磁場を $[001]$ に印加した場合もこれらのサイトは鏡面上に存在するから、式 (189) より

$$\tilde{\lambda}_A = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix} \quad (215)$$

を得る。次に、中心サイトと B サイト間の相互作用テンソル $\tilde{\lambda}_B$ について考える。中心サイト上に存在する 4 回回反軸による 4 回回反操作を使って A サイトから B サイトに移り変わることができる。式 (183) を使って、

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_A &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tilde{\lambda}_D \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (216)$$

となる。C サイトと D サイトは、この 4 回回反軸による 2 回回転操作により A サイトと B サイトからそれぞれ移り変わることができる。式 (195) を使って、

$$\tilde{\lambda}_A = \tilde{\lambda}_B = \tilde{\lambda}_C = \tilde{\lambda}_D \quad (217)$$

となる。従って、これらのテンソルの和は、

$$\tilde{\lambda}_A + \tilde{\lambda}_B + \tilde{\lambda}_C + \tilde{\lambda}_D = \begin{pmatrix} 4A & 0 \\ 0 & 4D \end{pmatrix} \quad (218)$$

となる。すなわち、磁場を [001] 方向に印加した場合は対角項の成分が異なるので相互作用テンソルの和は異方的になる。

以上をまとめる。

1. ゼロ磁場, $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ のとき、相互作用テンソルは $\tilde{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_1 \end{pmatrix}$
2. $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle, \langle 100 \rangle$ のとき、相互作用テンソルは $\tilde{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_4 \end{pmatrix}$

この結果は、(000) と $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ の最近接サイト間のテンソルについても同様である。

4.5.3 強四極子間相互作用と磁場との関係

これまでの議論により、ゼロ磁場及び $\vec{H}_{ex} \parallel [111], [001], [110]$ の場合は四極子間相互作用テンソルの非対角項は零になり、次のように i サイトと j サイト間の四極子間相互作用ハミルトニアンは記述される。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= J_k^2 \begin{pmatrix} Q_z^{(i)} & Q_x^{(i)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_z^{(j)} \\ Q_x^{(j)} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} J_k^2 (A + D) \left(Q_z^{(i)} Q_z^{(j)} + Q_x^{(i)} Q_x^{(j)} \right) + \frac{1}{2} J_k^2 (A - D) \left(Q_z^{(i)} Q_z^{(j)} - Q_x^{(i)} Q_x^{(j)} \right) \end{aligned} \quad (219)$$

零磁場と $\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合は、 $A = D$ となる。RKKY 型の四極子間相互作用であることを意識して、比例係数に J_k^2 をつけた。

今、強四極子秩序状態について考える。このとき、 i サイトも j サイトも同じ秩序変数を持つので、四極子間相互作用によるエネルギーは、式 (219) の i と j の添え字が消えて、

$$E_Q = \frac{1}{2} (A + D) (Q_z^2 + Q_x^2) + \frac{1}{2} (A - D) (Q_z^2 - Q_x^2) \quad (220)$$

となる。それぞれの項の係数と磁場との関係を明らかにするために、 T_d 群の指標 (表 45) で J 、 H 、 Q 、 J^2 、 H^2 、 Q^2 を分類する。

表 45: T_d の指標と物理量

$43m(T_d)$	物理量
A_1	$energy, Q_z^2 + Q_x^2, H_x^2 + H_y^2 + H_z^2$
A_2	T_{xyz}
E	$\vec{Q}, (Q_z^2 - Q_x^2, Q_z Q_x + Q_x Q_z), (2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2, H_x^2 - H_y^2)$
T_1	\vec{J}, \vec{H}
T_2	

積表を眺めると、 A_1 表現を持つ E 表現との直積の相手は E 表現しかない。

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E \quad (221)$$

従って、式 (220) の $Q_z^2 - Q_x^2$ は、磁場の一乗とカップルしてエネルギーを得ることはできない。
 $(2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2, H_x^2 - H_y^2)$ の二乗とカップルする。 A_1 表現となる組み合わせは

$$(Q_z^2 - Q_x^2)(2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) + (Q_z Q_x + Q_x Q_z)(H_x^2 - H_y^2) \quad (222)$$

である。従って、 $\delta\chi$ を比例定数として、

$$A - D = \delta\chi(2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) \quad (223)$$

となる。また、同様にして、

$$\begin{aligned} A + D &= \chi H^2 \\ &= \bar{\chi} \end{aligned} \quad (224)$$

を得る。以上より、式 (220) は次のように変形できる (今回は、 $\vec{H}_{ex} \parallel [111], [001], [110]$ に注目する)。

$$\begin{aligned} E_Q &= J_k^2 \bar{\chi} Q^2 + J_k^2 \delta\chi (2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) (Q_z^2 - Q_x^2) \\ &= J_k^2 \bar{\chi} Q^2 + J_k^2 \delta\chi (2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) Q^2 \cos 2\theta \end{aligned} \quad (225)$$

4.5.4 Zeeman エネルギーと四極子との関係

二次の摂動エネルギーの行列要素は次式で与えられる。

$$-\left\langle g' \left| \mathcal{H} \frac{\phi_n}{\Delta E_n} \mathcal{H} \right| g \right\rangle \quad (226)$$

$$\phi_n \equiv \sum_{e \neq g} |e\rangle \langle e| \quad (227)$$

Zeeman 相互作用を摂動ハミルトニアンとして取り扱う。

$$\mathcal{H}_z = -g\mu_B \left(\hat{J}_x H_x + \hat{J}_y H_y + \hat{J}_z H_z \right) \quad (228)$$

行列要素を求める。

$$\begin{aligned} \left\langle \Gamma_3 \left| \mathcal{H}_z \frac{\phi_n}{\Delta E_n} \mathcal{H}_z \right| \Gamma_3 \right\rangle &= \begin{matrix} |\Gamma_3 u\rangle \\ |\Gamma_3 v\rangle \end{matrix} -g^2 \mu_B^2 \begin{pmatrix} -\frac{7}{3E_4} (H_x^2 + H_y^2 + 4H_z^2) - \frac{3}{E_5} (H_x^2 + H_y^2) \\ \frac{7}{\sqrt{3}E_4} (-H_x^2 + H_y^2) + \frac{\sqrt{3}}{E_5} (H_x^2 - H_y^2) \\ \frac{7}{\sqrt{3}E_4} (-H_x^2 + H_y^2) + \frac{\sqrt{3}}{E_5} (H_x^2 - H_y^2) \\ \frac{7}{E_4} (H_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{E_5} (H_x^2 + H_y^2 + 4H_z^2) \end{pmatrix} \\ &= -g^2 \mu_B^2 \left(\frac{7}{3E_4} - \frac{1}{E_5} \right) \begin{pmatrix} 2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2 & -\sqrt{3}(H_x^2 - H_y^2) \\ -\sqrt{3}(H_x^2 - H_y^2) & -(2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) \end{pmatrix} \\ &\quad -2g^2 \mu_B^2 \left(\frac{7}{3E_4} - \frac{1}{E_5} \right) (H_x^2 + H_y^2 + H_z^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= -\mu^2 \alpha \left[(2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) Q_z + \sqrt{3} (H_x^2 - H_y^2) Q_x \right] \\ &\quad + const. \end{aligned} \quad (229)$$

$$\mu \equiv g\mu_B \quad (230)$$

$$\alpha \equiv \left(\frac{7}{3E_4} - \frac{1}{E_5} \right) \quad (231)$$

ここで、 $const.$ 項は、全てのエネルギー準位を同様に移動させるだけなので、今回の議論では重要ではない。そこで、重要な項を E_z とする。

$$\begin{aligned}
E_z &= -\mu^2 \alpha \left[(2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) Q_z + \sqrt{3} (H_x^2 - H_y^2) Q_x \right] \\
&= -\mu^2 \alpha Q \left[(2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) \cos \theta + \sqrt{3} (H_x^2 - H_y^2) \sin \theta \right]
\end{aligned} \tag{232}$$

4.5.5 PrTi₂Al₂₀ の温度－磁場相図について

これまでの議論で求めてきた、式 (179) などの結晶場に対する摂動的な四極子間相互作用 E_{CEF} 、式 (225) の磁場に異方的な四極子間相互作用 E_Q 、式 (232) の Zeeman エネルギー E_z で実験で求めた相図について考える。

$\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ のとき

この時、 $E_Q = E_z = 0$ となるので、ゼロ磁場と同じエネルギーとなる。

$$\begin{aligned} E &= E_{CEF} + E_Z + E_Q \\ &= -AQ + \frac{35}{8E_1} A^2 Q^2 (1 - \cos 3\theta) \end{aligned} \quad (233)$$

このとき、図 166 のように $\theta = 0, \pm \frac{2}{3}\pi$ がエネルギーとして最も安定な条件なので、秩序状態は $3J_z^2 - J^2, 3J_x^2 - J^2, 3J_y^2 - J^2$ の 3 つのタイプの O_{20} がドメインとして存在する。

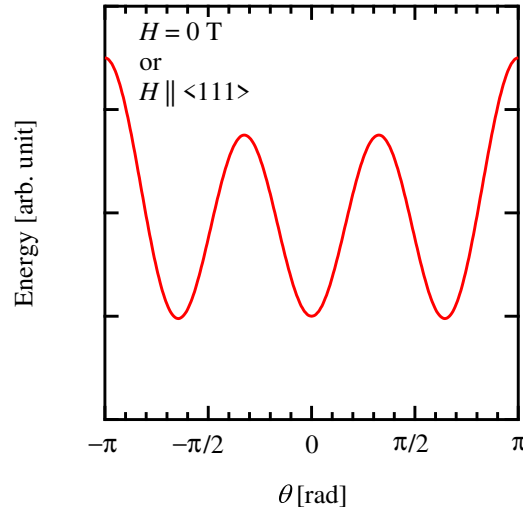


図 166: $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ とゼロ磁場に対するエネルギー。

$\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ のとき

この時、各エネルギーは次のようになる。

$$E_{CEF} = -AQ + \frac{35}{8E_1} A^2 Q^2 (1 - \cos 3\theta) \quad (234)$$

$$E_Z = -2\alpha Q H^2 \cos \theta \quad (235)$$

$$E_Q = J_k^2 \bar{\chi} Q^2 + 2J_k^2 \delta \chi H^2 Q^2 \cos 2\theta \quad (236)$$

この3つのエネルギーが競合する。さて、これらの競合に対して、以下の都合の良いモデルを提案する。

1. 低磁場では、結晶場に対する摂動的な四極子間相互作用の寄与が最も大きい。
2. 低磁場では Zeeman エネルギーよりも異方的な四極子間相互作用の寄与の方が大きい。
3. 高磁場では、異方的な四極子間相互作用は摂動が破綻し、一定値をとる。結果として、Zeeman 相互作用が支配的になる。

このときの θ を変数としたときのエネルギー和を図 167, 168 に描いた。低磁場では $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$ 付近に最小点が存在する。従って、2つのドメインが存在する。高磁場では $\theta = 0$ で最小点をもつ。中間磁場では、連続的に最小点が移動していないので、この転移は一次転移である。また、低磁場の最小点は、磁場の増大に伴って、 $\frac{1}{2}\pi \leq |\theta| \leq \frac{2}{3}\pi$ の範囲で連続的に変化する。

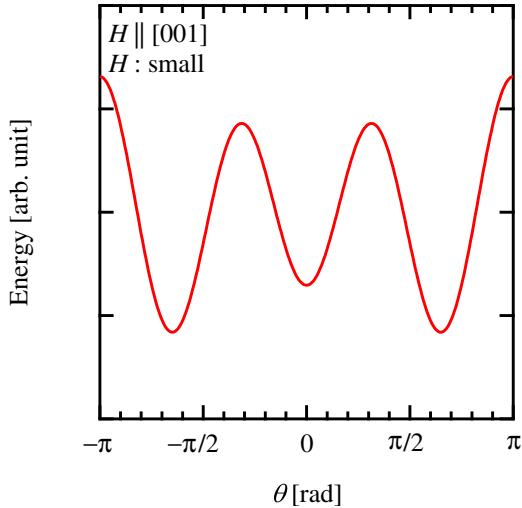


図 167: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ に対する低磁場のエネルギー。計算内容は本文に記す。

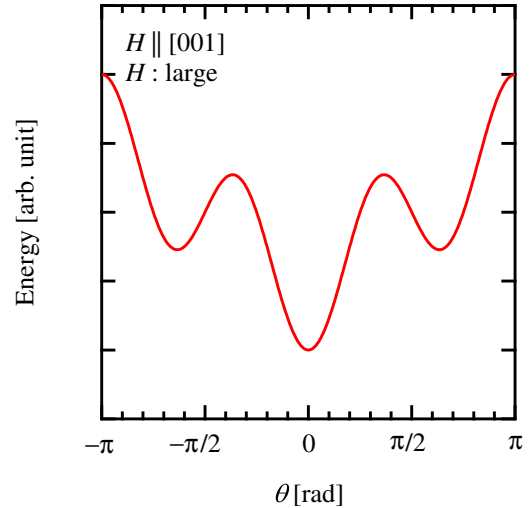


図 168: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ に対する高磁場のエネルギー。計算内容は本文に記す。

$\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ のとき

この時、各エネルギーは次のようになる。

$$E_{CEF} = -AQ + \frac{35}{8E_1} A^2 Q^2 (1 - \cos 3\theta) \quad (237)$$

$$E_Z = \alpha Q H^2 \cos \theta \quad (238)$$

$$E_Q = J_k^2 \bar{\chi} Q^2 - J_k^2 \delta \chi H^2 Q^2 \cos 2\theta \quad (239)$$

このときの θ を変数としたときのエネルギー和を図 169, 170 に描いた。低磁場では、 $\theta = 0$ が最もエネルギーの低い値である。一方で、高磁場では $\theta = \pi$ が最もエネルギーの低い値となる。この転移も一次転移である。

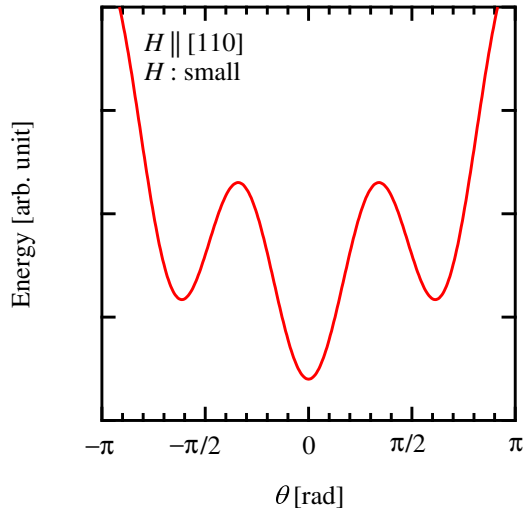


図 169: $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ に対する低磁場のエネルギー。計算内容は本文に記す。

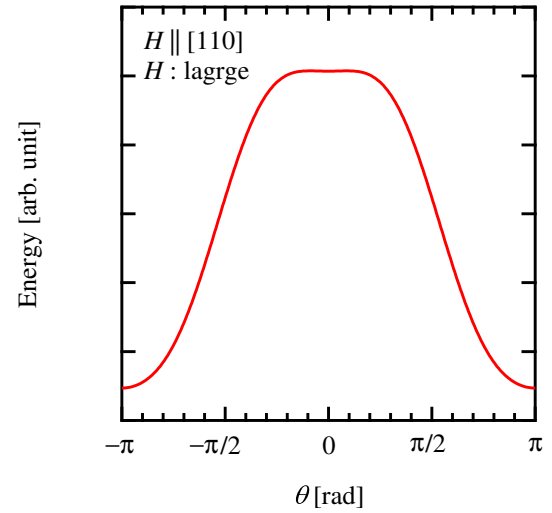


図 170: $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ に対する高磁場のエネルギー。計算内容は本文に記す。

4.5.6 数値計算による模型の検証

ここでは、これまでの議論の検証のために、具体的な数値計算を行うことで、磁場誘起相転移を再現するのかを調べる。初めに断っておくが、今回作る模型は以下の特徴を踏まえただけの仮説であって、正しいとは限らない。しかし、磁場誘起相転移の存在、転移磁場の大きさ、それぞれの秩序変数はこれまでの議論と一致するので、おおよそ正しいと思われる。

数値計算は、磁化測定の解析と同様に、結晶場、Zeeman 相互作用、双極子間相互作用、四極子間相互作用を分子場計算した。つまり、有限温度の考察である。このときに使用したパラメータも、磁化測定の場合と同じである。但し、四極子間相互作用だけは、次のような形にした。

$$\mathcal{H}_Q = -\lambda_1 \langle O_{20} \rangle \cdot O_{20} - \lambda_4 \langle O_{22} \rangle \cdot O_{22} \quad (240)$$

$$\lambda_1 - \lambda_4 = -0.007 \times \frac{H^2}{1 + H^2} \lambda_4 \quad (241)$$

$$\lambda_4 = 0.06 [K] \quad (242)$$

この形を仮定した理由としては次の理由からである。

1. ゼロ磁場では、 $\lambda_1 = \lambda_4$ である。
2. 低磁場では、 $\lambda_1 - \lambda_4$ は H^2 に依存した振る舞いをする。
3. 高磁場では、 H^2 のベキより小さな磁場依存性を持つ。
4. $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ で、2 T 付近で相転移が起きるように、大きさを調整した。

まずは、 $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ の計算結果を図 171 に示す。ゼロ磁場では 0, ± 120 deg. が最もエネルギーの小さな解であったが、2 T までは磁場の増大に伴って、 $\theta = 0$ 以外が最もエネルギーの低い解となった。また、磁場の増大に伴って、 ± 90 deg. に近づく振る舞いも見られた。2 T 以上では、 $\theta = 0$ が最もエネルギーの低い解となった。この時の磁化との比較を図 172 に示す。おおよそ実験を再現している。

$\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ の場合は、式 (241) は変化する。それは、式 (225) のためである。このとき、

$$\lambda_1 - \lambda_4 = \frac{1}{2} \times 0.007 \times \frac{H^2}{1 + H^2} \lambda_1 \quad (243)$$

$$\lambda_1 = 0.06 [K] \quad (244)$$

となる。 $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ の計算結果を図 173 に示す。1 T までは $\theta = 0 \text{ deg.}$ が最もエネルギーであった。2 T では、 $\theta = 135, 235 \text{ deg.}$ が最もエネルギーが安定な解となった。また、磁場の増大に伴って、180 deg. に近づく振る舞いも見られた。この時の磁化との比較を図 174 に示す。その他の領域では、おおそ実験を再現している。

従って、秩序変数は、前節の予想通りの結果となった。

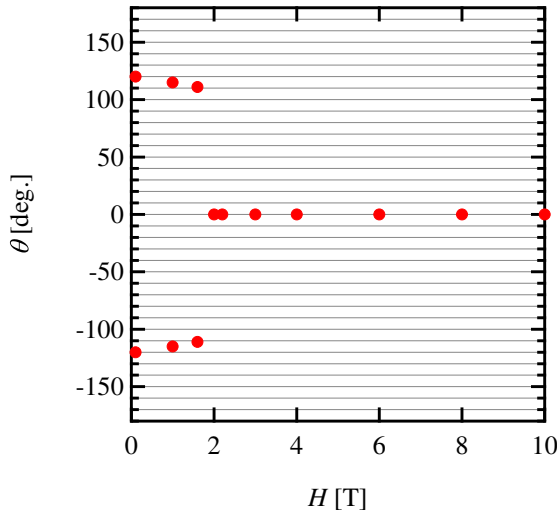


図 171: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ に対する分子場計算で求めたエネルギーが最も低い解の秩序変数の磁場依存性。

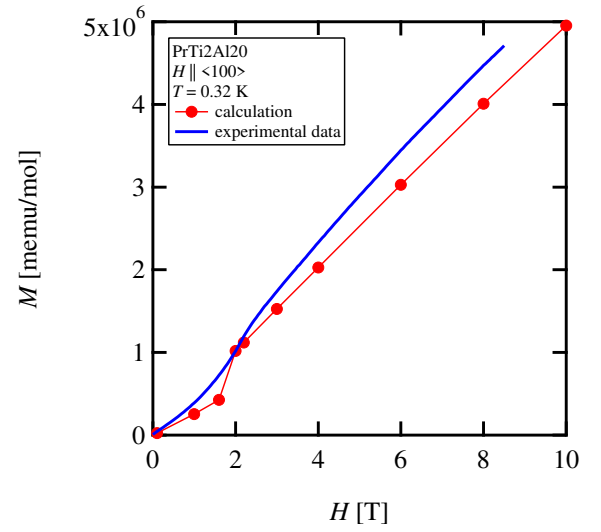


図 172: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ に対する分子場計算で求めたエネルギーが最も低い解の磁化の磁場依存性と実験結果。青色の直線が実験結果である。

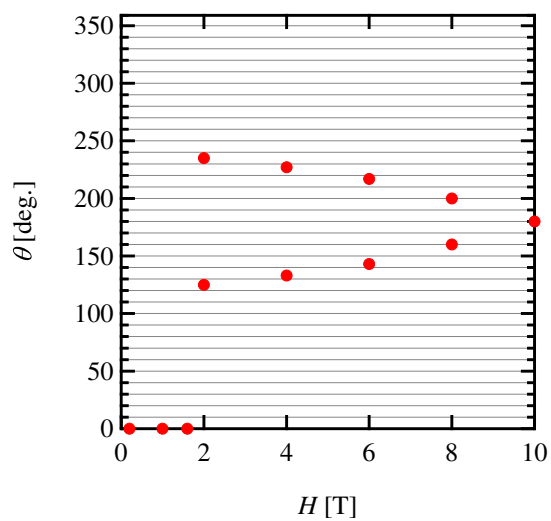


図 173: $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ に対する分子場計算で求めたエネルギーが最も低い解の秩序変数の磁場依存性。

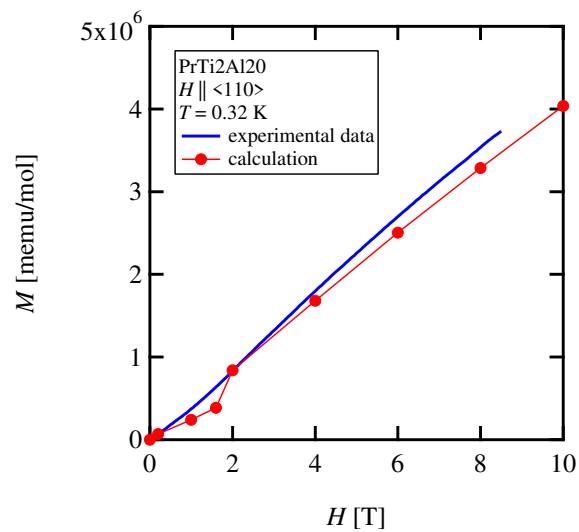


図 174: $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ に対する分子場計算で求めたエネルギーが最も低い解の磁化の磁場依存性と実験結果。青色の直線が実験結果である。

4.5.7 四極子相図に関するまとめ

以上のまとめとして、図 175～180 に相図と秩序変数を示した。

1. $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ では、 $3J_z^2 - J^2$, $3J_x^2 - J^2$, $3J_y^2 - J^2$ の 3 つのタイプの O_{20} がドメインとして存在する。
2. $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ では、磁場の増大に伴って、赤い領域で秩序変数が連続的に変化し、転移磁場で $\theta = 0$ となる。
3. $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ では、転移磁場で $\theta = 0$ から $\theta = \pm \frac{2}{3}\pi$ 付近に転移する。さらに、磁場の増大に伴って、赤い領域で秩序変数が連続的に変化し、最終的に $\theta = \pi$ となる。

これらの磁場誘起相転移の起源は、磁場に依存した四極子間相互作用と Zeeman 相互作用の競合である。これまでは、四極子間相互作用に磁場の影響は考えられてこなかったが、今回、初めてその存在と重要性が明らかになった。また、この競合には、四極子と伝導電子の一定以上の強い相関が必要である。そして、四極子が伝導電子に及ぼす影響はまだ未知数である。今回、クロスオーバーでは、超微細結合定数に変化が見られなかった一方で、転移では大きな変化がみられた。超微細結合定数は、Al サイト位置の伝導電子の状態を反映しているので、四極子が伝導電子に強い影響を及ぼしていることが示唆される。今後、超微細結合テンソルを決定できれば、四極子が伝導電子に及ぼす影響下での伝導電子の状態の対称性を微視的に決定した初めての例になる。この手法を用いると、四極子近藤効果や異方的超伝導と伝導電子の関係について大きな情報がもたらされると期待する。

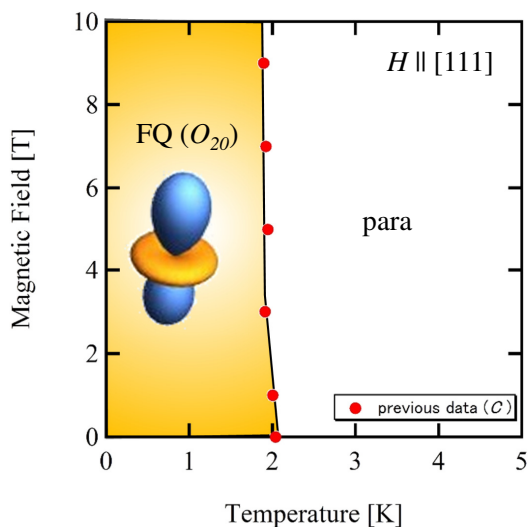


図 175: $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ に対する温度－磁場相図。
詳細は前節で記した。

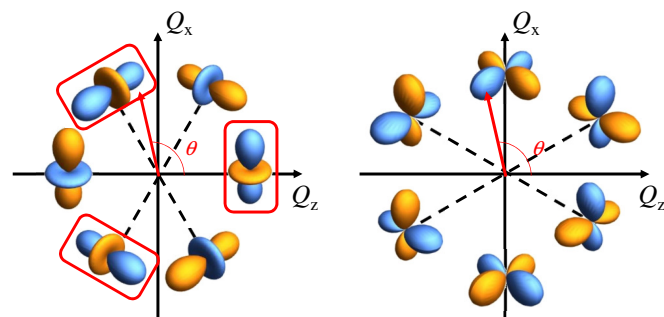


図 176: $\vec{H}_{ex} \parallel [111]$ に対する秩序変数。黄色、水色はそれぞれ位相の正、負を表す。3つのタイプの O_{20} がドメインとして存在する。

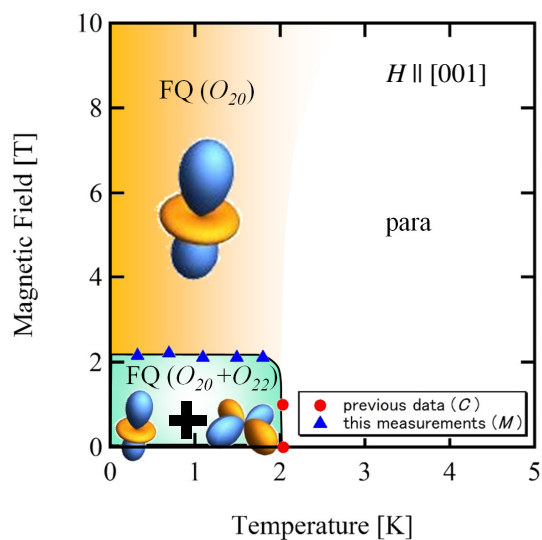


図 177: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ に対する温度－磁場相図。
詳細は前節で記した。

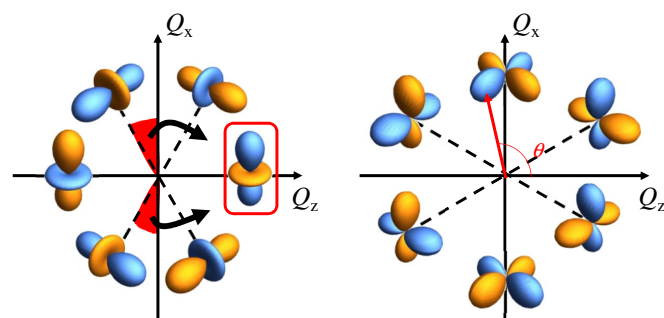


図 178: $\vec{H}_{ex} \parallel [001]$ に対する秩序変数。黄色、水色はそれぞれ位相の正、負を表す。磁場を増大すると、赤い領域から $\theta = 0$ へ転移する。

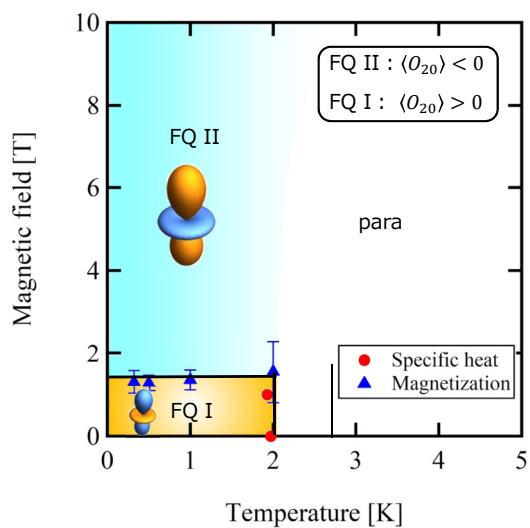


図 179: $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ に対する温度－磁場相図。詳細は前節で記した。

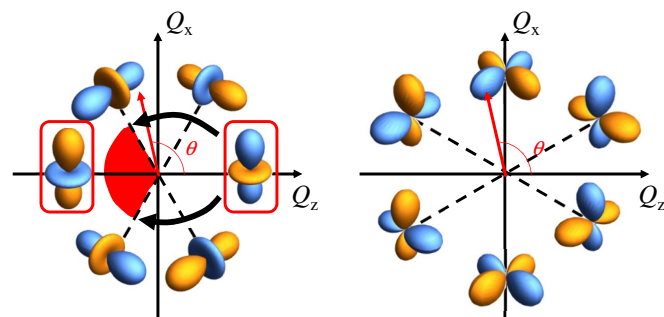


図 180: $\vec{H}_{ex} \parallel [110]$ に対する秩序変数。黄色、水色はそれぞれ位相の正、負を表す。転移磁場で、 $\theta = 0$ から $\pm \frac{2}{3}\pi$ 付近へ転移する。さらに、磁場の増大に伴って、赤い領域で秩序変数が連続的に変化し、最終的に $\theta = \pi$ となる。

5 核磁気緩和率と多極子揺らぎ

上記より、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は多極子自由度を持つ物質であることが明らかである。この章では核磁気緩和率の結果について述べる。実験結果で述べているように、四極子転移温度近傍で、核磁気緩和率は異常が見られた。結晶場基底状態は非磁性であるので、この異常は多極子に由来するものと考えられる。以下では、まず多極子揺らぎと核磁気緩和率の関係性について現在考えられるモデルを述べる。そのモデルと実験結果を比較していく。

5.1 多極子揺らぎによる緩和機構

5.1.1 電気四極子揺らぎに付随する磁気双極子揺らぎ

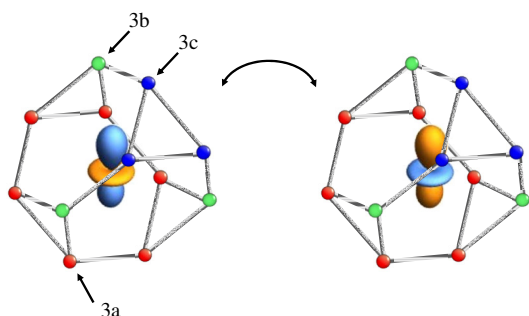


図 181: Pr サイトに存在する 2 種類の四極子と、周りの Al(3) サイト。赤丸, 緑丸, 青丸はそれぞれ 3a, 3b, 3c サイトである。

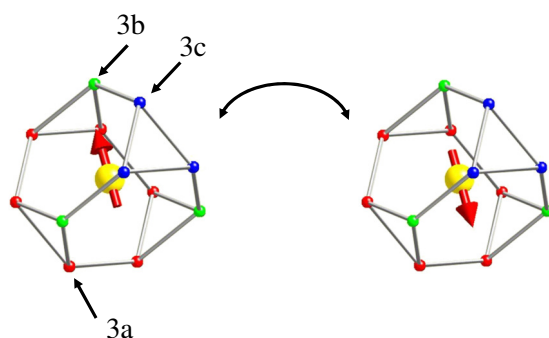


図 182: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する Pr サイトに存在する 2 種類の誘起双極子と、周りの Al(3) サイト。赤丸, 緑丸, 青丸はそれぞれ 3a, 3b, 3c サイトである。

電気四極子が揺らいだ場合、磁気揺らぎは発生しないので、今回の核スピンの緩和には寄与しない。そこで、別の緩和機構として、電気四極子の揺らぎに付随して、磁気双極子が揺らぐというモデルを提案する。以下に、このモデルにおける核スピンの緩和機構について議論する。

まずは直感的にこの緩和機構を理解するために図 181 を示す。図 181 は $\langle O_{20} \rangle$ が z 軸に対してのみ 2 つの状態間で揺らいでいる場合を表している。青と赤はそれぞれ電荷分布の異なる符号を示している。[111] 方向に磁場を印加した場合、磁気双極子モーメントは $[-1 \ -1 \ 2]$ 方向に誘起される。 $\langle O_{20} \rangle$ の符号が反転した場合、磁気双極子モーメントの向きも反転するので、図 181 のような状態間で揺らいでいる場合、図 182 のように誘起モーメントは付随して揺らぐことになる。次に系が

$\langle O_i \rangle$ の秩序変数で強四極子秩序を持つ時の相関関数の一般表示を示す。

磁場をある方向に印加した場合に、誘起磁気モーメントが単位ベクトル \vec{n} の方向に向いていたとする。このとき、誘起双極子モーメント \vec{J} のように書くことができる。

$$\vec{J} = \vec{n} \cdot \mu \langle O_i \rangle \quad (245)$$

μ は定数で、 $\langle O_i \rangle$ は四極子の期待値である。このとき、超微細結合テンソル \tilde{A}_{hf} を使って超微細磁場 \vec{H}_{hf} は次のように書くことができる。

$$\vec{H}_{hf}(t) = \tilde{A}_{hf} \cdot \vec{n} \cdot \mu \langle O_i(t) \rangle \quad (246)$$

磁場の印加方向に対してそれぞれ独立で垂直な方向の単位ベクトルを $\vec{\alpha}$ 、 $\vec{\beta}$ とする。このとき、磁場の印加方向に対して垂直な横磁場の相関関数の和は次のようになる。

$$\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle = \left\{ \left(\vec{\alpha}^\dagger \cdot \hat{A} \cdot \vec{n} \right)^2 + \left(\vec{\beta}^\dagger \cdot \hat{A} \cdot \vec{n} \right)^2 \right\} \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \quad (247)$$

以下では Al(3) サイトについて、式 (247) を求める。無秩序相が立方的な対称性を持つ場合、異なる 3 方向のドメインに由来する揺らぎが存在する。この時、 i サイトにおける横揺らぎの相関関数の和を $\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle$ として、式 (247) と付録の超微細結合テンソルを使って各サイトについて計算した。

O_{20}

$$\begin{aligned} \langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle_{3a} &= \frac{1}{3} \{ 5A_{aa}^2 + 2A_{aa}(4A_{ab} + A_{cc}) + 5A_{ab}^2 \\ &\quad - 2A_{ab}A_{cc} + 2(6A_{ac}^2 + A_{cc}^2) \} \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \end{aligned} \quad (248)$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle_{3b} &= \frac{1}{3} \{ 5A_{aa}^2 + A_{aa}(-8A_{ab} + 4A_{ac} + 2A_{cc}) + 5A_{ab}^2 \\ &\quad + 2A_{ab}(2A_{ac} + A_{cc}) + 2(2A_{ac} + A_{cc})^2 \} \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \end{aligned} \quad (249)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3c} &= \frac{1}{3} \{ 5A_{aa}^2 + A_{aa}(-8A_{ab} - 4A_{ac} + 2A_{cc}) + 5A_{ab}^2 \\ &\quad + 2A_{ab}(A_{cc} - 2A_{ac}) + 2(A_{cc} - 2A_{ac})^2 \} \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \end{aligned} \quad (250)$$

$$\left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3\alpha} = 2A_{ac}^2 \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \quad (251)$$

$$\left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3\beta} = 2(A_{ab}^2 + A_{ac}^2) \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \quad (252)$$

実験で決定した超微細結合テンソルの各要素を代入して、各サイトにおける相関関数の比を求める。

$$\left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3a} : \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3b} : \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3c} = 1.0 : 1.6 : 1.9 \quad (253)$$

$$\left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3\alpha} : \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3\beta} = 1.0 : 2.5 \quad (254)$$

O_{22}

$$\begin{aligned} \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3a} &= \frac{1}{3} \{ 5A_{aa}^2 + 2A_{aa}(4A_{ab} + A_{cc}) + 5A_{ab}^2 \\ &\quad - 2A_{ab}A_{cc} + 2(6A_{ac}^2 + A_{cc}^2) \} \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \end{aligned} \quad (255)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3b} &= \frac{1}{3} \{ 5A_{aa}^2 + A_{aa}(-8A_{ab} + 4A_{ac} + 2A_{cc}) + 5A_{ab}^2 \\ &\quad + 2A_{ab}(2A_{ac} + A_{cc}) + 2(2A_{ac} + A_{cc})^2 \} \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \end{aligned} \quad (256)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3c} &= \frac{1}{3} \{ 5A_{aa}^2 + A_{aa}(-8A_{ab} - 4A_{ac} + 2A_{cc}) + 5A_{ab}^2 \\ &\quad + A_{ab}(2A_{cc} - 4A_{ac}) + 2(A_{cc} - 2A_{ac})^2 \} \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \end{aligned} \quad (257)$$

$$\left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3\alpha} = 2A_{ac}^2 \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \quad (258)$$

$$\left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3\beta} = 2(A_{ab}^2 + A_{ac}^2) \mu^2 \langle O_i(\tau) O_i(0) \rangle \quad (259)$$

従って、 O_{20} の場合と同じ結果となる。

5.1.2 磁気八極子揺らぎ

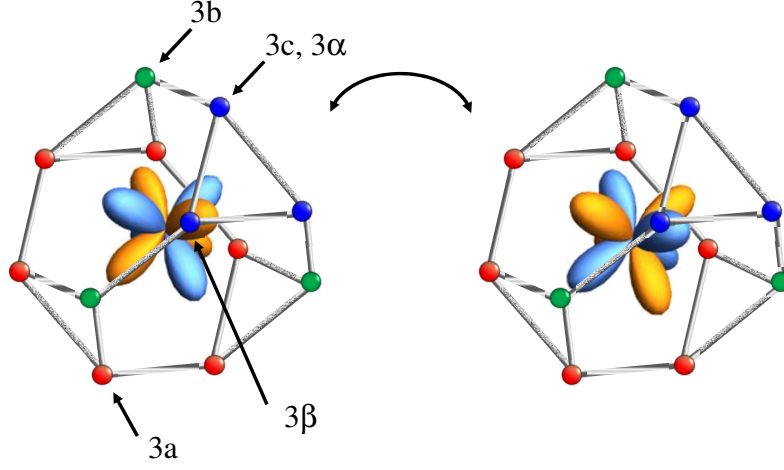


図 183: Pr サイト位置に存在する磁気八極子と周りの Al(3) サイト。赤丸、緑丸、青丸はそれぞれ 3a, 3b, 3c である。磁気八極子の黄色と水色はそれぞれ異なる方向のスピンの偏極を示す。

磁気八極子の揺らぎは、超微細磁場を通して直接的に核の緩和機構に寄与する。図 183 のように、 T_{xyz} が 2 つの状態間で揺らいでいる場合について考察する。赤と青はそれぞれ異なる方向のスピンの偏極を表している。

T_{xyz} が核に及ぼす内部磁場 \vec{H}_{hf} を次のように定義する。

$$\vec{H}_{hf}(\tau) = \mu \vec{n} T_{xyz}(\tau) \quad (260)$$

\vec{n} は内部磁場の方向を表す単位ベクトル、 A は超微細結合定数、 μ は定数である。

磁場の印加方向に対してそれぞれ独立で垂直な方向の単位ベクトルを $\vec{\alpha}$ 、 $\vec{\beta}$ とする。このとき、磁場の印加方向に対して垂直な横磁場の相関関数の和は次のようになる。

$$\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle = \left\{ (\vec{\alpha}^\dagger \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\beta}^\dagger \cdot \vec{n})^2 \right\} \mu^2 \langle T_{xyz}(\tau) T_{xyz}(0) \rangle \quad (261)$$

前章の $\langle 111 \rangle$ 方向で秩序構造を決定した際、磁気八極子が各 Al サイトに及ぼす \vec{H}_{hf} をすでに求めている。図 183 に示した矢印の Al サイト位置の \vec{H}_{hf} を具体的に記述する。

$$\vec{H}_{hf}^{(3a)} = \mu \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_1 \\ -a_3 \end{pmatrix} T_{xyz} \quad (262)$$

$$\vec{H}_{hf}^{(3b)} = \mu \begin{pmatrix} -a_1 \\ -a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz} \quad (263)$$

$$\vec{H}_{hf}^{(3c,3\alpha)} = \mu \begin{pmatrix} a_1 \\ a_1 \\ a_3 \end{pmatrix} T_{xyz} \quad (264)$$

$$\vec{H}_{hf}^{(3\beta)} = \mu \begin{pmatrix} a_3 \\ a_1 \\ a_1 \end{pmatrix} T_{xyz} \quad (265)$$

これらを式 (261) に代入する。

$$\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle_{3a} = \left(2a_1^2 + \frac{2}{3}a_3^2 \right) \mu^2 \langle T_{xyz}(\tau) T_{xyz}(0) \rangle \quad (266)$$

$$\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle_{3b} = \left(\frac{2}{3}a_1^2 + \frac{2}{3}a_3^2 + \frac{4}{3}a_1a_3 \right) \mu^2 \langle T_{xyz}(\tau) T_{xyz}(0) \rangle \quad (267)$$

$$\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle_{3c} = \left(\frac{2}{3}a_1^2 + \frac{2}{3}a_3^2 - \frac{4}{3}a_1a_3 \right) \mu^2 \langle T_{xyz}(\tau) T_{xyz}(0) \rangle \quad (268)$$

$$\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle_{3\alpha} = 2a_1^2 \mu^2 \langle T_{xyz}(\tau) T_{xyz}(0) \rangle \quad (269)$$

$$\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \rangle_{3\beta} = (a_1^2 + a_3^2) \mu^2 \langle T_{xyz}(\tau) T_{xyz}(0) \rangle \quad (270)$$

a_1, a_3 の 2 つのパラメータの大きさは実験で決定できていない。それは今後の課題である。

5.2 核磁気緩和率 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)5.2.1 核磁気緩和率の実験結果 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)

Tokunaga らは $\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加した時の四極子転移近傍における核磁気緩和率の増大を報告している (図 184) [118]。我々も Tokunaga らと同じサイトで 4.0 T、6.6 T、11.0 T において核磁気緩和率の温度依存性を測定した (図 185)。温度は 1.5 K から 300 K までの範囲で測定した。先行研究と同様の振る舞いが観測された。30 K 以上では温度の降下に伴って緩和率は減少している。これは結晶場基底状態が非磁性であるためであると考えられる。また、30 K 以下では転移点付近である 2.4 K 付近まで緩和率は上昇し、その後、減少する振る舞いが観測された。このピークの起源は、基底状態が非磁性であるために磁気双極子モーメントの揺らぎではないので、多極子の揺らぎを観測している可能性が考えられる。

緩和率の磁場依存性の詳細を調べるために、3c サイトについて、3.2 K と 6.0 K で緩和率の磁場依存性を測定した (図 186)。1 T から 11 T までの磁場の範囲で測定した。磁場の増加に伴って緩和率も増加している。四極子に付随して双極子が揺らいでいる場合について考える。誘起双極子モーメントは、Zeeman 相互作用の一次の近似の枠組み内では磁場の大きさに比例する。このとき、誘起モーメントによる磁場の揺らぎの大きさは、モーメントの大きさに比例するから、Fermi の黄金則より、緩和率は磁場の二乗に比例する。

揺らぎの空間依存性を調べるために、3a, 3b, 3c サイトで測定を行った。3c サイトが最も顕著な増大を示した。4.2 K における緩和率の比は 3a:3b:3c=1.0:0.6:1.6 である。

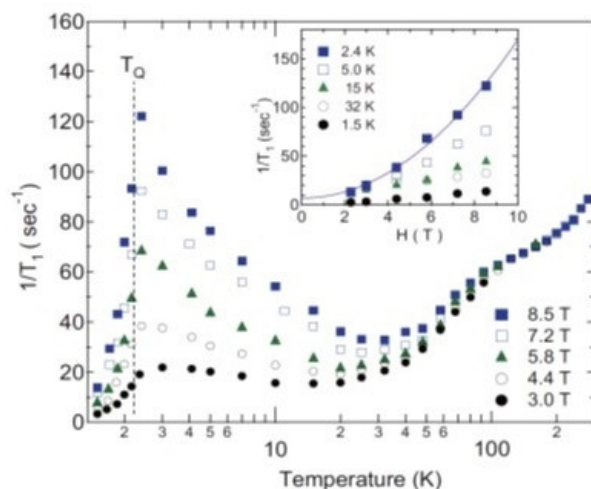


図 184: 先行研究の 3c サイトの核磁気緩和率の温度依存性 [118]。3.0 T から 8.5 T まで結果を述べている。

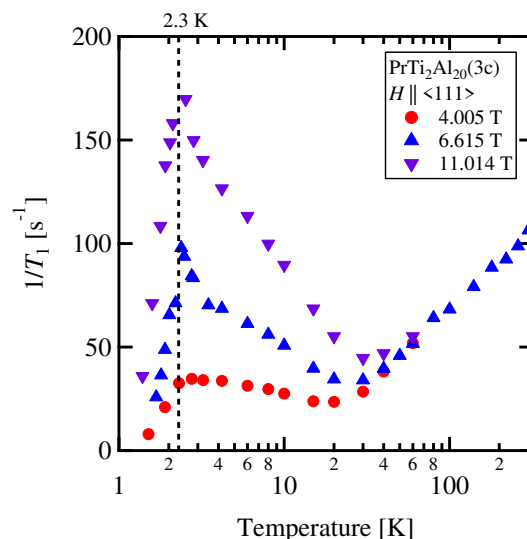


図 185: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 3c サイトの核磁気緩和率の温度依存性。赤丸、青三角、紫逆三角は 4.005, 6.615, 11.014 T の磁場を印加した結果である。

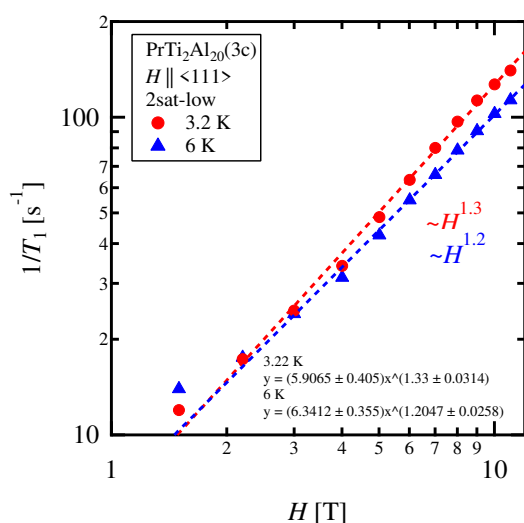


図 186: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 3c サイトの核磁気緩和率の磁場依存性。赤丸、青三角は 3.2, 6.0 K の測定結果である。

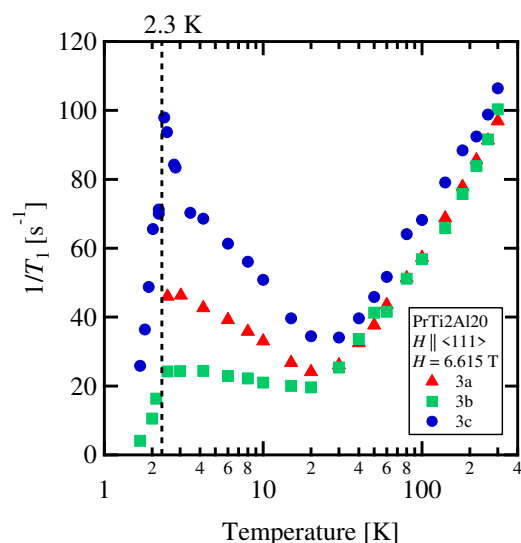


図 187: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場中の核磁気緩和率の温度依存性。赤三角、緑四角、青丸はそれぞれ 3a, 3b, 3c サイトである。

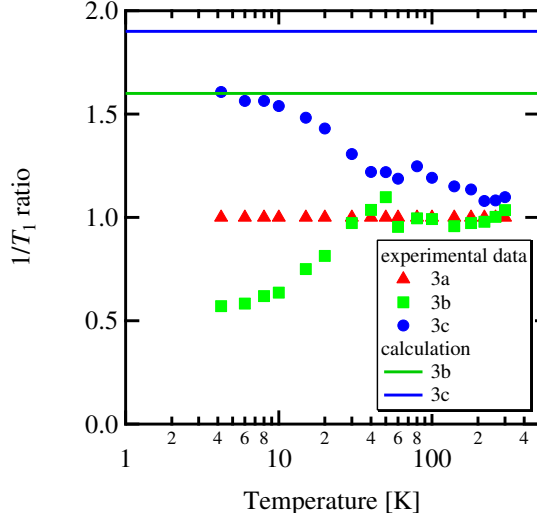
5.2.2 緩和機構の可能性 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)

図 188: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する核磁気緩和率の温度依存性。シンボルの値は、各温度で 3a サイトの値を 1 とした実験値である。実線は、四極子揺らぎに付随した双極子揺らぎの理論値である。

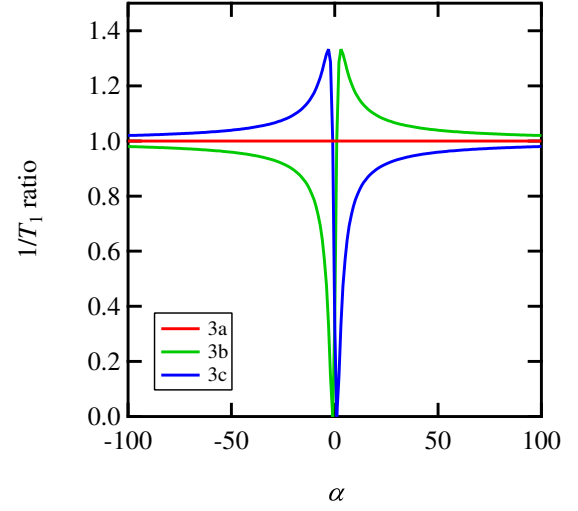


図 189: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する磁気八極子揺らぎによる核磁気緩和率のサイト依存性。各温度で 3a サイトを 1 としたときの理論値。 $a_3 = \alpha a_1$ とした。

$\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する核磁気緩和率の温度依存性で、3a サイトの値を 1 としたときを図 188 に示す。緩和率の比は温度によって異なる。実線は、前節で述べた四極子揺らぎに付随した磁気双極子揺らぎのモデルで求めた緩和率の比の理論値である。全ての温度でその振る舞いを説明することはできなかった。

次に磁気八極子揺らぎの可能性を考える。磁気八極子揺らぎの節で述べたように、3a, 3b, 3c サイトの比は、超微細結合定数 a_1, a_3 で記述される。 $a_3 = \alpha a_1$ として各サイトの相関関数の比を求める。

$$\begin{aligned} \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3a} : \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3b} : \left\langle \vec{H}_{hf}(\tau) \vec{H}_{hf}(0) \right\rangle_{3c} \\ = 1 : \frac{2\alpha^2 + 4\alpha + 2}{2\alpha^2 + 6} : \frac{2\alpha^2 - 4\alpha + 2}{2\alpha^2 + 6} \end{aligned} \quad (271)$$

式 (271) の値を図 189 に示す。実験値を再現する α は存在しない。

従って、これら 2 つのモデルでは緩和率の振る舞いを説明できない。ここで、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の緩和率の特徴をここでもう一度まとめる。

1. 四極子転移温度で核磁気緩和率はピークを持つ。
2. 磁場を大きくするほど緩和率の値は大きくなる。

磁気八極子揺らぎでは、揺らぎの周波数が変わる理由がないので、転移温度でピークを持たないと考えられる。つまり、四極子揺らぎが有望な説である。無秩序相では高速で揺らいでいた四極子揺らぎと双極子揺らぎだが、転移温度に近づくほど遅くなり、転移後は揺らぎは凍結する。従って、転移温度付近では NMR 周波数を横切るために核磁気緩和率はピークを持つ。では、なぜ緩和率のサイト依存性は四極子揺らぎのモデルで説明ができなかったのか？一つの可能性として、静的な超微細結合テンソルと動的な超微細結合テンソルが異なる可能性がある。

超微細結合テンソルは、四極子転移に伴って変化することが観測されている。そして、無秩序相においても、四極子揺らぎを感じる瞬間には四極子秩序状態と同じ波動関数で電子状態は記述される。つまり、時間平均化された Knight シフトと瞬間の揺らぎを感じる緩和率とでは超微細結合テンソルの値が異なる可能性を否定できない。今回計算したサイト依存性は、無秩序相の Knight シフトから決定した値を使用したもので、サイト依存性を再現できなかったと考えられる。

また、四極子揺らぎに付随した磁気双極子揺らぎであれば、核磁気緩和率は磁場の 2 乗に比例するはずである。磁場の 1.3 乗に比例した理由は、四極子揺らぎ以外に、磁気八極子揺らぎや Pr 核の揺らぎなどの寄与も存在するためと考えられる。

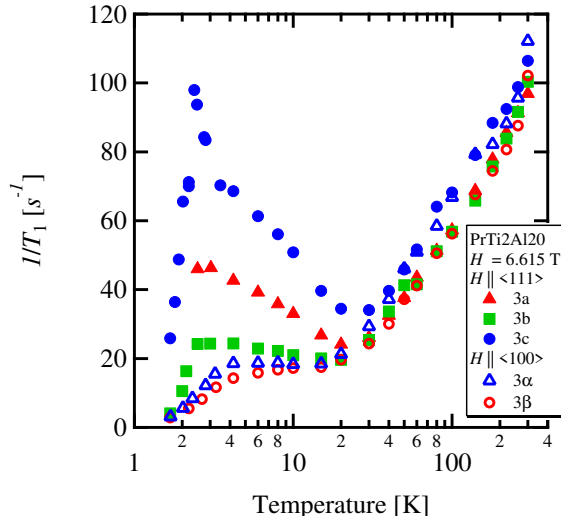
5.3 核磁気緩和率 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)5.3.1 核磁気緩和率の実験結果 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)

図 190: $\vec{H}_{ex} = 6.615$ T における各サイトの核磁気緩和率の温度依存性。色塗の赤三角、緑四角、青丸は 3a, 3b, 3c サイト、白抜き青三角、赤丸は 3α, 3β サイトを表す。

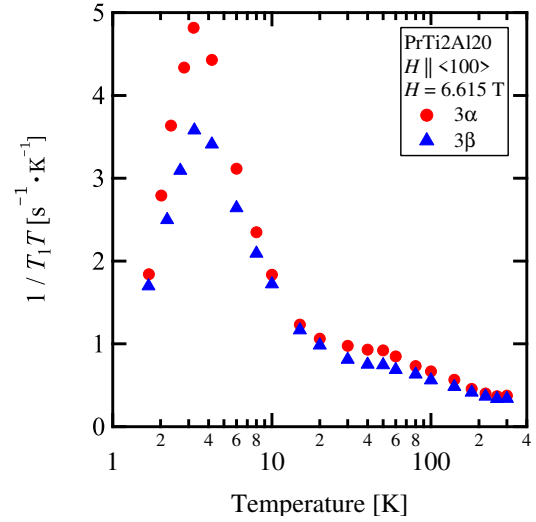


図 191: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 6.615 T 中の $1/T_1T$ の温度依存性。赤丸、青三角は 3α, 3β を示す。

図 190 に 6.615 T の磁場を印加したときの全ての Al(3) サイトの核磁気緩和率の温度依存性を示す。高温領域では、磁場方向に依らず、全ての Al(3) サイトの振る舞いは同じである。20 K 以下では、 $\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合の方がピークの値が大きい傾向がある。また、 $\langle 100 \rangle$ 方向で、6.615 T では低温も含めて全体の値はあまり変わらない。

図 191 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する $1/T_1T$ の温度依存性を示す。3.2 K でピークを持つ振る舞いが観測されたが、その起源は未解決である。

図 192 に 3α サイトの核磁気緩和率の温度依存性を示す。クロスオーバー領域である 11.015, 6.615, 4.005 T は 3 K 以下で T^3 のべきに従う振る舞いである。図 193 にこの測定のセッティングにおける 0.996 T のスペクトルの温度依存性を示す。スペクトルが分裂したのは 2 相共存領域のためである。今回、角度が少しずれたために、0.996 T において 2 相共存が観測された可能性がある。低磁場相の方が核磁気緩和率は小さな値である。

図 194 に 3β サイトの核磁気緩和率の温度依存性を示す。6.615 T はゆるやかに緩和率は減少し

ている一方で、0.996 T は図 195 で決定した転移温度近傍で急激に減少している。従って、クロスオーバーと転移の違いが如実に現れている。しかし、なぜ低温で急激に減少しているのかは決定付けられていない。

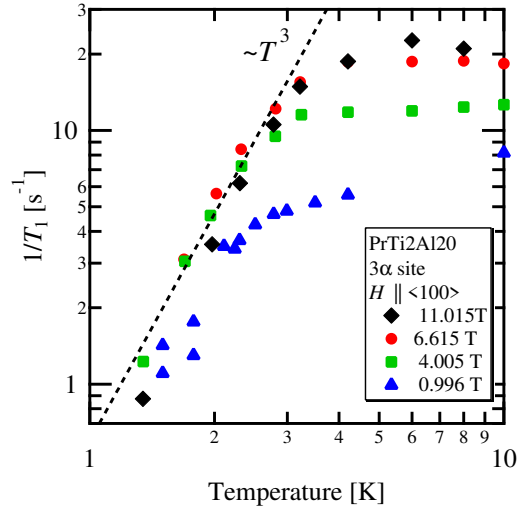


図 192: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ における各サイトの核磁気緩和率の温度依存性である。黒四角、赤丸、緑四角、青三角は 11.015, 6.615, 4.005, 0.996 T の結果である。点線は T^3 のべき関数である。

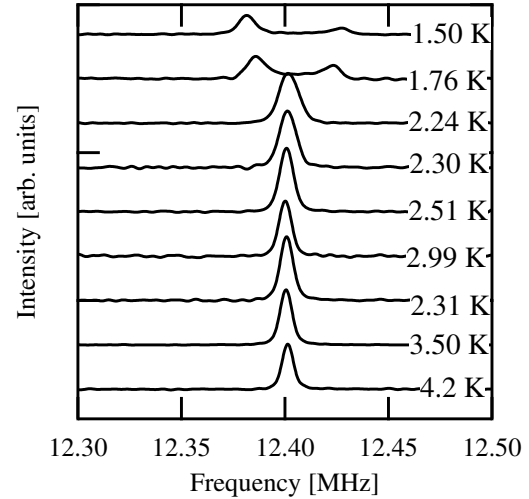


図 193: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 0.996 T の 3α サイトのスペクトルの温度依存性。

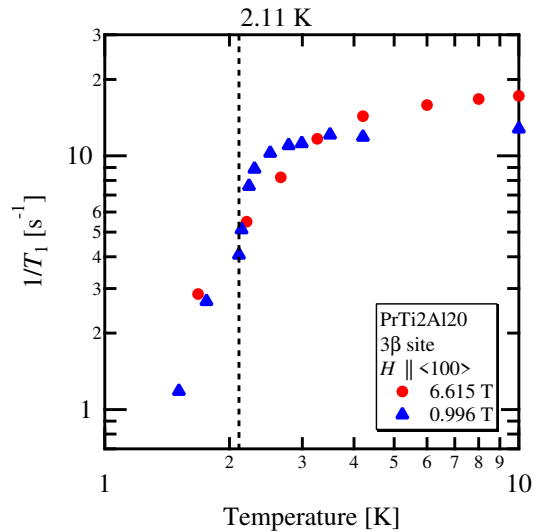


図 194: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ における各サイトの核磁気緩和率の温度依存性である。赤丸、青三角は 6.615, 0.996 T の結果である。点線はスペクトルから決定した転移温度である。

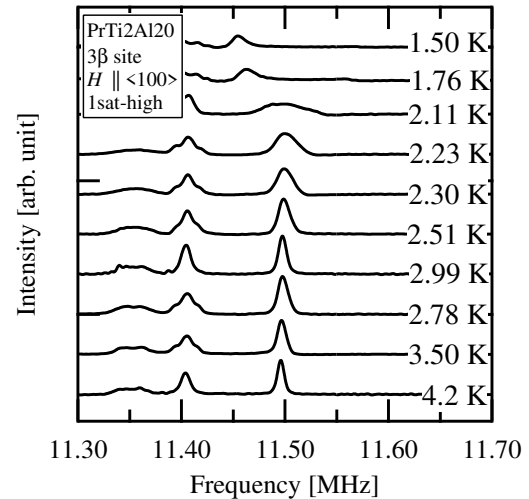


図 195: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$ に対する 0.996 T の 3β サイトのスペクトルの温度依存性。

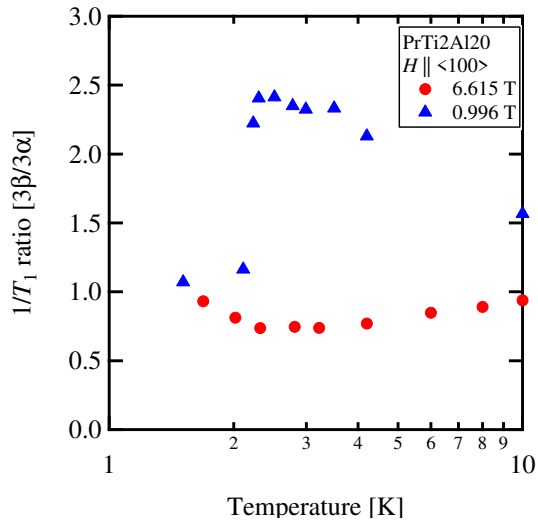
5.3.2 緩和機構の可能性 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)

図 196: 3α , 3β サイトの核磁気緩和率の比の温度依存性。赤丸、青三角は 6.615, 0.996 T の測定結果を示す。

図 196 に 3α , 3β サイトの緩和率の大きさの比の温度依存性を示す。6.615 T は温度依存性があまり見られない一方で、0.996 T は、転移に伴って急激に減少する振る舞いが観測された。

これらの振る舞いを示す $\langle 100 \rangle$ 方向の緩和機構について議論する。特徴をまとめる。

1. $\langle 111 \rangle$ 方向と比較して、 $\langle 100 \rangle$ 方向の緩和率の大きさは数倍小さい。
2. 3β サイトで、緩和率が転移温度で急激に減少する。
3. 低磁場相の磁場で、転移に伴って緩和率の比は急激に変化する。

我々はこれらの振る舞いの起源として、磁気八極子揺らぎが主に寄与していると提案する。 $\langle 111 \rangle$ 方向で示した四極子揺らぎに付随する双極子揺らぎのモデルでは、転移温度に近づくと四極子揺らぎも遅くなるから、緩和率は増大するはずである。また、 $\langle 100 \rangle$ 方向は緩和率の大きさが数倍小さいことも考えると、 $\langle 111 \rangle$ 方向とは異なった緩和機構の可能性 ($\langle 111 \rangle$ 方向では隠れていた寄与が表に現れる可能性) がある。そこで、磁気八極子揺らぎのモデルで上記の振る舞いを説明する。四極子秩序状態では、磁気八極子の期待値はゼロである。従って、四極子転移近傍では、磁気八極子揺らぎの大きさが小さくなることが予想され、四極子転移温度近傍で緩和率は増大ではなく、減少する。さらに、転移後は八極子揺らぎは存在しないので、転移前と後で緩和機構は変化し、サイトによる緩和率の比は変化する。6.615 T の磁場を印加すると、高温領域から O_{20} タイプの FQ が安定化するために、磁気八極子揺らぎも抑えられる。すると、双極子揺らぎだけが存在するので、比の温度依存性は変化しないと考えられる。

5.3.3 核磁気緩和率の磁場依存性

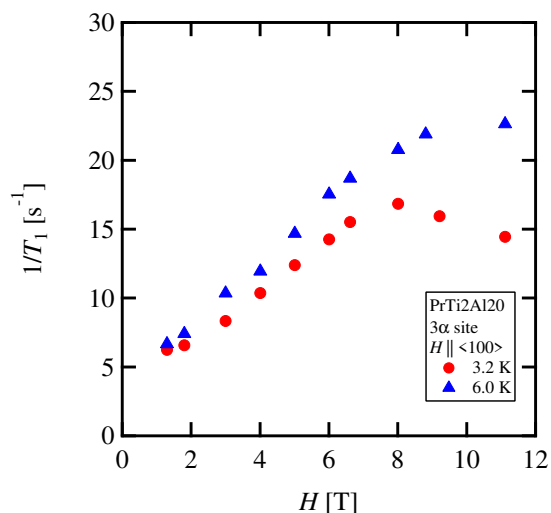


図 197: 3α サイトの核磁気緩和率の比の磁場依存性。 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移。赤丸、青三角は 3.2, 6.0 K の測定結果を示す。

図 197 に 3α サイトの磁場依存性を示す。 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。特に 3.2 K では 8 T でピークをもつ振る舞いが観測された。この振る舞いの原因として考えられるのは、磁場を印加することで基底 Γ_3 が励起準位と混成して分裂し、その分裂は磁場の増大に比例して大きくなるので、緩和が抑制されたためである。図 198, 199 に各遷移における核磁気緩和率の磁場依存性を示す。低磁場で核磁気緩和率は遷移によって異なる値をもつ。これは、磁気揺らぎに周波数依存性があることを示す。

図 200, 201 に 1.6 K における各遷移の緩和率を示す。上記の振る舞いは図 200, 201

のように低温ほど大きくなる。この原因として、Pr 核の揺らぎが考えられる。この決定も今後の課題である。緩和率の起源を同定するためには、この振る舞いも注意しなければならない。

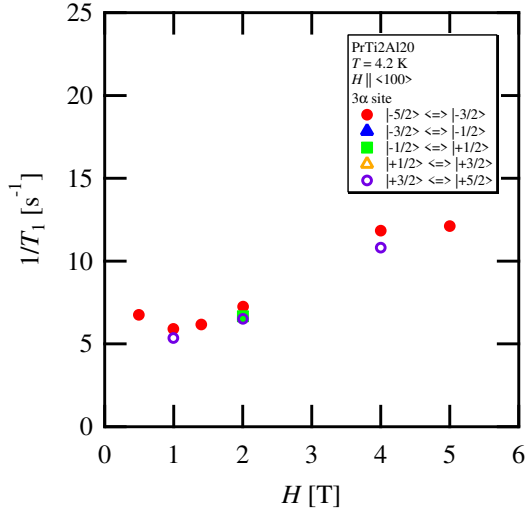


図 198: 3α サイトの 4.2 K における核磁気緩和率の比の磁場依存性。赤丸, 青三角, 緑四角, オレンジ三角, 紫丸は $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$, $|-3/2\rangle \rightleftharpoons |-1/2\rangle$, $|-1/2\rangle \rightleftharpoons |+1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \rightleftharpoons |+3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \rightleftharpoons |+5/2\rangle$ 間遷移である。

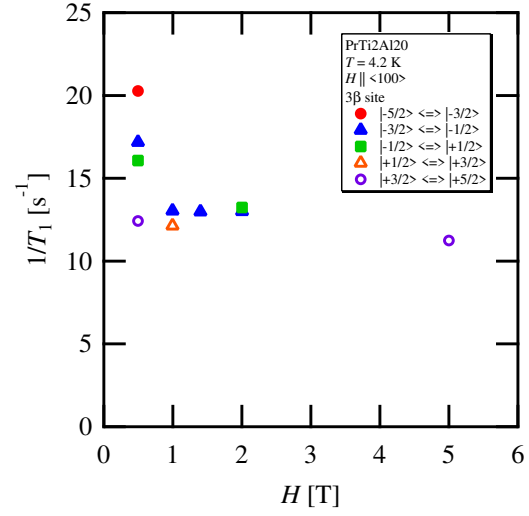


図 199: 3β サイトの 4.2 K における核磁気緩和率の比の磁場依存性。赤丸, 青三角, 緑四角, オレンジ三角, 紫丸は $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$, $|-3/2\rangle \rightleftharpoons |-1/2\rangle$, $|-1/2\rangle \rightleftharpoons |+1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \rightleftharpoons |+3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \rightleftharpoons |+5/2\rangle$ 間遷移である。

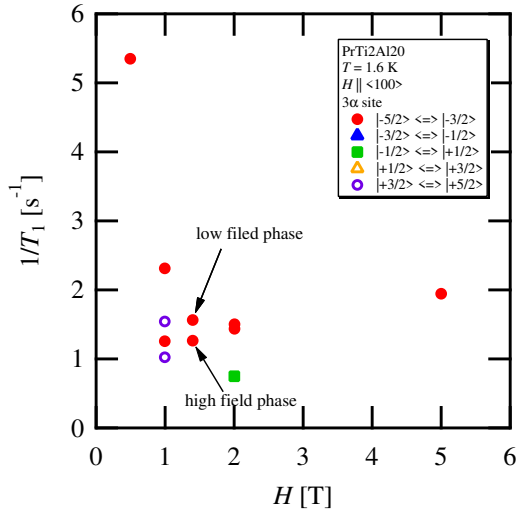


図 200: 3α サイトの 1.6 K における核磁気緩和率の比の磁場依存性。赤丸, 青三角, 緑四角, オレンジ三角, 紫丸は $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$, $|-3/2\rangle \rightleftharpoons |-1/2\rangle$, $|-1/2\rangle \rightleftharpoons |+1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \rightleftharpoons |+3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \rightleftharpoons |+5/2\rangle$ 間遷移である。

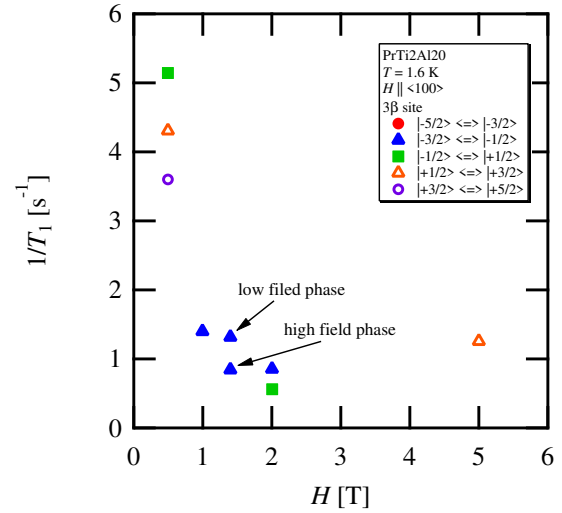


図 201: 3β サイトの 1.6 K における核磁気緩和率の比の磁場依存性。赤丸, 青三角, 緑四角, オレンジ三角, 紫丸は $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$, $|-3/2\rangle \rightleftharpoons |-1/2\rangle$, $|-1/2\rangle \rightleftharpoons |+1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \rightleftharpoons |+3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \rightleftharpoons |+5/2\rangle$ 間遷移である。

6 まとめと展望

本研究では、(1) 単結晶 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の NMR スペクトルの測定及び磁化測定を行い、数値計算を用いた解析による磁場と四極子間相互作用に関する研究と (2) 核磁気緩和率の測定から多極子揺らぎに関する研究を行った。まずは (1) の結果について相の種類別に箇条書きでまとめる。

無秩序相

1. 10 K 以上の磁化の振る舞いは、磁場の異方性は見られなかった。双極子間相互作用の分子場計算を行うと、10 K 以上で実験結果をほぼ再現した。この結果から、結晶場基底状態が非磁性二重項 Γ_3 であることを支持する。
2. 10 K 以下の磁化の振る舞いは、磁化に異方性が見られた。Zeeman 相互作用が摂動的に働いて、基底状態が励起状態と混成することが異方性の起源である。
3. 全ての Al サイトの共鳴線の帰属と電場勾配テンソルの要素と Knight シフトの値を見積もった。特に、Al(3) サイトは Knight シフトの温度依存性から、Pr の $4f$ 電子と Al(3) 原子核スピンの間の超微細結合テンソルを完全に決定した。この結果から、 $4f$ 電子と伝導電子の異方的な相関が強い系であることが分かった。

四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$)

1. 6.615 T 中の磁化の温度依存性は、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態を仮定した分子場計算でおよそその振る舞いを再現した。
2. 0~8.5 T の範囲の磁化の磁場依存性で、異常は見られなかった。
3. NMR スペクトルの温度依存性で、四極子転移に伴って共鳴線の分裂が観測された。対称性に基づく議論から、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態であることを決定した。
4. 分裂の大きさは、転移温度付近で連続的に大きくなっているため、二次か弱い一次相転移である。
5. 0.5~11 T まで、共鳴線の分裂数は変わらないので、この範囲で磁場誘起相転移は見られなかった。

四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 100 \rangle$)

1. 6.615 T 中の磁化の温度依存性は、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態を仮定した分子場計算で

おおよその振る舞いを再現した。また、このときはクロスオーバーになることも分かった。

2. 6.615 T 中の NMR スペクトルの温度依存性は、対称性の破れに伴う分裂は見られなかった
ので、クロスオーバーであることを決定した。
3. NMR スペクトルの磁場依存性から、一次の磁場誘起相転移が約 2 T で存在することを発見
した。
4. 磁化の磁場依存性も 2 T で異常を示した。低磁場相における 1 T の磁化の温度依存性は、
 O_{20} タイプよりも O_{22} タイプの強四極子秩序状態を仮定した分子場計算の方がより実験を
再現した。

四極子秩序相 ($\vec{H}_{ex} \parallel \langle 110 \rangle$)

1. 6.615 T 中の磁化の温度依存性は、 $-O_{20}$ タイプの強四極子秩序状態を仮定した分子場計算
でおおよその振る舞いを再現した。また、このときはクロスオーバーになることも分かった。
2. 6.615 T 中の NMR スペクトルの温度依存性は、対称性の破れに伴う分裂は見られなかった
ので、クロスオーバーであることを決定した。
3. NMR スペクトルの磁場依存性から、一次の磁場誘起相転移が約 2 T で存在することを発見
した。
4. 磁化の磁場依存性も 2 T で異常を示した。低磁場相における 1 T の磁化の温度依存性は、
 O_{20} タイプの強四極子秩序状態を仮定した分子場計算の方がより実験を再現した。

これらの磁場誘起相転移の起源は、磁場に依存した四極子間相互作用と Zeeman 相互作用の競合である。これまでは、四極子間相互作用に磁場の影響は考えられてこなかったが、今回、初めてその存在と重要性が明らかになった。また、この競合には、四極子と伝導電子の一定以上の強い相関が必要である。そして、四極子が伝導電子に及ぼす影響はまだ未知数である。今回、クロスオーバーでは、超微細結合定数に変化が見られなかった一方で、転移では大きな変化がみられた。超微細結合定数は、Al サイト位置の伝導電子の状態を反映しているので、四極子が伝導電子に強い影響を及ぼしていることが示唆される。今後、超微細結合テンソルを決定できれば、四極子が伝導電子に及ぼす影響下での伝導電子の状態の対称性を微視的に決定した初めての例になる。この手法を用いると、四極子近藤効果や異方的超伝導と伝導電子の関係について大きな情報がもたらされると期待する。

(2) 多極子揺らぎに関する研究についてまとめる。磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した際には、全ての Al(3) サイトで核磁気緩和率が四極子転移温度でピークを持った。この緩和機構の可能性として、

電気四極子揺らぎに伴った磁気双極子揺らぎを提案した。しかし、無秩序相で決定した超微細結合テンソルではサイト依存性を説明できなかった。そこで、静的な超微細結合テンソルと動的な超微細結合テンソルの二つが存在する可能性を述べた。今後の研究で決定付けたい。磁場を $\langle 100 \rangle$ 方向に印加した際には、 3β サイトで核磁気緩和率は急激に減少した。この緩和機構の可能性として、磁気八極子揺らぎを提案した。

最近、筆者らは東京大学物性研究所の山下グループと共同で核断熱消磁冷凍機を応用した超低温 NMR の開発に取り組んでおり、10 mK の緩和率測定に成功している。また、10 GPa 程度の高圧 NMR セルの開発も我々のグループは成功しており [105]、NMR は多重極限環境下の微視的測定が可能となってきた。さらに、本研究の四極子秩序状態を検出するノウハウを組み合わせることによって、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の高圧領域で生じる四極子に由来の量子臨界現象を微視的に調べることができるはずである。その研究からもたらされる知見として、四極子モーメントの大きさから四極子近藤効果を決定付けること、四極子近藤効果に由来する磁気揺らぎの検出、重い電子超伝導相の起源の決定など、非常に豊かな物理が期待できる。

付録 A 多極子演算子に対する行列

T_d 群の結晶場固有状態は次のように記述できる。

$$|\Gamma_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left[\sqrt{\frac{5}{2}} (|-4\rangle + |+4\rangle) + \sqrt{7} |+0\rangle \right] \quad (272)$$

$$|\Gamma_3u\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left[\sqrt{\frac{7}{2}} (|-4\rangle + |+4\rangle) - \sqrt{5} |+0\rangle \right] \quad (273)$$

$$|\Gamma_3v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+2\rangle + |-2\rangle) \quad (274)$$

$$|\Gamma_4X\rangle = \frac{1}{4i} \left[\sqrt{7} (|-1\rangle + |+1\rangle) + (|-3\rangle + |+3\rangle) \right] \quad (275)$$

$$|\Gamma_4Y\rangle = -\frac{1}{4} \left[\sqrt{7} (|-1\rangle - |+1\rangle) - (|+3\rangle - |-3\rangle) \right] \quad (276)$$

$$|\Gamma_4Z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} (|+4\rangle - |-4\rangle) \quad (277)$$

$$|\Gamma_5X\rangle = \frac{1}{4i} \left[(|-1\rangle + |+1\rangle) - \sqrt{7} (|-3\rangle + |+3\rangle) \right] \quad (278)$$

$$|\Gamma_5Y\rangle = \frac{1}{4} \left[(-|-1\rangle + |+1\rangle) - \sqrt{7} (-|-3\rangle + |+3\rangle) \right] \quad (279)$$

$$|\Gamma_5Z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} (|+2\rangle - |-2\rangle) \quad (280)$$

四極子、八極子の演算子を次のように定義する。

$$\begin{cases} O_{20} &= \frac{1}{2} (3J_z^2 - J(J+1)) \\ O_{22} &= \frac{\sqrt{3}}{2} (J_x^2 - J_y^2) \end{cases} \quad (281)$$

$$\begin{cases} O_{xy} &= \frac{\sqrt{3}}{2} (J_x J_y + J_y J_x) \\ O_{yz} &= \frac{\sqrt{3}}{2} (J_y J_z + J_z J_y) \\ O_{zx} &= \frac{\sqrt{3}}{2} (J_z J_x + J_x J_z) \end{cases} \quad (282)$$

$$T_{xyz} = \frac{\sqrt{15}}{6} (J_x J_y J_z + J_x J_z J_y + J_y J_z J_x + J_y J_x J_z + J_z J_x J_y + J_z J_y J_x) \quad (283)$$

$$\begin{cases} T_{x\alpha} &= \frac{1}{2} \{2J_x^3 - (J_x J_y^2 + J_y J_x J_y + J_y^2 J_x) - (J_z^2 J_x + J_z J_x J_z + J_x J_z^2)\} \\ T_{y\alpha} &= \frac{1}{2} \{2J_y^3 - (J_y J_z^2 + J_z J_y J_z + J_z^2 J_y) - (J_x^2 J_y + J_x J_y J_x + J_y J_x^2)\} \\ T_{z\alpha} &= \frac{1}{2} \{2J_z^3 - (J_z J_x^2 + J_x J_z J_x + J_x^2 J_z) - (J_y^2 J_z + J_y J_z J_y + J_z J_y^2)\} \end{cases} \quad (284)$$

$$\begin{cases} T_{x\beta} &= \frac{\sqrt{15}}{6} \{ (J_x J_y^2 + J_y J_x J_y + J_y^2 J_x) - (J_z^2 J_x + J_z J_x J_z + J_x J_z^2) \} \\ T_{y\beta} &= \frac{\sqrt{15}}{6} \{ (J_y J_z^2 + J_z J_y J_z + J_z^2 J_y) - (J_x^2 J_y + J_x J_y J_x + J_y J_x^2) \} \\ T_{z\beta} &= \frac{\sqrt{15}}{6} \{ (J_z J_x^2 + J_x J_z J_x + J_x^2 J_z) - (J_y^2 J_z + J_y J_z J_y + J_z J_y^2) \} \end{cases} \quad (285)$$

それぞれの演算子に対する行列を求める。

$$\langle J_z \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3 u\rangle \\ |\Gamma_3 v\rangle \\ |\Gamma_4 X\rangle \\ |\Gamma_4 Y\rangle \\ |\Gamma_4 Z\rangle \\ |\Gamma_5 X\rangle \\ |\Gamma_5 Y\rangle \\ |\Gamma_5 Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2i\sqrt{\frac{5}{3}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2i\sqrt{\frac{7}{3}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{2} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2} & 0 & 0 & \frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 & 0 \\ -2i\sqrt{\frac{5}{3}} & -2i\sqrt{\frac{7}{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 & 0 & \frac{5i}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 & 0 & -\frac{5}{2}i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (286)$$

$$\langle J_x \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 2i\sqrt{\frac{5}{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{\frac{7}{3}} & 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\sqrt{7} & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ -2i\sqrt{\frac{5}{3}} & i\sqrt{\frac{7}{3}} & -i\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{2} & 0 & 0 & \frac{\sqrt{7}}{2}i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 \\ 0 & i\sqrt{3} & i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 & 0 & \frac{5i}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 & 0 & -\frac{5}{2}i & 0 \end{pmatrix} \quad (287)$$

$$\langle J_y \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -2i\sqrt{\frac{5}{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i\sqrt{\frac{7}{3}} & 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i\sqrt{7} & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{2} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2}i \\ 2i\sqrt{\frac{5}{3}} & -i\sqrt{\frac{7}{3}} & -i\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 & 0 & -\frac{5}{2}i \\ 0 & -i\sqrt{3} & i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{7}}{2}i & 0 & 0 & \frac{5}{2}i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (288)$$

$$\langle O_{20} \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 2\sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{35} & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -7 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -7 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 14 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{7} & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{7} & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4 \end{pmatrix} \quad (289)$$

$$\langle O_{22} \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2\sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{35} & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 7\sqrt{3} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -7\sqrt{3} & 0 & 0 & \frac{\sqrt{21}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{21} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 & -2\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 & 2\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{21} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (290)$$

$$\langle O_{xy} \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{35} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -11 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{3} & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{21} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{3} & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{21} & 0 & 0 & -\frac{13}{4}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{21} & 0 & 0 & -\frac{13}{4}\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{35} & -11 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (291)$$

$$\langle O_{yz} \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{35} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{7} & 0 & 0 & \frac{11}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 & -\frac{11}{2}\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{7} & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{3} & 0 & 0 & \frac{7\sqrt{21}}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{3} & 0 & 0 & \frac{7\sqrt{21}}{4} & 0 \\ \sqrt{35} & \frac{11}{2} & -\frac{11}{2}\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7\sqrt{21}}{4} & 0 & 0 & -\frac{13}{4}\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7\sqrt{21}}{4} & 0 & 0 & -\frac{13}{4}\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \quad (292)$$

$$\langle O_{zx} \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{7} & 0 & 0 & \frac{11}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 & \frac{11\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{7\sqrt{3}}{4} & 0 & 0 & \frac{7\sqrt{21}}{4} \\ 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{7} & \frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{7\sqrt{3}}{4} & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{4}\sqrt{21} & 0 & 0 & -\frac{13}{4}\sqrt{3} \\ \sqrt{35} & \frac{11}{2} & \frac{11\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{7\sqrt{21}}{4} & 0 & 0 & -\frac{13}{4}\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (293)$$

$$\langle T_{xyz} \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 18i\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -18i\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3i\sqrt{105} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3i\sqrt{105} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3i\sqrt{105} \\ 0 & 0 & 0 & -3i\sqrt{105} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3i\sqrt{105} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3i\sqrt{105} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (294)$$

$$\langle T_{x\alpha} \rangle = \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 7i\sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{7}{2}i\sqrt{21} & 0 & 0 & \frac{39i\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{21i\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 & \frac{39i}{2} & 0 & 0 \\ -7i\sqrt{15} & \frac{7}{2}i\sqrt{21} & -\frac{21}{2}i\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 21i & 0 & 0 & -6i\sqrt{7} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -21i & 0 & 0 & 6i\sqrt{7} & 0 \\ 0 & -\frac{39}{2}i\sqrt{3} & -\frac{39}{2}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -6i\sqrt{7} & 0 & 0 & -15i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6i\sqrt{7} & 0 & 0 & 15i & 0 \end{pmatrix} \quad (295)$$

$$\begin{aligned}
\langle T_{y\alpha} \rangle = & \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{27i\sqrt{15}}{4} & 0 & 0 & \frac{i\sqrt{105}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{15}{4}i\sqrt{21} & 0 & 0 & -\frac{107}{4}i\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{39}{4}i\sqrt{7} & 0 & 0 & \frac{105i}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{39i}{2} & 0 & 0 & 12i\sqrt{7} \\ -\frac{27}{4}i\sqrt{15} & \frac{15i\sqrt{21}}{4} & \frac{39i\sqrt{7}}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{39}{2}i & 0 & 0 & \frac{21i\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{21}{2}i\sqrt{7} & 0 & 0 & 48i \\ -\frac{1}{4}i\sqrt{105} & \frac{107i\sqrt{3}}{4} & -\frac{105}{4}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -12i\sqrt{7} & 0 & 0 & -48i & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
& (296)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle T_{z\alpha} \rangle = & \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 7i\sqrt{15} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 7i\sqrt{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -39i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 21i & 0 & 0 & 6i\sqrt{7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -21i & 0 & 0 & -6i\sqrt{7} & 0 & 0 \\ -7i\sqrt{15} & -7i\sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6i\sqrt{7} & 0 & 0 & -15i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -6i\sqrt{7} & 0 & 0 & 15i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 39i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
& (297)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle T_{x\beta} \rangle = & \begin{array}{l} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{array} \left(\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{9}{2}i\sqrt{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}i\sqrt{105} & 0 \\ 0 & \frac{9i\sqrt{35}}{2} & \frac{3i\sqrt{105}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -15i\sqrt{7} & \frac{3i\sqrt{5}}{2} & -\frac{3}{2}i\sqrt{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3i\sqrt{105} \end{array} \right. \\
& \left. \begin{array}{cccc} 0 & 15i\sqrt{7} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{3}{2}i\sqrt{5} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3i\sqrt{15}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3i\sqrt{105} \\ 0 & 0 & 3i\sqrt{105} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3i\sqrt{105} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (298)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle T_{y\beta} \rangle = & \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{9}{2}i\sqrt{35} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3i\sqrt{105}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{9i\sqrt{35}}{2} & -\frac{3}{2}i\sqrt{105} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -15i\sqrt{7} & \frac{3i\sqrt{5}}{2} & \frac{3i\sqrt{15}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3i\sqrt{105} & 0 \end{pmatrix} \\
& \begin{pmatrix} 0 & 0 & 15i\sqrt{7} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3}{2}i\sqrt{5} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3}{2}i\sqrt{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3i\sqrt{105} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3i\sqrt{105} & 0 & 0 \\ 3i\sqrt{105} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (299)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle T_{y\beta} \rangle = & \begin{pmatrix} |\Gamma_1\rangle \\ |\Gamma_3u\rangle \\ |\Gamma_3v\rangle \\ |\Gamma_4X\rangle \\ |\Gamma_4Y\rangle \\ |\Gamma_4Z\rangle \\ |\Gamma_5X\rangle \\ |\Gamma_5Y\rangle \\ |\Gamma_5Z\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6i\sqrt{105} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 18i\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -18i\sqrt{7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -18i\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -18i\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 18i\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 18i\sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -6i\sqrt{105} & -6i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (300)
\end{aligned}$$

付録 B 結晶軸の座標系における 3a サイトの超微細結合テンソル

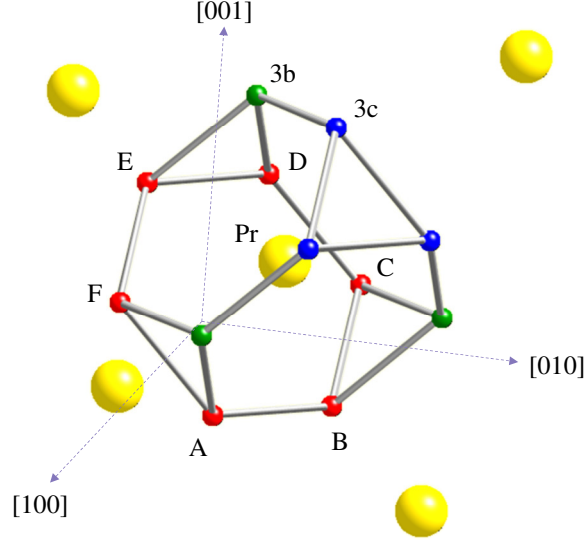


図 202: 3a サイトのラベル。6 つの 3a サイトをそれぞれ A～F とする。

6 個の 3a サイトをそれぞれ図 202 のように A～F とする。3a サイトのラベル i における超微細結合テンソル \tilde{A}_{hf}^i は、結晶軸の座標で次のように書くことができる。

$$\tilde{A}_{hf}^A = \begin{pmatrix} A_{aa} & -A_{ab} & -A_{ac} \\ -A_{ab} & A_{aa} & A_{ac} \\ -A_{ac} & A_{ac} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (301)$$

$$\tilde{A}_{hf}^B = \begin{pmatrix} A_{aa} & -A_{ab} & A_{ac} \\ -A_{ab} & A_{aa} & -A_{ac} \\ A_{ac} & -A_{ac} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (302)$$

$$\tilde{A}_{hf}^C = \begin{pmatrix} A_{aa} & A_{ac} & -A_{ab} \\ A_{ac} & A_{cc} & -A_{ac} \\ -A_{ab} & -A_{ac} & A_{aa} \end{pmatrix} \quad (303)$$

$$\tilde{A}_{hf}^D = \begin{pmatrix} A_{aa} & -A_{ac} & -A_{ab} \\ -A_{ac} & A_{cc} & A_{ac} \\ -A_{ab} & A_{ac} & A_{aa} \end{pmatrix} \quad (304)$$

$$\tilde{A}_{hf}^E = \begin{pmatrix} A_{cc} & -A_{ac} & A_{ac} \\ -A_{ac} & A_{aa} & -A_{ab} \\ A_{ac} & -A_{ab} & A_{aa} \end{pmatrix} \quad (305)$$

$$\tilde{A}_{hf}^F = \begin{pmatrix} A_{cc} & A_{ac} & -A_{ac} \\ A_{ac} & A_{aa} & -A_{ab} \\ -A_{ac} & -A_{ab} & A_{aa} \end{pmatrix} \quad (306)$$

付録 C 結晶軸の座標系における 3b サイトの超微細結合テンソル

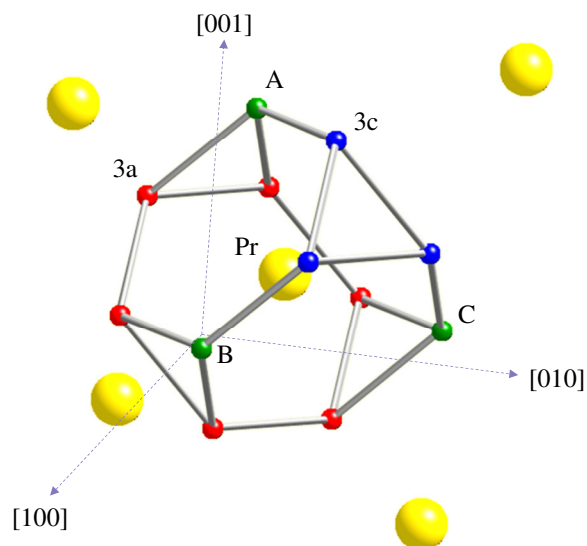


図 203: 3b サイトのラベル。3 つの 3b サイトをそれぞれ A, B, C とする。

3 個の 3b サイトをそれぞれ図 203 のように A～C とする。3b サイトのラベル i における超微細結合テンソル \tilde{A}_{hf}^i は、結晶軸の座標で次のように書くことができる。

$$\tilde{A}_{hf}^A = \begin{pmatrix} A_{aa} & A_{ab} & -A_{ac} \\ A_{ab} & A_{aa} & -A_{ac} \\ -A_{ac} & -A_{ac} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (307)$$

$$\tilde{A}_{hf}^B = \begin{pmatrix} A_{aa} & -A_{ac} & A_{ab} \\ -A_{ac} & A_{cc} & -A_{ac} \\ A_{ab} & -A_{ac} & A_{aa} \end{pmatrix} \quad (308)$$

$$\tilde{A}_{hf}^C = \begin{pmatrix} A_{cc} & -A_{ac} & -A_{ac} \\ -A_{ac} & A_{aa} & A_{ab} \\ -A_{ac} & A_{ab} & A_{aa} \end{pmatrix} \quad (309)$$

付録 D 結晶軸の座標系における 3c サイトの超微細結合テンソル

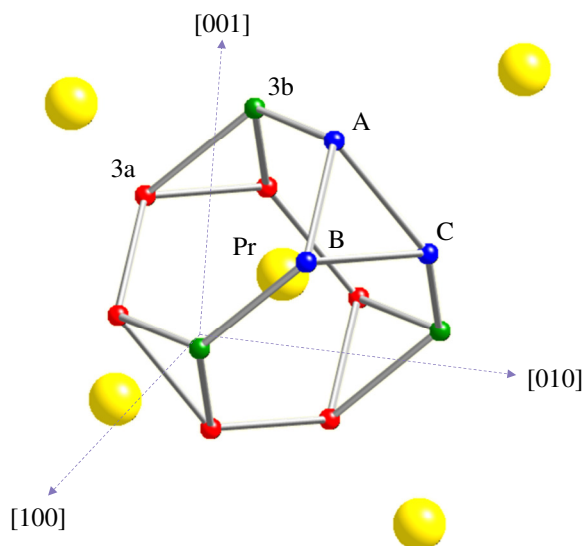


図 204: 3c サイトのラベル。3 つの 3c サイトをそれぞれ A, B, C とする。

3 個の 3c サイトをそれぞれ図 204 のように A~C とする。3c サイトのラベル i における超微細結合テンソル \tilde{A}_{hf}^i は、結晶軸の座標で次のように書くことができる。

$$\tilde{A}_{hf}^A = \begin{pmatrix} A_{aa} & A_{ab} & A_{ac} \\ A_{ab} & A_{aa} & A_{ac} \\ A_{ac} & A_{ac} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (310)$$

$$\tilde{A}_{hf}^B = \begin{pmatrix} A_{aa} & A_{ac} & A_{ab} \\ A_{ac} & A_{cc} & A_{ac} \\ A_{ab} & A_{ac} & A_{aa} \end{pmatrix} \quad (311)$$

$$\tilde{A}_{hf}^C = \begin{pmatrix} A_{cc} & A_{ac} & A_{ac} \\ A_{ac} & A_{aa} & A_{ab} \\ A_{ac} & A_{ab} & A_{aa} \end{pmatrix} \quad (312)$$

付録 E 3a – NMR スペクトルの補足データ

図 205～207 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3a – NMR スペクトルの温度依存性を示す。それぞれ、 $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。四極子転移に伴って、共鳴線の分裂が観測された。図 205 が 2 本に対して、他は 3 本に分裂している。これは、図 208(a) のように、図 205 の分裂後の低周波側の共鳴線の中に、分裂幅が小さくて 2 本が重なったためと考えられる。

分裂の起源を調べるために、各遷移の $T = 1.55$ K における共鳴線を図 208 に示す。(a) $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$, (b) $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$, (c) $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。(a) の黄緑の実線は、3 つの Lorentzian でフィットした結果である。 $|\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移は 9, 37 kHz の分裂幅に対して、 $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移は 34, 23 kHz の分裂幅である。これらの結果から、電場勾配による分裂は、13, 7 kHz である。また、超微細磁場による分裂は、22, 30 kHz である。 $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移に注目すると、ほぼ分裂幅を再現している。 $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移は一次の核四重極相互作用は寄与しないので、分裂は超微細磁場が主に寄与することが知られている。従って、この解析は自然な結果である。

図 209 に、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移の 3a – NMR スペクトルの温度依存性を示す。0.49932 T も 1.0062 T と同様に 3 本に分裂する。また、図 210 のように、分裂幅はほぼ 1.0062 T の半分であるので、 $|\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移は内部磁場が主な寄与であることを支持する。

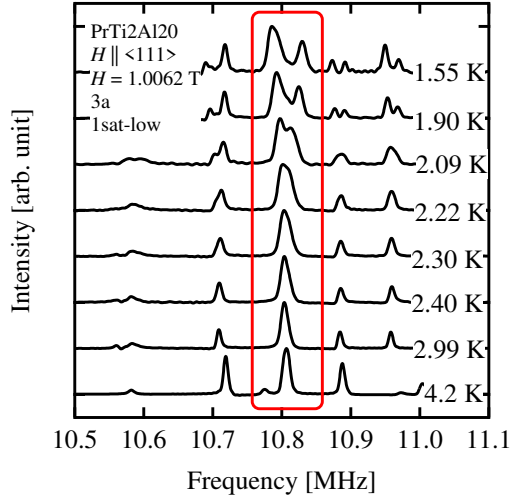


図 205: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3a - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$ 間遷移である。

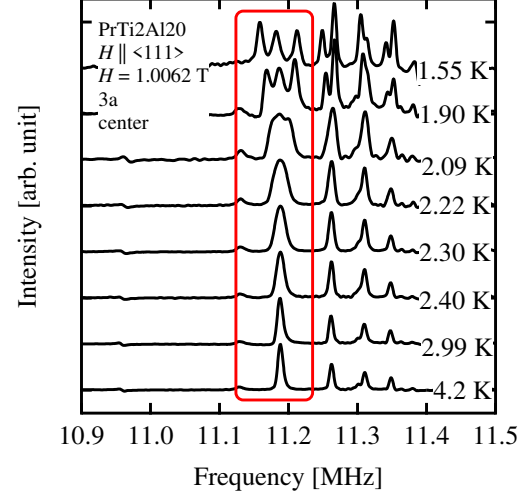


図 206: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3a - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$ 間遷移である。

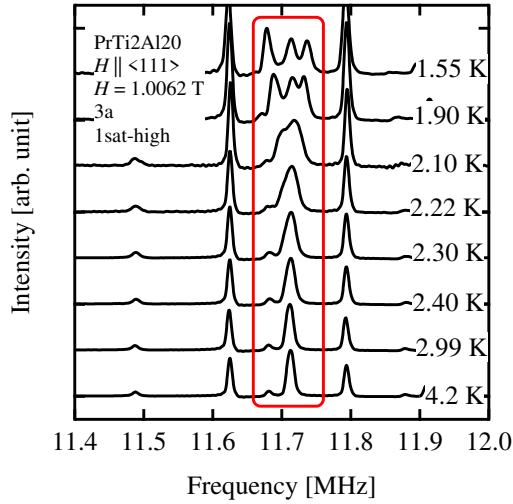


図 207: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3a - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間遷移である。

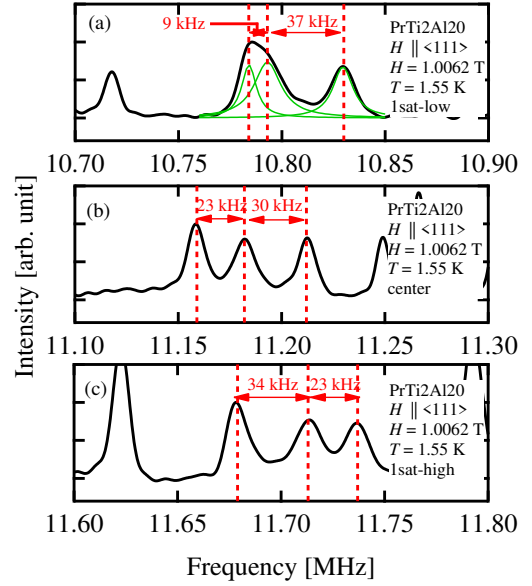


図 208: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する $T = 1.55$ K で 1.0062 T の磁場を印加したときの 3a - NMR スペクトル。(a) $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$, (b) $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$, (c) $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。(a) の黄緑の実線は、3 つの Lorentzian でフィットした結果である。

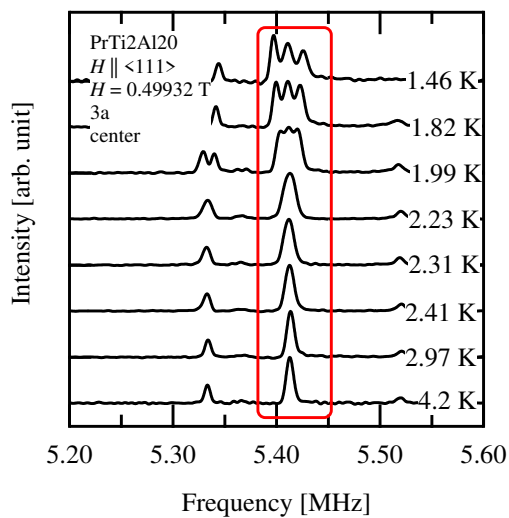


図 209: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの 3a - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|\frac{1}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移である。

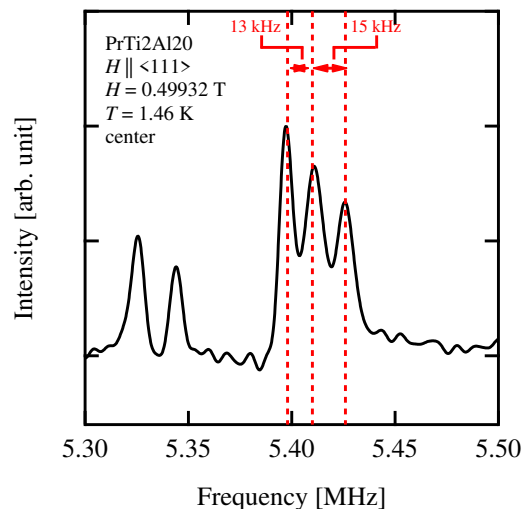


図 210: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの 3a - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|\frac{1}{2}\rangle \rightleftharpoons |\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移である。

付録 F 3b – NMR スペクトルの補足データ

図 211～214 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3b – NMR スペクトルの温度依存性を示す。それぞれ、 $|- \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow | - \frac{1}{2} \rangle$, $| - \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{1}{2} \rangle$, $| + \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{3}{2} \rangle$, $| + \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{3}{2} \rangle$ 間遷移である。四極子転移に伴って、共鳴線の分裂が観測された。図 213 は分裂していないこと対して、他は 2 本に分裂している。これは、3a サイトと同様で、電場勾配が原因である。

分裂の起源を調べるために、図 211 と 214 を比較する。1.55 K で、分裂した 2 本の共鳴線は、 $| - \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow | - \frac{1}{2} \rangle$ は高周波側の方が強度が大きい一方で、 $| + \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{5}{2} \rangle$ は低周波側の方が強度が大きい。従って、分裂の主な起源は、電場勾配である。

各遷移の $T = 1.55$ K における共鳴線を図 215 に示す。(a) $| - \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow | - \frac{1}{2} \rangle$, (b) $| - \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{1}{2} \rangle$, (c) $| + \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{3}{2} \rangle$, (d) $| + \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{5}{2} \rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。(a) の黄緑の実線は、2 つの Lorentzian でフィットした結果である。 $| - \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow | - \frac{1}{2} \rangle$ 間遷移は 17 kHz の分裂幅に対して、 $| - \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{1}{2} \rangle$ 間遷移は 7 kHz、 $| + \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{3}{2} \rangle$ 間遷移は分裂なし、 $| + \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{5}{2} \rangle$ 間遷移は 18 kHz の分裂幅である。これらの結果からも分かるように、核四重極相互作用の摂動的な解析は破綻している (3a サイトは超微細結合定数が大きいために摂動的な解釈が成立したと考えられる)。核四重極パラメータも変化しているので不十分な解析であるが、表 15 のパラメータを用いた数値計算との比較により、超微細磁場が寄与している分裂幅は 6 kHz であると見積もった。

図 216 に、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの $| - \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{1}{2} \rangle$ 間遷移の 3b – NMR スペクトルの温度依存性を示す。0.49932 T も 1.0062 T と同様に 2 本に分裂する。また、図 217 のように、分裂幅はほぼ 1.0062 T のときと変わらない。従って、 $| - \frac{1}{2} \rangle \longleftrightarrow | + \frac{1}{2} \rangle$ 間遷移の分裂は電場勾配の変化が主に寄与していることを支持する。また、超微細磁場の寄与を求めするためには、他の遷移の共鳴線も調べないと得られない。

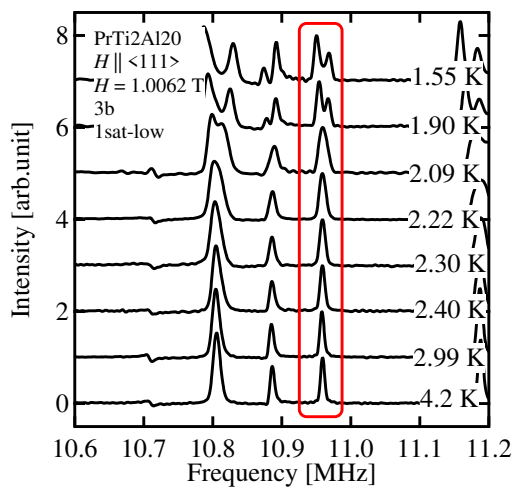


図 211: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3b - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$ 間遷移である。

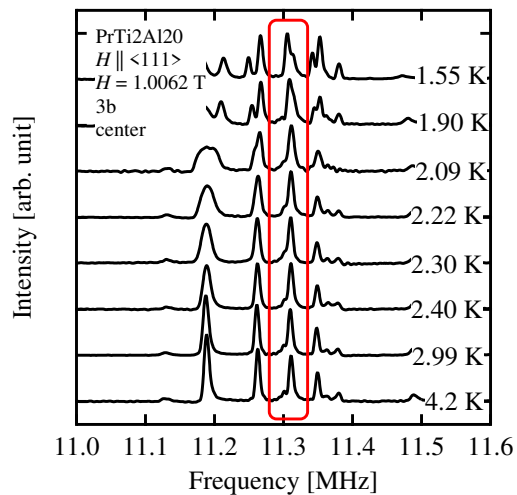


図 212: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3b - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$ 間遷移である。

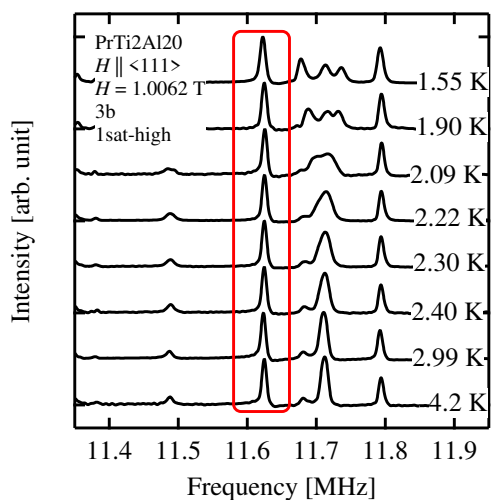


図 213: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3b - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間遷移である。

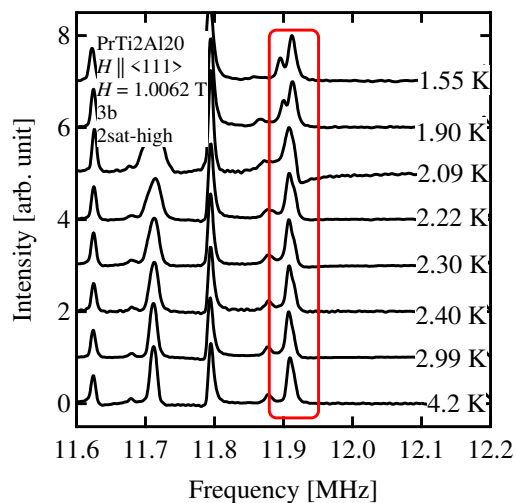


図 214: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3b - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間遷移である。

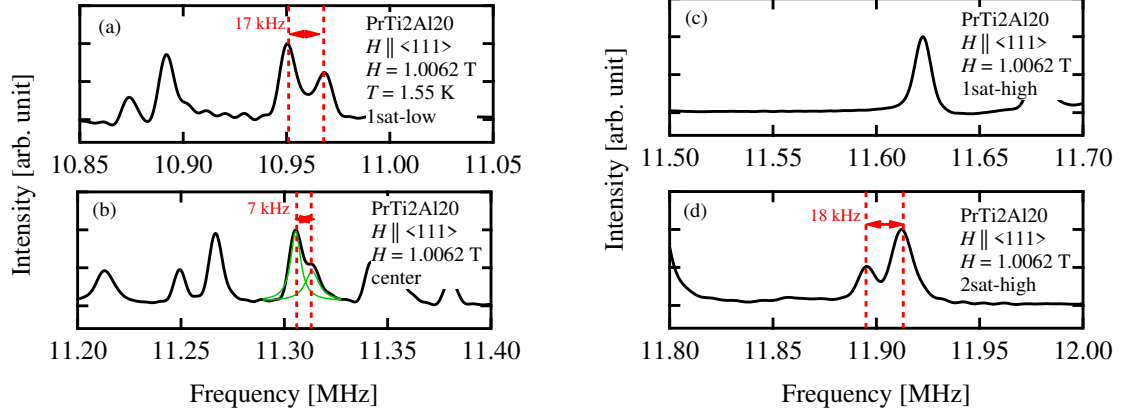


図 215: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する $T = 1.55$ K で 1.0062 T の磁場を印加したときの 3b - NMR スペクトル。(a) $|-\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$, (b) $|-\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$, (c) $|+\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{3}{2}\rangle$, (d) $|+\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{5}{2}\rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。(a) の黄緑の実線は、3 つの Lorentzian でフィットした結果である。

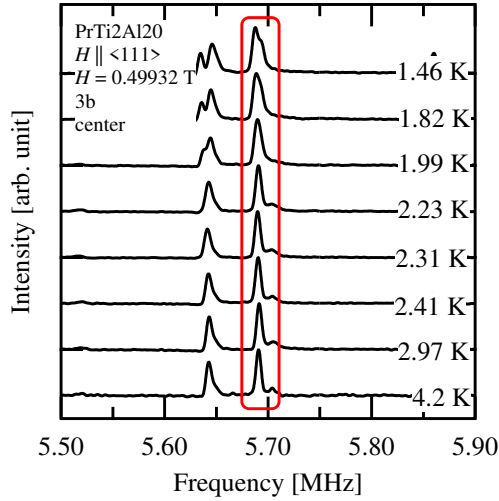


図 216: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの 3b - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移である。

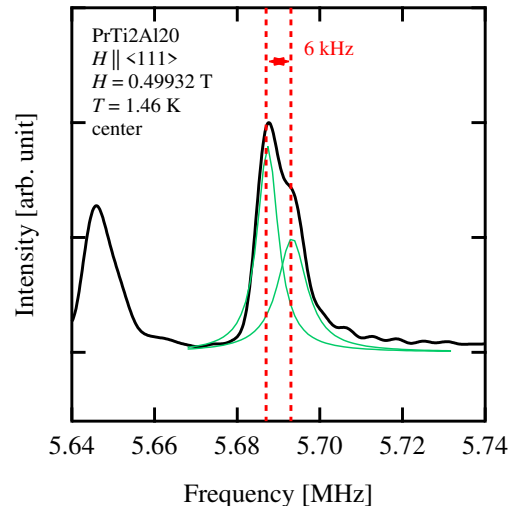


図 217: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの 3b - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$ 間遷移である。

付録 G 3c – NMR スペクトルの補足データ

図 218～221 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3c – NMR スペクトルの温度依存性を示す。それぞれ、 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$, $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$, $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間遷移である。四極子転移に伴って、共鳴線の分裂が観測された。図 221 は分裂していないこと対して、他は 2 本に分裂している。これは、3a, 3b サイトと同様で、電場勾配が原因である。

図 221 で、核四重極相互作用が原因で分裂が観測されていないので、3b サイトと同様に、核四重極相互作用の摂動的な解析は破綻している。

各遷移の $T = 1.55$ K における共鳴線を図 222 に示す。(a) $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$, (b) $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$, (c) $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$, (d) $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移は 41 kHz の分裂幅に対して、 $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$ 間遷移は 29 kHz、 $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$ 間遷移は 17 kHz、 $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |+3/2\rangle$ 間遷移は分裂なしである。 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ と $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$ の分裂幅の平均は 35 kHz であり、 $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$ の分裂幅を再現できないことから、核四重極相互作用の摂動的な解析は破綻していることが示されている。核四重極パラメータも変化しているので不十分な解析であるが、表 13 のパラメータを用いた数値計算との比較により、超微細磁場が寄与している分裂幅は 18 kHz であると見積もった。

図 223, 224 に、 $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間遷移の 3c – NMR スペクトルの温度依存性を示す。0.49932 T も 1.0062 T と同様に 2 本に分裂する。また、分裂した共鳴線で、 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ は高周波側の方が強度が大きい一方で、 $|+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ は低周波側の方が強度が大きい。従って、共鳴線の分裂は核四重極相互作用の変化が主に寄与していることを支持する。ただし、図 224 のように、0.49932 T の分裂幅は 1.0062 T のときと比べて大きくなっているので、超微細磁場の影響も存在している。核四重極パラメータも変化しているので不十分な解析であるが、表 15 のパラメータを用いた数値計算との比較により、超微細磁場が寄与している分裂幅は 7 kHz であると見積もった。

3c サイトは 6.615 T の磁場を印加した測定も行っている。図 228, 227 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3c – NMR スペクトルの温度依存性を示す [33]。それぞれ、 $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$, $|+3/2\rangle \longleftrightarrow |+5/2\rangle$ 間遷移である。両方の共鳴線で、2 K の転移に伴って 1:2 の強度比でスペクトルが 2 本に分裂した。図のどちらも強度が大きいスペクトルは高周波側に移動している。従って、分裂の起源は、電場勾配よりも超微細磁場の寄与が大きい。図 228 に

1.70 K で 6.615 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルを示す。(a) $|- \frac{5}{2} \rangle \longleftrightarrow |- \frac{3}{2} \rangle$, (b) $|+ \frac{3}{2} \rangle \longleftrightarrow |+ \frac{5}{2} \rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。この結果から、超微細磁場による寄与は 84 kHz で電場勾配の寄与は 16 kHz である。

図 229 に $T = 1.37$ K で $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの磁場依存性を示す [33]。共鳴線は $|- \frac{5}{2} \rangle \longleftrightarrow |- \frac{3}{2} \rangle$ 間遷移である。11 T 以下では、共鳴線が 2 本に分裂するという様子は変わらない。図 230 から分かるように、磁場の増大に伴って、共鳴線の分裂幅は増大する [33]。8 T まではよく直線上に乗っている。四極子転移は時間反転対称性が保たれているので、 $H_{ex} = 0$ では超微細磁場は存在しない。しかし、直線外挿で、 ~ 20 kHz の分裂がゼロ磁場で存在する。これは、電場勾配の寄与で説明することができる。

図 231 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの分裂幅の温度依存性を示す。注目した共鳴線は $|- \frac{5}{2} \rangle \longleftrightarrow |- \frac{3}{2} \rangle$ 間遷移である。赤丸、青三角、緑四角、紫逆三角は 11.014, 4.005, 1.0062, 0.49932 T の磁場中の結果である。磁場の増大に伴って、分裂幅は急激に増大する振る舞いである。この分裂幅には、超微細磁場と電場勾配の 2 つの寄与がある。それぞれを分離するためには同じサイトで 2 本以上の共鳴線の測定が必要である。残念なことに、11.014 T では他の Al サイトの共鳴線と重なってしまい、 $|- \frac{5}{2} \rangle \longleftrightarrow |- \frac{3}{2} \rangle$ 間遷移のみが測定可能であった。従って、以下では 4.005, 1.0062, 0.49932 T の結果について言及する。表 15 のパラメータを使った数値計算と比較して、それぞれのパラメータを抽出した。図 232 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの超微細磁場に由来する分裂幅の温度依存性を示す。青三角、緑四角、紫逆三角は 4.005, 1.0062, 0.49932 T の磁場中の結果である。磁場の増大に伴って、分裂幅は増大する。図 233 に示すように、分裂幅の温度依存性は磁場に比例することが分かる。また、最低温でもまだ飽和している振る舞いは見られないので、本測定では秩序状態はまだ十分に発達していない。図 234 に $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの電場勾配に由来する分裂幅の温度依存性を示す。青三角、緑四角、紫逆三角は 4.005, 1.0062, 0.49932 T の磁場中の結果である。おおよそ磁場に依らない振る舞いである。

図 235 に異なる磁場の 3c サイトにおける Knight シフトの温度依存性を示す。全ての温度で、0.5~11 T まで Knight シフトは磁場に依らない振る舞いを示している。これは、今までの解析結果と一致する結果である。

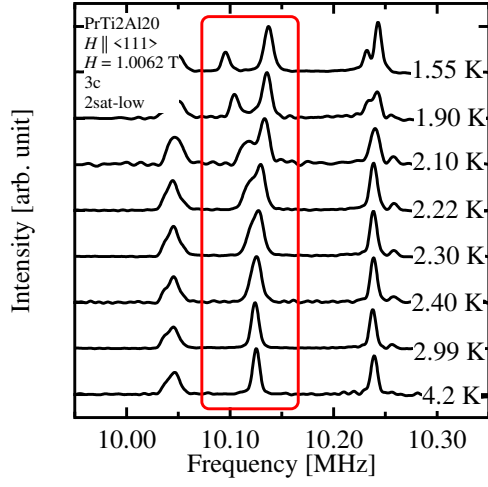


図 218: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。

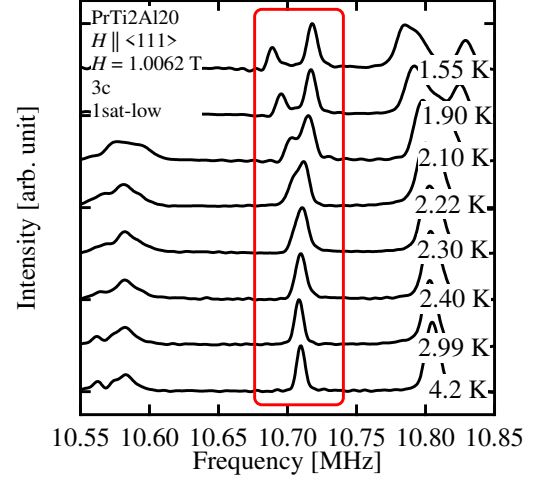


図 219: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$ 間遷移である。

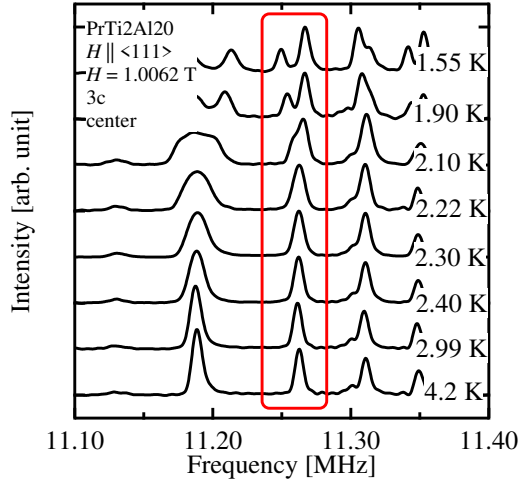


図 220: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-1/2\rangle \longleftrightarrow |+1/2\rangle$ 間遷移である。

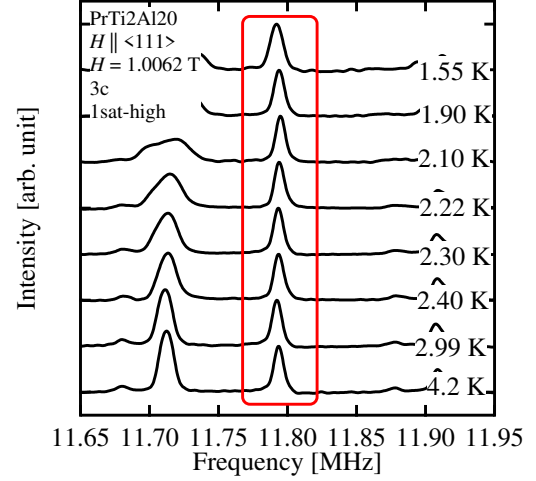


図 221: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 1.0062 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|+1/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。

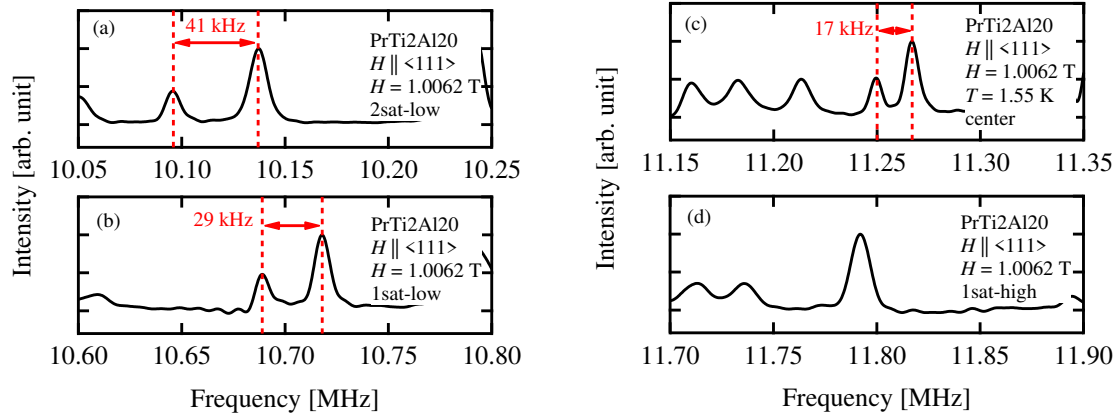


図 222: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する $T = 1.55$ K で 1.0062 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトル。(a) $|-\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{3}{2}\rangle$, (b) $|-\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$, (c) $|-\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{1}{2}\rangle$, (d) $|+\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。

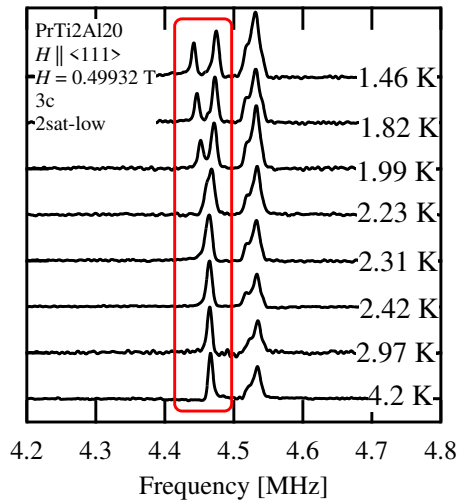


図 223: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|-\frac{5}{2}\rangle \longleftrightarrow |-\frac{3}{2}\rangle$ 間遷移である。

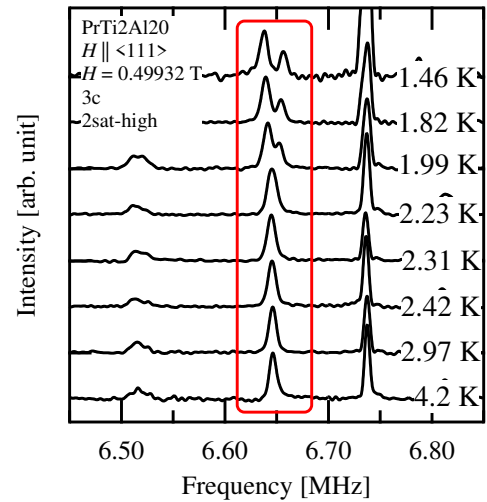


図 224: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 0.49932 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの温度依存性。赤い四角で囲っている共鳴線が $|+\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |+\frac{5}{2}\rangle$ 間遷移である。

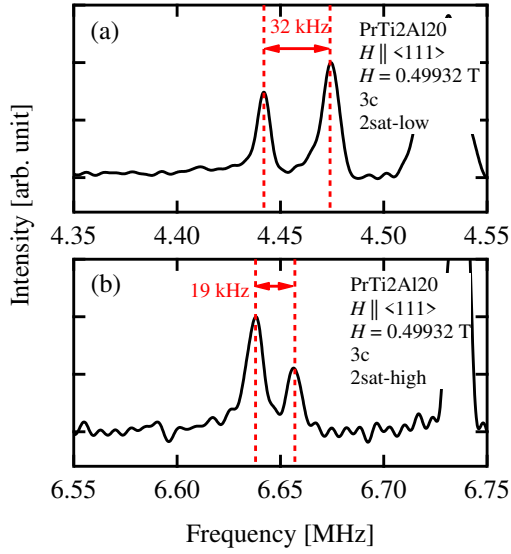


図 225: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対す 1.46 K で 0.49932 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトル。(a) $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$, (b) $|+3/2\rangle \rightleftharpoons |+5/2\rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。

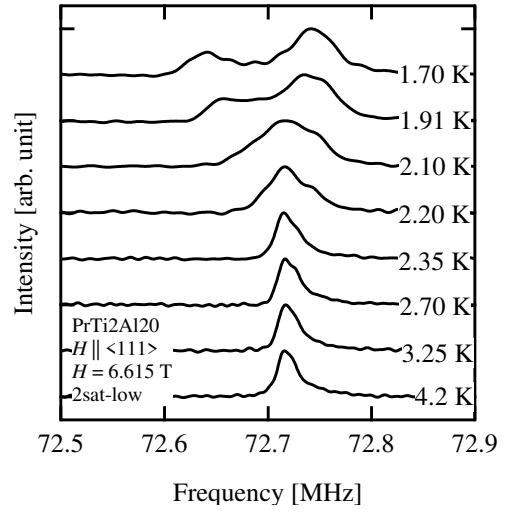


図 226: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの温度依存性 [33]。 $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$ 間遷移である。

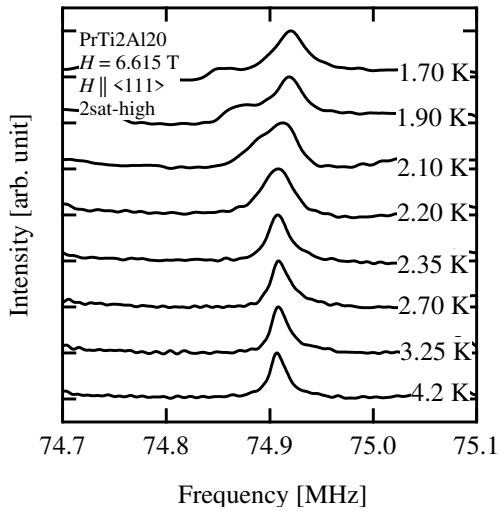


図 227: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 6.615 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの温度依存性 [33]。 $|+3/2\rangle \rightleftharpoons |+5/2\rangle$ 間遷移である。

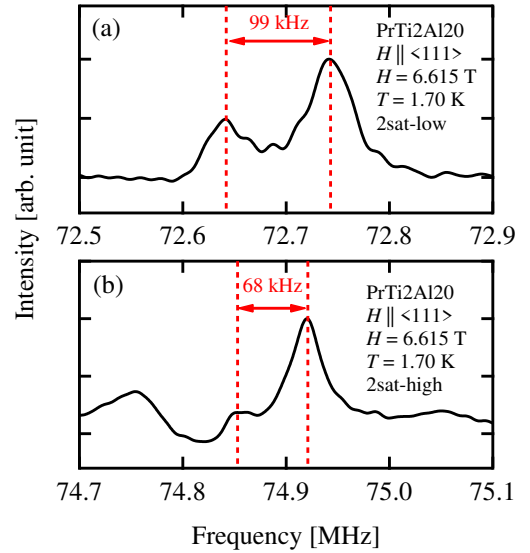


図 228: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対す 1.70 K で 6.615 T の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトル [33]。(a) $|-5/2\rangle \rightleftharpoons |-3/2\rangle$, (b) $|+3/2\rangle \rightleftharpoons |+5/2\rangle$ 間遷移である。赤の点線は、Lorentzian でフィットして決定したピーク位置である。

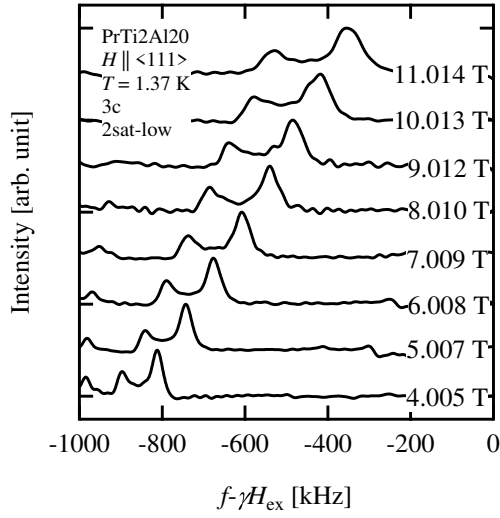


図 229: $T = 1.37$ K で $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの磁場依存性 [33]。共鳴線は $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。

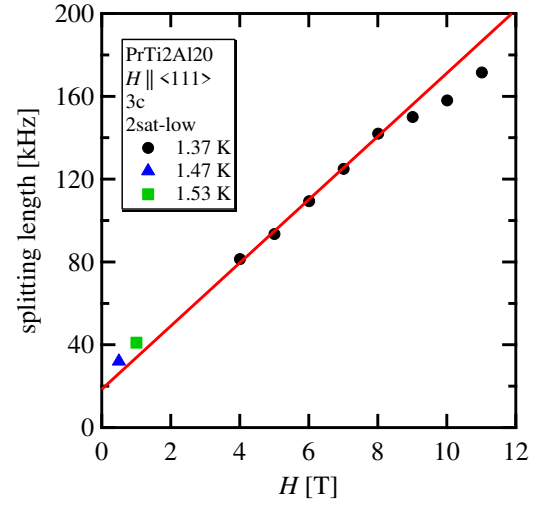


図 230: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの共鳴線の分裂幅の磁場依存性 [33]。黒丸、青三角、緑四角は 1.37, 1.47, 1.53 K の温度である。赤線は、8 T 以下の 1.37 K でフィットした直線である。

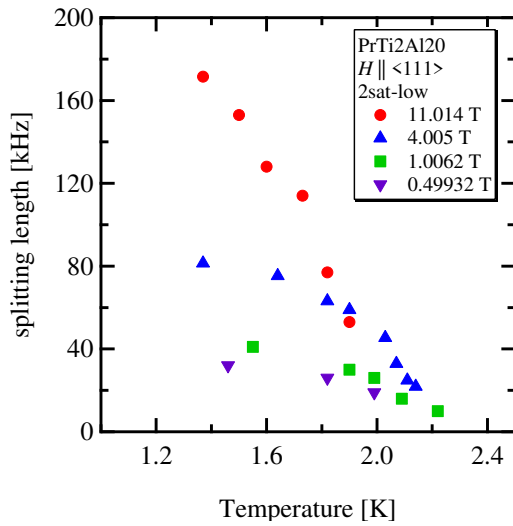


図 231: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの分裂幅の温度依存性。注目した共鳴線は $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。赤丸、青三角、緑四角、紫逆三角は 11.014, 4.005, 1.0062, 0.49932 T の磁場中の結果である。

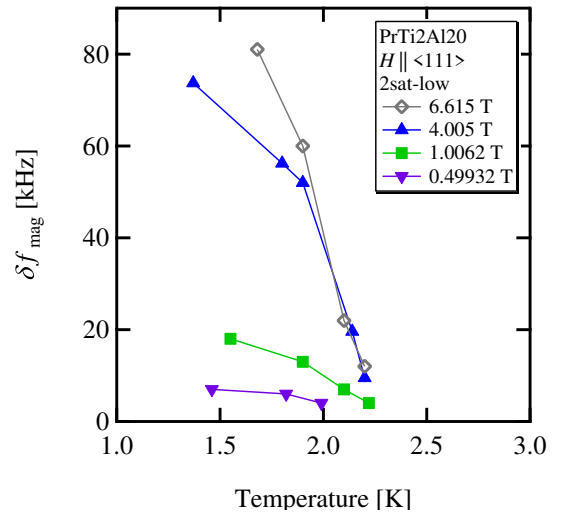


図 232: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c - NMR スペクトルの超微細磁場に由来する分裂幅の温度依存性。注目した共鳴線は $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。青三角、緑四角、紫逆三角は 4.005, 1.0062, 0.49932 T の磁場中の結果である。

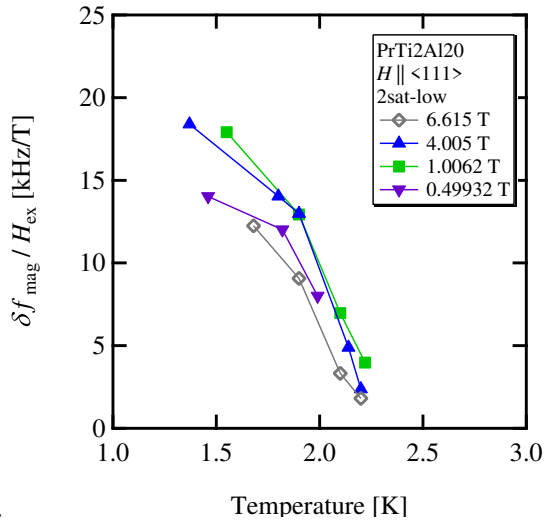


図 233: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c – NMR スペクトルの超微細磁場による分裂幅を外部磁場で規格化した値の温度依存性。注目した共鳴線は $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。青三角、緑四角、紫逆三角は 4.005, 1.0062, 0.49932 T の磁場中の結果である。

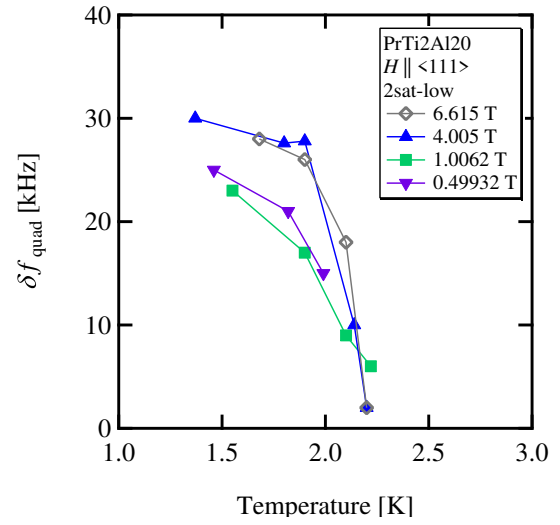


図 234: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ の磁場を印加したときの 3c – NMR スペクトルの電場勾配による分裂幅の温度依存性。注目した共鳴線は $|-5/2\rangle \longleftrightarrow |-3/2\rangle$ 間遷移である。青三角、緑四角、紫逆三角は 4.005, 1.0062, 0.49932 T の磁場中の結果である。

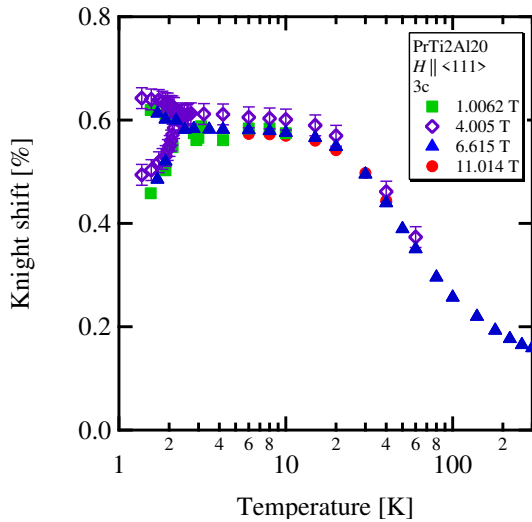


図 235: $\vec{H}_{ex} \parallel \langle 111 \rangle$ に対する異なる磁場を印加したときの 3c サイトにおける Knight shift の温度依存性。緑四角、紫四角、青三角、赤丸はそれぞれ 1.0062 T, 4.005 T, 6.615 T, 11.014 T の測定結果である。

参考文献

- [1] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
- [2] M. Shimozawa, S. K. Goh, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Rep. Prog. Phys.* **79**, 074503 (2016).
- [3] M. Bando, D. Belitz, F. M. Grosche, T. R. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 025006 (2016).
- [4] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589 (2011).
- [5] Y. Zhou, K. Kanoda, T-K. Ng, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 025003 (2017).
- [6] T. C. Kobayashi, Y. Irie, J. Yamaura, Z. Hiroi, and K. Murata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 023715 (2011).
- [7] S. Doniach, *Physica B*, **91**, 231 (1977).
- [8] P. Coleman, C. Pepin, Q. Si, and R. Ramazashvili, *J. Phys.: Cond. Matt.* **13**, R723 (2001).
- [9] P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich, *Nat. Phys.* **4**, 186 (2008).
- [10] Q. Si and F. Steglich, *Science*, **329**, 1161 (2010).
- [11] T. Park, F. Ronning, H. Q. Yuan, M. B. Sakamori, R. Movshovich, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson, *Nat. Lett.* **440**, 65 (2006).
- [12] S. Friedemann, T. Westerkamp, M. Brando, N. Oeschler, S. Wirth, P. Gegenwart, C. Krellner, C. Geibel, and F. Steglich, *Nat. Phys. Lett.* **31**, 465 (2009).
- [13] Y. Kuramoto, H. Kusunose, and A. Kiss, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 072001 (2009).
- [14] T. Onimaru and H. Kusunose, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 082002 (2016).
- [15] 鬼丸孝博, 「マクロ測定から見た結晶場と多極子自由度: 発展「四極子と超伝導の共存」」, 物性研究, **97**, 764 (2012).
- [16] 楠瀬博明, 「多極子入門」, 物性研究, **97**, 730 (2012).
- [17] 柳有起, 「実験家向けの多極子入門」, 物性研究, **6**, 1 (2017).
- [18] D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1240 (1987).
- [19] D. L. Cox, M. Makivic, *Physica B*. **199&200**, 391 (1994).
- [20] S. Hoshino, Y. Kuramoto, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 167204 (2014).
- [21] A. Tsuruta, K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 114714 (2015).

- [22] F. J. Ohkawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3897 (1983).
- [23] F. J. Ohkawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3909 (1985).
- [24] P. Morin and D. Schmitt, 「Ferromagnetic Materials」, *Elsevier Science Publishers B. V.* **5**, 1 (1990).
- [25] T. Fujita, M. Suzuki, T. Komatsubara, S. Kunii, T. Kasuya, and T. Ohtsuka, *S. S. Comm.* **35**, 569 (1980).
- [26] A. Takase, K. Kojima, T. Komatsubara, and T. Kasuya, *S. S. Comm.* **36**, 461 (1980).
- [27] M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka, and Y. Ishizawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 728 (1983).
- [28] J. M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii, and T. Kasuya, *J. Mag. Mag. Mat.* **47&48**, 145 (1985).
- [29] O. Sakai, R. Shiina, H. Shiba, and P. Thalmeier, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3005 (1997).
- [30] R. Shiina, H. Shiba, and P. Thalmeier, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1741 (1997).
- [31] A. Sakai and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 063701 (2011).
- [32] T. J. Sato, S. Ibuka, Y. Nambu, T. Yamazaki, T. Hong, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. B* **86**, 184419 (2012).
- [33] T. Taniguchi, M. Yoshida, H. Takeda, M. Takigawa, M. Tsujimoto, A. Sakai, Y. Matsumoto, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 113703 (2016).
- [34] S. Kawasaki, T. Mito, G. -q. Zheng, C. Thessieu, Y. Kawasaki, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muramatsu, T. C. Kobayashi, D. Aoki, S. Araki, Y. Haga, R. Settai, and Y. Onuki, *Phys. Rev. B* **65**, 020504(R) (2001).
- [35] M. T. Hutchings, *Solid State Physics*, **16**, 227 (1964).
- [36] R. J. Elliott, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 167 (1953).
- [37] K. W. Steavens, *Proc. Phys. Soc. A.* **65**, 209 (1951).
- [38] K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381 (1962).
- [39] K. Takegahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1572 (2000).
- [40] 青木晴善, 小野寺秀也, 「強相関電子系物理学」, 朝倉書店 (2013).
- [41] K. Takegahara, H. Harima, and A. Yanase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1190 (2001).
- [42] R. W. G. Wychoff, 「CRYSTAL STRUCTURE」, *Interscience Publishers Inc. New York*, Vol. II, Chap. V, 35 (1948).

- [43] L. Liu, Y. -M. Yiu, and T. -K. Sham, *J. Elect. Spect. Rel. Phen* , **184**, 188 (2011).
- [44] 椎名亮輔, 酒井治, 「磁場中の CeB₆ にみる多重極秩序の物理」, 固体物理, **33**, 631 (1998).
- [45] 榊原俊郎, 「f 電子化合物における反強四重極転移」, 物性研究, **75**, 512 (2000).
- [46] 酒井治, 菊池淳, 椎名亮輔, 瀧川仁, 「多極子秩序と NMR 測定によるその同定」, 日本物理学会誌, **52**, 427 (2008).
- [47] E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenroder, and G. Guntherodt, *Phys. Rev. B.* **30**, 4052 (1984).
- [48] N. Sato, S. Kunii, I. Oguro, T. Komatsubara, and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3967 (1984).
- [49] N. Sato, A. Sumiyama, S. Kunii, H. Nakano, and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1923 (1985).
- [50] K. N. Lee and B. Bell, *Phys. Rev. B.* **6**, 1032 (1972).
- [51] B. Luthi, S. Blumenroder, B. Hillebrands, E. Zirngiebl, G. Guntherodt, and K. Winzer, *Z. Phys.* **58**, 31 (1984).
- [52] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita, and A. Tamaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 623 (1994).
- [53] W. A. C. Erkelens, L. P. Regnault, P. Burlet, J. Rossat-Mignod, S. Kunii, and T. Kasuya, *J. Mag. Mag. Mat.* **63&64**, 61 (1987).
- [54] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amitsuka, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2268 (1997).
- [55] 瀧川仁, 東京大学物性研究所編, 「物性科学ハンドブック-概念・現象・物質-」, 朝倉書店 (2016).
- [56] 菊池淳, 「NMR でみる f 電子化合物の多極子秩序」, Skutterudite 若手夏の学校テキスト
- [57] 酒井治, 菊池淳, 椎名亮輔, 瀧川仁, 「多極子秩序と NMR による同定」, 日本物理学会誌, **63**, 427 (2008).
- [58] J. Kikuchi, M. Takigawa, H. Sugawara, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043705 (2007).
- [59] 宮越有人, *Master thesis* (2006).
- [60] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝, 「応用群論」, 裳華房 (1991).
- [61] 今野豊彦, 「物質の対称性と群論」, 共立出版, (2015).

- [62] T. J. Konno, *J. Chem. Edu.* **78**, 674 (2001).
- [63] J. Otsuki, H. Kusunose, and Y. Kuramoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 200 (2005).
- [64] K. Hattori and H. Tsunetsugu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 034709 (2014).
- [65] A. Andreeff, E. A. Goremychkin, H. Griessmann, B. Lippold, W. Matz, O. D. Chistyakov, and E. M. Savitskii, *Phys. Stat. Sol.* **98**, 293 (1980).
- [66] R. M. Galera, A. P. Murani, and J. Pierre, *J. Mag. Mag. Mat.*, **23**, 317 (1981).
- [67] H. Tanida, H. S. Suzuki, S. Takagi, H. Onodera, and K. Tanigaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 073705 (2006).
- [68] T. Morie, T. Sakakibara, H. S. Suzuki, H. Tanida, and S. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033705 (2009).
- [69] Y. Ishikawa, K. Somiya, H. Koyanagi, T. Mizushima, T. Kuwai, and T. Tayama, *J. Phys. Conf.* **200**, 012069 (2009).
- [70] K. Araki, T. Goto, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, M. Akatsu, H. S. Suzuki, H. Tanida, S. Takagi, S. Yasin, S. Zherlitsyn, and J. Wosnitza, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 023710 (2012).
- [71] A. Yatsker and W. P. Beyermann, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3637 (1996).
- [72] T. M. Kelly, W. P. Beyermann, R. A. Robinson, F. Trouw, P. C. Canfield, and H. Nakotte, *Phys. Rev. B* **61**, 1831 (2000).
- [73] H. Suzuki, M. Kasaya, T. Miyazaki, Y. Nemoto, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2566 (1997).
- [74] M. Kasaya, H. Suzuki, D. Tazawa, M. Shirakawa, A. Sawada, and T. Osakabe, *Physica B*, **281&282**, 579 (2000).
- [75] O. Suzuki, H. Suzuki, T. Takamasu, H. Kitazawa, and G. Kido, *Physica B*, **346&347**, 416 (2004).
- [76] P. Morin, D. Schmitt, E. du Tremolet de Lacheisserie, *J. Mag. Mag. Mat.* **30**, 257 (1982).
- [77] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki, Y. Onuki, and Z. Kletowski, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 248 (2001).
- [78] T. Onimaru, T. Sakakibara, A. Harita, T. Tayama, D. Aoki, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2377 (2004).
- [79] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H. S. Suzuki, and T. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197201 (2005).

- [80] H. Tanida, S. Takagi, H. S. Suzuki, I. Satoh, and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 074721 (2006).
- [81] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamura, K. Nishimoto, I. Ishii, T. Suzuki, and T. Takabatake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 033704 (2010).
- [82] M. Matsushita, J. Sakaguchi, Y. Taga, M. Ohta, S. Yoshiuchi, H. Ota, Y. Hirose, K. Enoki, F. Honda, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, T. Tanaka, Y. Kubo, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074605 (2011).
- [83] K. Iwasa, H. Kobayashi, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, N. Nagasawa, T. Takabatake, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, Y. Inamura, and K. Nakajima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 043707 (2013).
- [84] K. Wakiya, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. Yamane, N. Nagasawa, K. Umeo, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Matsushita, and T. Takabatake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 034707 (2017).
- [85] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota, and T. Takabatake, *Phys. Rev. Lett* **106**, 177001 (2011).
- [86] W. Higemoto, T. U. Ito, K. Ninomiya, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **85**, 235152 (2012).
- [87] I. Ishii, H. Muneshige, Y. Suetomi, T. Fujita, T. Onimaru, K. T. Matsumoto, T. Takabatake, K. Araki, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, and T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 093601 (2011).
- [88] T. Onimaru, N. Nagasawa, K. T. Matsumoto, K. Wakiya, K. Umeo, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Matsuhita, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **86**, 184426 (2012).
- [89] I. Ishii, H. Muneshige, S. Kamikawa, T. K. Fujita, T. Onimaru, N. Nagasawa, T. Takabatake, and T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **87**, 205106 (2013).
- [90] T. Onimaru, K. Izawa, K. T. Matsumoto, T. Yoshida, Y. Machida, T. Ikeura, K. Wakiya, K. Umeo, S. Kittaka, K. Araki, T. Sakakibara, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **94**, 075134 (2016).
- [91] T. Yoshida, Y. Machida, K. Izawa, Y. Shimada, N. Nagasawa, T. Onimaru, T. Takabatake, A. Gourgout, A. Pourret, G. Knebel, and J. -P. Brison, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**,

- 044711 (2017).
- [92] R. Higashinaka, An Nakama, M. Ando, M. Watanabe, A. Aoki, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA048 (2011).
 - [93] T. Kubo, H. Kotegawa, H. Tou, R. Higashinaka, A. Nakama, Y. Aoki, and H. Sato, *JPS. Conf. Proc.* **3**, 012031 (2014).
 - [94] T. Kubo, H. Kotegawa, H. Tou, R. Higashinaka, A. Nakama, Y. Aoki, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 074701 (2015).
 - [95] R. Higashinaka, A. Nakama, R. Miyazaki, J. Yamaura, H. Sato, and Y. Aoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 103703 (2017).
 - [96] M. J. Kangas, D. C. Schmitt, A. Sakai, S. Nakatsuji, and J. Y. Chan, *J. Solid State Chem.* **196**, 274 (2012).
 - [97] K. Araki, Y. Shimura, N. Kase, T. Sakakibara, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *JPS Cof. Proc.* **3**, 011093 (2014).
 - [98] Y. Matsumoto, M. Tsujimoto, T. Tomita, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *J. Mag. Mag. Mat.* **400**, 66 (2016).
 - [99] Y. Shimura, Y. Ohta, T. Sakakibara, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 043705 (2013).
 - [100] M. Tsujimoto, Y. Matsumoto, T. Tomita, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 267001 (2014).
 - [101] Y. Shimura, M. Tsujimoto, B. Zeng, L. Balicas, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. B* **91**, 241102(R) (2015).
 - [102] F. Freyer, J. Attig, S. B. Lee, A. Paramakanti, S. Trebst, and Y. B. Kim, *arXiv* : 1709.06094v1 (2017).
 - [103] V. W. Burnett, D. Yazici, B. D. White, N.R. Dilley, A. J. Friedman, B. Brandom, and M. B. Maple, *J. Solid. State Chem.* **215**, 114 (2014)
 - [104] D. Yazici, T. Yanagisawa, B. D. White, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **91**, 115136 (2015).
 - [105] K. Kitagawa, H. Gotou, T. Yagi, A. Yamada, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 024001 (2010).
 - [106] Internal Tables for Crystallography(2006), vol A, Space group 227, pp. 700-703

- [107] S. Niemann and W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **114**, 337 (1995).
- [108] M. Matsunami, M. Taguchi, A. Chainani, R. Eguchi, M. Oura, A. Sakai, S. Nakatsuji, and S. Shin, *Phys. Rev. B.* **84**, 193101 (2011).
- [109] S. Hufner, F. Schumann, E. Rotenberg, J. Tobin, S. -H. Yang, B. S. Mun, S. Morton, J. Schafer, and D. Ehm, *Phys. Rev. B.* **63**, 085106 (2001).
- [110] P. A. Cox, J. K. Lang, and Y. Bear, *J. Phys. F: Metal Phys.* **11**, 113 (1981).
- [111] J. K. Lang, Y. Bear, and P. A. Cox, *J. Phys. F: Metal Phys.* **11**, 121 (1981).
- [112] Y. Machida, T. Yoshida, T. Ikeura, K. Izawa, A. Nakama, R. Higashinaka, Y. Aoki, H. Sato, A. Sakai, S. Nakatsuji, N. Nagasawa, K. Matsumoto, T. Onimaru, and T. Takabatake, *J. Phys. Conf.* **592**, 012025 (2015).
- [113] T. Kuwai, M. Funane, K. Tada, T. Mizushima, and Y. Ishiwaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 074705 (2013).
- [114] K. Behnia, D. Jaccard, and J. Flouquet, *J. Phys: Cond. Mat.* **16**, 5187 (2016).
- [115] E. R. Rumbos, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, 85 (1976).
- [116] R. Filetcher, N. S. Ho, and F. D. Manchester, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **3**, S59 (1970).
- [117] S. Nagashima, T. Nishiwaki, A. Otani, M. Sakoda, E. Matsuoka, H. Harima, and H. Sugawara, *JPS. Conf. Proc.* **3**, 011019 (2014).
- [118] Y. Tokunaga, H. Sakai, S. Kambe, A. Sakai, S. Nakatsuji, and H. Harima, *Phys. Rev. B.* **88**, 085124 (2013).
- [119] K. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 1154 (1977).
- [120] K. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 1161 (1977).
- [121] K. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 1491 (1978).
- [122] Y. Tokunaga, H. Sakai, H. Chudo, S. Kambe, H. Yasuoka, H. S. Suzuki, R. E. Walstedt, D. Aoki, and Y. Shiokawa, *Phys. Rev. B.* **82**, 104401 (2010).
- [123] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, and R. Kubo, *Phys. Rev. B.* **20**, 850 (1979).
- [124] T. U. Ito, W. Higemoto, K. Ninomiya, H. Luetkens, C. Baines, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 113703 (2011).
- [125] M. Koseki, Y. Nakanishi, K. Deto, G. Koseki, R. Kashiwazaki, F. Shichinomiya, M.

- Nakamura, M. Yoshizawa, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA049 (2011).
- [126] T. J. Sato, private communication.
- [127] A. Sakai, K. Kuga, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 083702 (2012).
- [128] K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 187004 (2012).
- [129] K. Matsubayashi, T. Tanaka, J. Suzuki, A. Sakai, S. Nakatsuji, K. Kitagawa, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, *JPS. Conf. Proc.* **3**, 011077 (2014).
- [130] H. Hegger, C. Petrovic, E. G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson, *Rhys. Rev. Lett.* **84**, 4986 (2000).
- [131] T. Mito, S. Kawasaki, G. -q. Zheng, Y. Kawasaki, K. Ishida, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, and Y. Onuki, *Phys. Rev. B.* **63**, 220507(R) (2001).
- [132] 瀧川仁, 「核磁気共鳴法とその固体物理学への応用」, 物性研究, **93**, 782 (2010).
- [133] C. P. スリクター, 「磁気共鳴の原理」, シュプリンガーフェアラーク東京, (1998).
- [134] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [135] A. Suter, M. Mail, J. Roos, and D. Brinkmann, *J. Phys: Cond. Matt.* **10**, 5977 (1998).
- [136] E. R. Andrew and D. P. Tunstall, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1 (1961).
- [137] A. Narath, *Phys. Rev.* **162**, 320 (1967).
- [138] T. Sakakibara, H. Mitamura, T. Tayama, and H. Amitsuka, *J. Appl. Phys.* **33**, 5067 (1994).
- [139] 笠原聡, *Master thesis* (2015).
- [140] T. Taniguchi, M. Yoshida, H. Takeda, M. Takigawa, M. Tsujimoto, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Conf.* **683**, 012016 (2016).
- [141] 安岡弘志, 「磁気測定〈2〉 (丸善実験物理学講座)」, 丸善 (2000).
- [142] 砂川重信, 「理論電磁気学」, 紀伊国屋書店 (1999).
- [143] ファインマン, レイトン, サンズ, 「ファインマン物理学 電磁気学」, 岩波書店 (1986).
- [144] A. Sakai, private communication.

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方の支援を頂きました。ここで感謝の意を申し上げます。

瀧川研究室に来てからの5年間はあっという間でした。振り返ると、最先端の研究に休日も昼夜も問わずに全力で取り組める毎日が本当に楽しく、貴重な時間を過ごすことができたと思います。これからの研究者としての人生を歩むにあたり、より一層努力をしていく所存であります。

初めに、指導教官の瀧川仁先生には研究を遂行するにあたり最高の環境を提供して下さい、さらにNMR及び物理について何も知らなかった私に懇切丁寧に基礎から直接指導して頂きました。また、瀧川先生の物理に対して真摯に取り組む姿勢には感銘を受け、そこから得るものは多くありました。ありがとうございました。

鹿野田一司教授、木村剛教授、芝内孝禎教授、中辻知教授には、副査として大変お世話になりました。鋭いご指摘と活発な議論によって、研究が前に進むことができました。ありがとうございました。(審査員の先生方について、お名前の順番は名簿順とさせていただきます)

瀧川研究室は、大学院生活を送るにあたって、私にとって大切で強い仲間意識を育むことができた居場所でした。吉田誠助教には、実験方法の基礎、物理に対する考え方、さらにはスリクターゼミなど多くのサポートを頂きました。研究面以外にも多くの貴重な意見を頂き、今後の人生において大きな糧となります。ありがとうございました。PDのMihael Grbic博士には、私がどれだけ下手な英語を話しつつも、毎日話をして頂きました。また、英語の指導を度々して頂きました。Mihaelさんが私にとって初めての身近な外国の方で本当に良かったです。ありがとうございました。PDの武田晃博士には、D2まで食事や遊びに連れて行って下さり、精神を支えて下さいました。また、この世界に生き残る術も直接ご教授頂きました。ありがとうございました。先輩の高野俊さんには、学生としての心構えや学外活動のサポートなど、色々と気にかけて頂きました。ありがとうございました。同期の田中雄君には、物理に対する意見を多く頂きました。夜遅くまで議論をしてくれる友人を持てて嬉しく思います。また、私が精神的に沈んでいるときには、田中君の広い心により何度も救われました。進む世界は違えど、これからも協力しながらより高みを目指して

いきましょう。ありがとうございました。後輩の中村夏菜子さんには、精神面で多くのサポートを頂きました。いつも研究室を明るくしてくれる中村さんのおかげで、楽しい日々を過ごせました。ありがとうございました。後輩の岩城将嵩君には、実験をよく手伝って頂きました。また、気持ちが沈んでいるときはよく卓球を一緒にして頂き、精神面も支えて頂きました。ありがとうございました。後輩の石川美咲さんには、精神面で多くのサポートを頂きました。よく私を頼ってくれるかわいい後輩でした。それが精神の支えとなりました。ありがとうございました。秘書の川井明子さんには、事務的なサポートだけではなく、初めて関東に来た私にいつも優しく精神的なサポートをして頂きました。川井さんのおかげで関東の生活にも早く馴染めたと思います。関東の母と言っても差支えがありません。ありがとうございました。

副査だけではなく、共同研究者でもある中辻先生には、試料を提供して頂けるだけではなく、議論や研究会の機会を多く頂きました。松本洋介助教には、日ごろからの議論だけではなく $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の熱膨張測定の結果を丁寧に教えて頂きました。酒井明人助教には、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の比熱や過去の磁化のデータだけではなく、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の試料について懇切丁寧に教えて頂きました。辻本真規博士には、試料を提供して頂いただけではなく、磁化測定においても多くのサポートを頂きました。他の研究室である私の疑問にいつも真摯に考えて頂く姿勢から得るものは多くありました。永岡靖浩君には、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の試料合成や比熱測定で大変お世話になりました。また、気さくによく話しかけて頂きました。

共同研究者の榊原俊郎教授には、磁化測定を受け入れて頂いただけではなく、非 Kramers 系の基本的な物理からご指導頂きました。橘高俊一郎助教には、磁気熱量効果について基本的な原理から教えて頂きました。また、比熱測定でも多く教えて頂きました。河野洋平博士には、磁化測定の際に多くのアドバイスを頂きました。同期の中村翔太君には、磁化測定で大変お世話になっただけではなく、冗談を言い合える良き友人として接して頂きました。秘書の菱沼有美さんには、共同研究の際のヘリウム管理だけではなく、精神面でも多大なサポートを頂きました。

共同研究者の服部一匡准教授には、四極子の基本から懇切丁寧に理論を教えて下さっただけではなく、活発な議論をする機会を頂きました。

日本原子力開発研究機構の徳永陽博士には、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の先行研究の数値データを快く提供して頂きました。また、学会等ではいつも貴重なアドバイスを頂きました。広島大学の志村恭通助教には、 Pr1-2-20 系の基本から丁寧に教えて頂きました。また、普段から他の研究室の後輩である私に優しく接して頂きました。東北大学の佐藤卓教授には、中性子についての個人的な質問に対応して下さいただけではなく、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の強四極子秩序に関する中性子のデータについても真摯に教え

て頂きました。岩手大学の中西良樹准教授には、Pr1-2-20 の超音波測定の結果について親切に教えて頂きました。東京大学物性研究所の上床美也教授、郷地順助教には、Pr1-2-20 の高温磁化測定をサポートを頂きました。また、学部時代からの先輩でもある郷地助教には、プライベートでも大変お世話になり、精神の支えとなって頂きました。横浜国立大学の脇舎和平助教には、Pr1-2-20 の合成や基礎的なデータの読み方について教えて頂きました。東京大学物性研究所の広井善二教授、平井大悟郎助教、石井航君には、高温磁化測定で大変お世話になりました。東京大学物性研究所の山下穰准教授、山田章悟君、田代光輝君には、核断熱消磁冷凍機を用いた超低温 NMR 測定に関する研究で大変お世話になりました。

東京大学リーディングプログラム「MERIT」には、将来の役に立つ貴重な経験を頂きました。特に、副指導教官の有馬孝尚教授には、定期的に研究内容を相談させて頂きました。また、日本学術振興会には、経済支援と研究費支援を頂きました。

また、学内外のたくさんの方に大変お世話になりました。心より感謝を申し上げます。

最後に、関東の地の大学院の入学を許し、学習面だけではなく経済面でも私を支え続けて頂いた家族に深く感謝します。