

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

物質系専攻

2019 年度

修士論文

酸素サイト NMR による、スピン軌道強結合磁性体
 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の秩序状態の研究

2020 年 1 月 20 日提出

指導教員 瀧川 仁 教授

渡邊 亮

目次

第1章	序論.....	3
1-1.	スピン軌道相互作用.....	3
1-2.	結晶場と基底状態.....	3
1-3.	Ba ₂ MgReO ₆	5
1-3-1.	結晶構造.....	5
1-3-2.	比熱測定.....	6
1-3-3.	磁化測定.....	7
1-3-4.	磁気構造と構造ドメイン.....	9
1-4.	本研究の目的.....	9
第2章	測定.....	10
2-1.	測定手法:NMR.....	10
2-1-1.	ゼーマン分裂と核磁気共鳴.....	10
2-1-2.	核スピン歳差運動.....	10
2-1-3.	緩和と FID.....	11
2-1-4.	Spin Echo.....	13
2-1-5.	NMR スペクトルと物質の内部構造.....	14
2-2.	試料と NMR 装置.....	16
第3章	結果と考察.....	17
3-1.	無秩序相.....	17
3-1-1.	スペクトルと帰属.....	17
3-1-2.	温度依存性と超微細構造.....	18
3-2.	秩序相.....	21
3-2-1.	温度依存性.....	21
3-2-2.	角度依存性.....	25
3-2-3.	磁場依存性.....	27
第4章	結論.....	28
付録		29
参考文献		36
謝辞		37

第1章 序論

1-1. スピン軌道相互作用

電子は原子核の周りを軌道運動しているが、これを電子と共に動く座標系から見ると原子核が電子の周りを軌道運動しているように見える。正の電荷をもつ原子核の軌道運動は電子の位置に磁場を生じさせるので、電子スピン磁気モーメント \mathbf{s} との間にゼーマン相互作用が発生する。軌道運動による磁場は軌道角運動量 l に比例するため、結果スピンと軌道が相互作用していることとなる。この機構によって生じるのがスピン軌道相互作用 (spin orbital coupling interaction: SOC) である。スピン軌道相互作用 \mathcal{H}_{SO} はディラック方程式から導かれ電場 \mathbf{E} が中心力場 $-\nabla V(r)$ の場合

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{\mu_B}{m} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}) \quad (1)$$

と書ける。ここで μ_B はボーア磁子、 m は電子の質量、 $\langle \dots \rangle$ は量子力学的期待値を表す。 \mathcal{H}_{SO} を考える系では \mathbf{L} と \mathbf{S} はもはや良い量子数ではないため、このときの電子状態は全角運動量 $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ で指定され、異方的な交換相互作用を原因とするスピン液体や様々な多極子秩序が現れる。例えば $5d$ 電子を1つ含む酸化物では、結晶場による縮退が残る軌道自由度と、スピン自由度が結合することで複雑な多極子秩序が起こることが指摘されている。

1-2. 結晶場と基底状態

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。これを結晶場と呼ぶ。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サイトが持つ対称へと対称性が低下する。一般に $4d$ 、 $5d$ 電子系は結晶場の効果が強く、スピン軌道相互作用よりも大きい。そのため、この系の基底状態を考える際はまず結晶場の効果を考え、その後スピン軌道相互作用を取り入れるのが良い。

酸素の八面体中に $5d$ 電子を有する磁性イオンが位置する場合(結晶場 O_h)での基底状態について考える。このとき五重に縮退した $5d$ 軌道は三重縮退(t_{2g})と二重縮退(e_g)に分裂する。ここで t_{2g} 軌道は d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に対応し、 e_g 軌道は $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道に対応している。 $5d$ 電子が1つの場合 t_{2g} 軌道を電子が1つ占有することになる。ここで全 d 軌道角運動量 \mathbf{L} を t_{2g} 軌道空間に射影すると

$$l_{t_{2g}} = -l_{eff} \quad (2)$$

となる。 l_{eff} は軌道量子数が1でスピンと逆方向に磁気モーメントを思っており、このときスピン軌道相互作用は

$$\mathcal{H}_{SO} = \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (3)$$

$$= -\lambda l_{eff} \cdot \mathbf{s} \quad (4)$$

と書くことが出来る。

合成角運動量を J_{eff} とするとエネルギー固有値 $E_{J_{eff}}$ は

$$E_{J_{eff}} = -\frac{\lambda}{2} [J_{eff}(J_{eff} + 1) - l_{eff}(l_{eff} + 1) - s(s + 1)] \quad (5)$$

即ち、四重縮退した

$$E_{J_{eff}=3/2} = -\frac{\lambda}{2} \quad (6)$$

と二重縮退した

$$E_{J_{eff}=1/2} = \lambda \quad (7)$$

である。よって酸素の八面体中に $5d$ 電子を有する磁性イオンが位置する場合の基底は $J_{eff} = 3/2$ の四重縮退した状態となる。

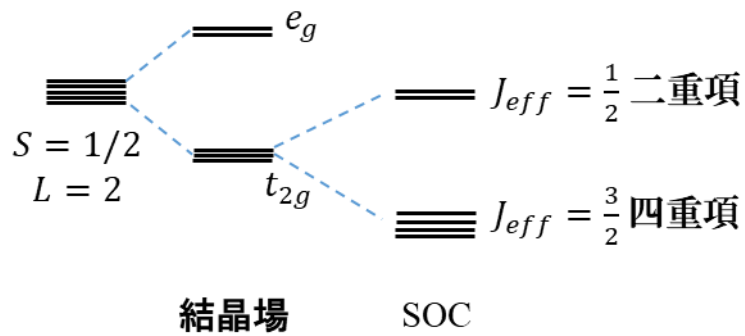


Fig.1 結晶場、SOC と基底状態

1 - 3 . Ba₂MgReO₆

本研究の対象物質であるBa₂MgReO₆の基礎物性について本節で述べる。

1 - 3 - 1 . 結晶構造

Ba₂MgReO₆の結晶構造を Fig.2 に示す。^[1]

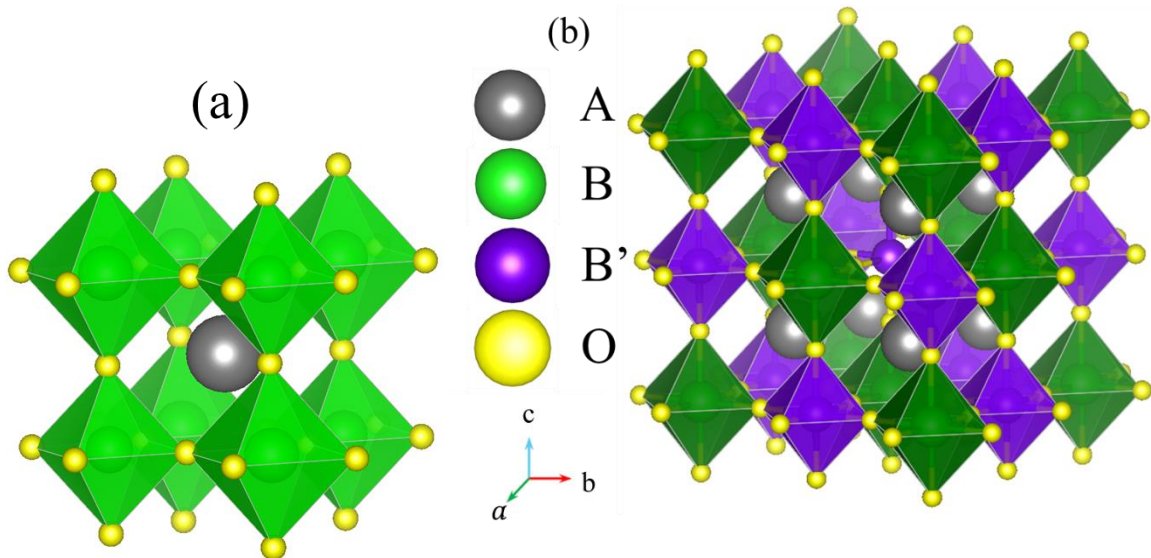


Fig.2 (a) ペロブスカイト構造と、(b) ダブルペロブスカイト構造

Ba₂MgReO₆は(b)において A=Ba, B=Mg, B'=Re の物質である。

Ba₂MgReO₆は空間群 $Fm\bar{3}m$ に属し、Fig.2 (b)に示したダブルペロブスカイト構造を持つ。ダブルペロブスカイト構造は一般式 $ABB'O_6$ で表され、ペロブスカイト構造 ABO_6 の遷移金属原子 B の位置に、2 種類の原子が交互に配置された構造をもつ。ペロブスカイト構造を持つ物質は、酸素イオンを介して遷移金属イオンが隣接しているため移動積分 t が大きく、一般的に金属となる(例:BaOsO₃、BaReO₃)。それに対しBa₂MgReO₆が有するダブルペロブスカイト構造は遷移金属イオンの局在性が高いため、移動積分 t は電子相関 U に比べ小さく、Mott 絶縁体となる傾向がある。本物質は 300 K において格子定数は 8.085(5) Å であり、6 個の酸素イオンが形成する正八面体の中心にRe⁶⁺イオンが存在する。Re⁶⁺イオンは 5d 電子を 1 個有し、Fig.1 で示したように $J_{\text{eff}} = 3/2$ の四重縮退した状態を占有する。各原子サイトの Wyckoff position、点群を Table.1 に示す。

Table.1 Ba₂MgReO₆の対称性に関するデータ

原子核	Wyckoff position	点群
O	24e	4m.m
Ba	8c	$\bar{4}3m$
Mg	4b	$\bar{m}3m$
Re	4a	$\bar{m}3m$

1-3-2.比熱測定

単結晶の熱容量 C の温度依存性測定結果を Fig.3 に示す。^[1]

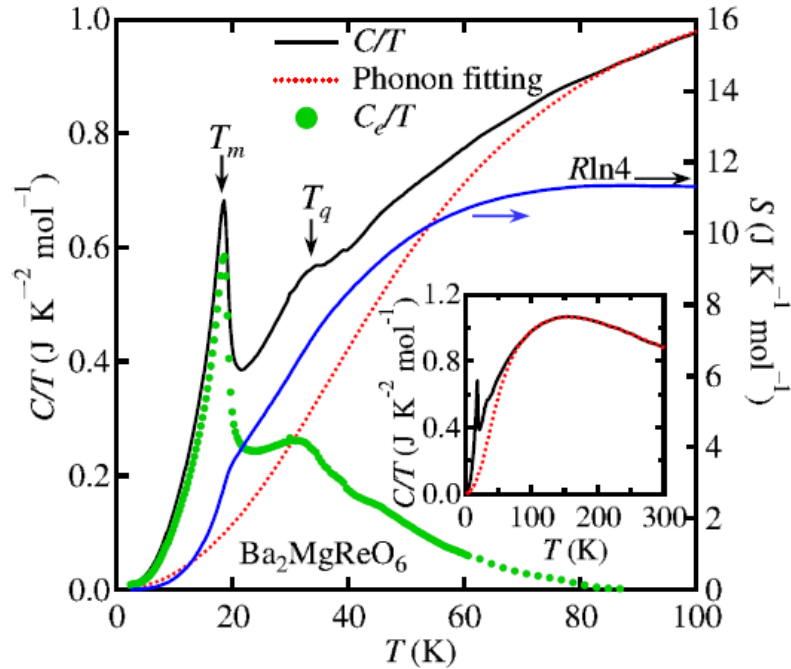


Fig.3 熱容量の温度依存性^[1]

(黒線) C/T 。(赤線)格子からの C/T 、高温領域をデ바이関数でフィットすることで求めた。

(緑線)電子からの C/T 、 C/T からフォノンの寄与を差し引いた値。(青線)電子のエントロピー

Fig.3 において緑線で示した電子系からの寄与を見ると $T_m=18$ K での鋭いピークと $T_q=33$ K を中心とした幅広い異常が確認できる。エントロピーは 300 K において $R \ln 4$ であり、低温で減少する。これは高温で $J_{eff}=3/2$ の四重縮退した自由度が T_q と T_m の 2 段転移で解放されることを意味している。

1-3-3.磁化測定

2 Kにおいて外部磁場 B を[001]、[111]、[110]方向にそれぞれ 0.1 T 印加して磁化の磁場依存性を測定した結果を Fig.4 に示す。磁化は約 0.15 T で磁化が磁場方向に追従するヒステリシスを示した。7 T において磁化は $B \parallel [001]$ で $0.254 \mu_B$ 、 $B \parallel [111]$ で $0.265 \mu_B$ 、 $B \parallel [110]$ で $0.307 \mu_B$ となり容易軸が $B \parallel [110]$ であった。

続いて外部磁場を 0.1 T 印加した際の、磁化率と逆磁化率の温度依存性を以下の Fig.5 に示す。磁化率は 80 K 以上で Curie-Weiss(CW)則に従う振舞いが確認され、転移温度 $T_m=18$ K で磁気秩序が生じることが確認された。80~350 K の温度領域で CW 曲線でフィッティングした結果を以下の Table.2 に示す。有効磁気モーメントはスピンのみの場合の $1.73 \mu_B$ に比べ大幅に減少していることが確認された。SOC が強い場合磁化は $2s - l_{eff} = 0$ である為、この結果から磁気モーメントはスピンと軌道が強く結合することで減少し、かつ Re の d 軌道電子が酸素の p 軌道電子と混成することで復活していると考えられる。また磁化率の温度依存性は強磁性的な振る舞いであるが、CW 温度 T_{cw} は負の値であり、反強磁性相互作用が支配的であることを示している。そのため磁気秩序相は反強磁性相互作用と強磁性相互作用が複雑に絡んだ磁気構造を持つことが示唆されている。逆磁化率からは T_m における転移の他に熱容量の温度依存性で確認された転移点 $T_q=33$ K において、別の線形領域が出現するキックが観測された。これは磁気相互作用が四極子相互作用によって変化していることを示す結果である。

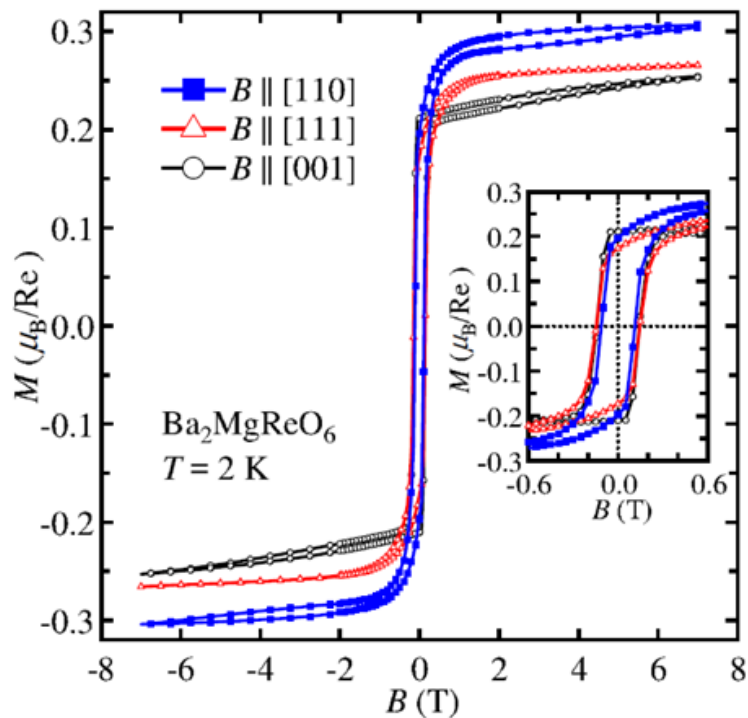


Fig.4 磁化の磁場依存性^[1]

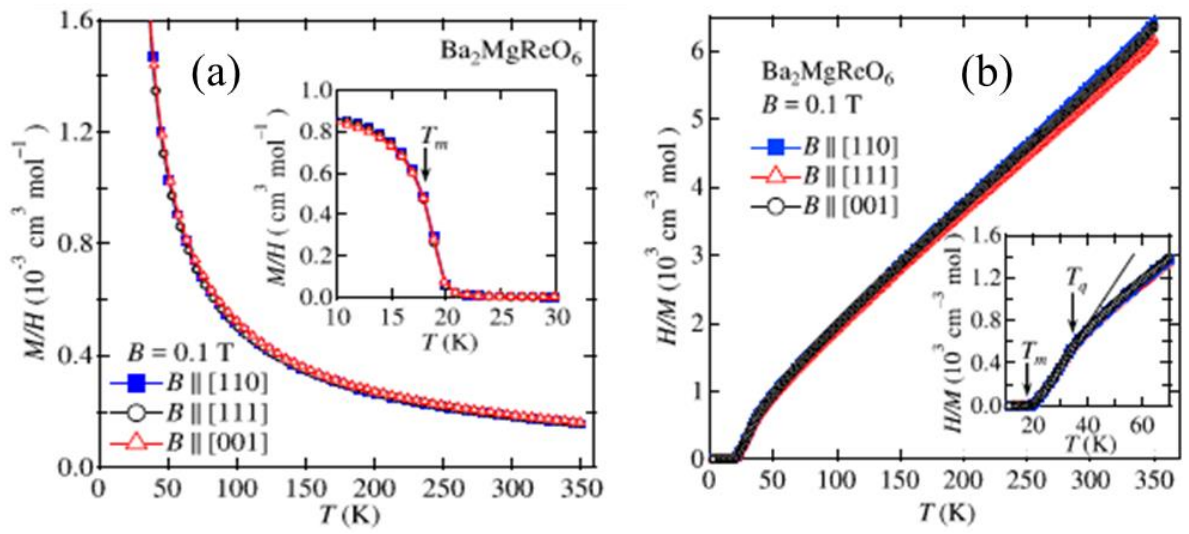


Fig.5 (a)磁化率の温度依存性 (b) 逆磁化率の温度依存性^[1]

Table.2 CW フィット結果^[1]

印加磁場 方向	CW温度 (K)	有効磁気モーメント (μ_B)
H [100]	-14.6(2)	0.678(1)
H [110]	-15.2(3)	0.689(1)
H [111]	-11.2(2)	0.673(1)

1-3-4.磁気構造と構造ドメイン

以上の先行研究の結果と、理論研究から提案された本物質の秩序状態について述べる。 T_q では四極子転移に伴い、結晶の対称性が立方晶から正方晶系に歪み、その結果 $[100],[010],[001]$ 方向に主軸を持つ正方対称な構造ドメイン(X, Y, Z ドメインとする)が生じることが指摘されている。 T_m 以下の磁気秩序相では磁化曲線の振舞いを説明できる磁気構造として Fig.6 に示すような傾角反強磁性(canted antiferromagnetic order : CAF)が実現することが提案された^{[1][2][3]}。Z ドメインを例にとってこの構造を説明したい。Z ドメインでは磁化は(001)面に存在する。Fig.6 に示すように副格子磁化は $\langle 110 \rangle$ に対して対称に $\pm\phi$ 傾いた方向を向く。ここで $\langle 110 \rangle$ は4つの等価な方向を持つため、零磁場の下では4個の磁気ドメインを形成する。各磁気ドメインは $\langle 110 \rangle$ 方向にネット磁化 μ_{net} を有するため、磁場を印加すると磁気ドメインの選択が生じる。 $\langle 110 \rangle$ にネット磁化を持つこの傾角反強磁性の出現には軌道状態に依存するスピン間相互作用が深く関わっていることが理論研究^[3]によって予想されており、四極子転移により現れる秩序構造の同定が望まれている。本物質同様にスピン軌道相互作用の強いダブルペロブスカイト構造を持つ $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ は $\phi = 67^\circ$ となる傾角反強磁性であることが実験によって確認されている^{[4][5]}。本物質に関してはこれらに関する直接的な実験証拠はこれまで観測されておらず、秩序構造の同定が望まれていた。

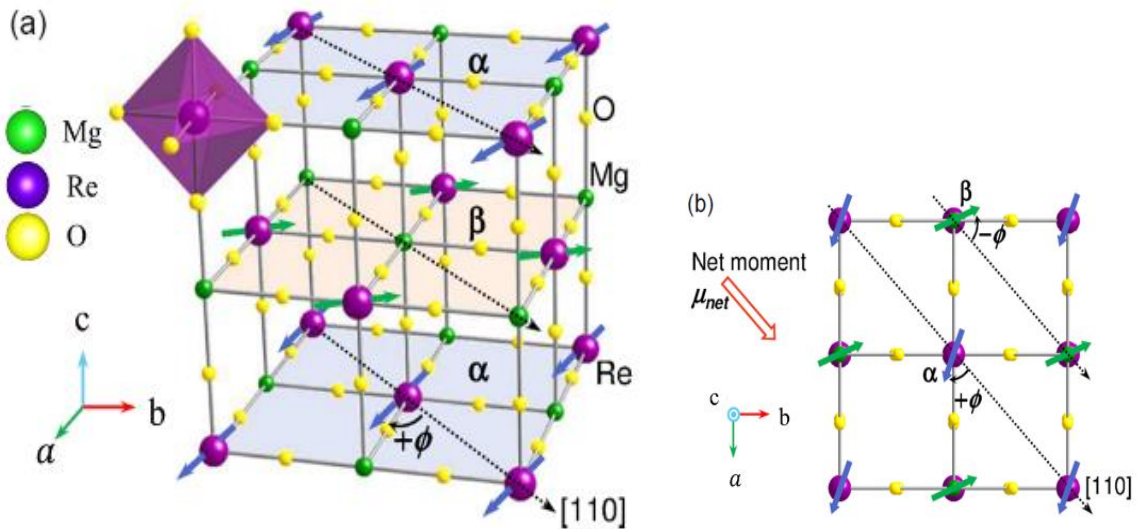


Fig.6 Z ドメインの磁気構造

(a) 斜視図 (b) ab 面への投影図^{[1][2]}。ネット磁化 μ_{net} が $[110]$ を向く磁気ドメイン構造を描いている。磁気構造の明確化のため Ba 原子は省略している。

1-4. 本研究の目的

本研究では $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ 単結晶の ^{17}O -NMR 測定による実験を行った。本実験の目的は ^{17}O 核に生じる内部磁場を解析することで反強磁性相における磁気構造を決定し、 T_q における電子状態の変化を ^{17}O 核の超微細結合定数や電場勾配テンソルの変化により明らかにすることである。

第2章 測定

2-1. 測定手法:NMR

核磁気共鳴(NMR:Nuclear Magnetic Resonance)は原子核の磁気モーメントが示す共鳴現象である。この章では主に電子集団の振る舞いを研究する固体物理学に広く応用されている NMR を用いた測定法の原理について解説する。

2-1-1.ゼーマン分裂と核磁気共鳴

原子核の角運動量を $\hbar\mathbf{I}$ とすると核磁気モーメントは

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I} \quad (8)$$

とあらわせる。 γ は両者の間の比例定数であり磁気回転比と呼ばれる。静磁場 \mathbf{H}_0 中での核スピンのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (9)$$

$$= -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (10)$$

となる。磁場方向にz軸をとり、 I_z の固有値 m を用いれば磁気量子数 m の原子核のエネルギー固有値は

$$E_m = -\gamma\hbar H_0 m \quad (11)$$

と表すことができる。このように外場が存在しないとき磁気量子数に依らず縮退していた原子核のエネルギーが、静磁場によって解けることをゼーマン分裂と呼ぶ。また式(9)の核スピンと磁場の相互作用をゼーマン相互作用と呼ぶ。ここに

$$\omega = \gamma H_0 \quad (12)$$

の周波数を持つ磁場を静磁場に垂直にかけることで隣り合うエネルギー準位間の遷移が起こる。これが最も簡単な核磁気共鳴測定法の起源の説明である。

2-1-2.核スピン歳差運動

前節で説明した現象をより正確に理解するために、静磁場中の角運動量の時間変化について考える。角運動量についてのハイゼンベルグの運動方程式は

$$\frac{d\hbar\mathbf{I}}{dt} = i[\mathcal{H}, \mathbf{I}] \quad (13)$$

となる。また角運動量成分間には交換関係

$$[I_x, I_y] = iI_z, [I_y, I_z] = iI_x, [I_z, I_x] = iI_y \quad (14)$$

が成り立つので

$$\frac{d\hbar\mathbf{I}}{dt} = \gamma\hbar\mathbf{I} \times \mathbf{H}_0 \quad (15)$$

が導かれる。この式(15)は古典力学の運動方程式における角運動量の時間変化がトルクに等しいという結果を表しているため、量子力学と古典力学は同じ結果を与える。スピン波動関数について期待値をとると

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 \quad (16)$$

$$(\mathbf{M} = \hbar \gamma \langle \mathbf{I} \rangle)$$

となる。なおここでは \mathbf{M} を一個のスピン期待値として定義したが、多数のスピンからなる集団に関しては巨視的な磁化と考えてよい。ここで実験室系に対して原点を共有し、ある軸のまわりに一定の角速度で回転する回転座標系を考える。以降

回転軸に平行で大きさが角速度に等しいベクトルを $\boldsymbol{\omega}$

回転座標系の X,Y,Z 軸それぞれの単位ベクトルを $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$

実験室系の x,y,z 軸それぞれの単位ベクトルを $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$

磁化 $\mathbf{M} = iM_x + jM_y + kM_z$ とした。磁化の時間変化は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{i} \frac{dM_x}{dt} + \mathbf{j} \frac{dM_y}{dt} + \mathbf{k} \frac{dM_z}{dt} + M_x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + M_y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + M_z \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (17)$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{\delta \mathbf{M}}{dt} + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M}) \quad (18)$$

となる。式(18)の第一項 $\frac{\delta \mathbf{M}}{dt} \equiv \mathbf{i} \frac{dM_x}{dt} + \mathbf{j} \frac{dM_y}{dt} + \mathbf{k} \frac{dM_z}{dt}$ は回転座標系で見た磁化の運動を意味している。この式と式(16)から回転系での磁化の運動が

$$\frac{\delta \mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) \quad (19)$$

と表せる。すなわち回転系では静磁場 \mathbf{H}_0 に見かけの磁場 $\boldsymbol{\omega}/\gamma$ が加わった有効磁場 $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma$ 下での運動とみなすことができる。特に $\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}_0$ を選ぶと磁化は回転系で静止し、実験室系に戻ると角速度 $-\gamma \mathbf{H}_0$ で静磁場の周りを回転(Larmor precession)することになる。静磁場に垂直で $\boldsymbol{\omega}$ で回転する磁場 \mathbf{H}_1 を加えると式(16)において $\mathbf{H}_0 \rightarrow \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$ で置き換えた式が成立する。このとき回転座標系から見ると $\mathbf{H}_0, \mathbf{H}_1$ はどちらも静止しているため、回転系の Z 軸を \mathbf{H}_0 方向、X 軸を \mathbf{H}_1 方向にとり、 $\boldsymbol{\omega} = -\gamma \mathbf{H}_0$ を選ぶことで有効磁場は \mathbf{H}_1 に等しくなる。したがって静磁場下で磁化に回転磁場を印加すると磁化は X 軸のまわりを $\gamma \mathbf{H}_1$ の周波数で回転し、一定周期で磁化は静磁場と反転した状態となる。これはラビ振動と呼ばれる現象である。以上が前節で述べたエネルギー準位間の遷移現象の原理となる。

2-1-3. 緩和と FID

NMR 信号を観測する最も簡単な方法は静磁場中で熱平衡状態にあり磁場方向に磁化をもつスピン系に共鳴条件を満たす振動磁場を $\gamma H_1 t_\theta = \frac{\pi}{2}$ で決まる時間 t_θ の間だけパルス的に印加する方法である。実際に核磁気共鳴を観測する手法の概念図を Fig.7 に示す。

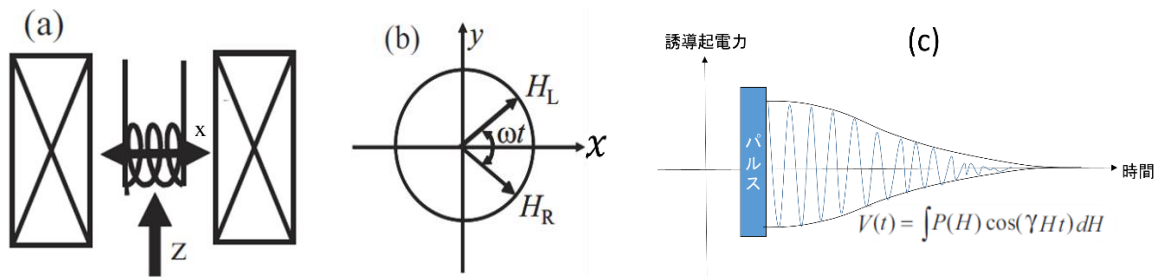


Fig.7 NMR の観測法^[6]

(a) 試料と静磁場・交流磁場の配置

(b) 振動磁場と回転磁場の対応

(c) FID 信号

図中 z 軸方向に静磁場を印加し、試料の入ったコイルに交流電流を印加する。電流によって生じる実際の磁場は回転磁場ではなく x 方向に成分を持つ振動磁場であるが、Fig.7-(b)に示すように振動磁場は xy 面内で逆方向に回る回転磁場に分解する事ができ、片方は共鳴条件を満たすため振動磁場でも共鳴現象を起こすことができる。なお分解したもう一方の回転磁場は回転系から見ると 2ω のとても速い速度で回転しているため、共鳴現象に影響を与えない。 $\gamma H_1 t_\theta = \pi/2$ を満たすパルス磁場は $\pi/2$ の角度に相当するラビ振動を引き起こす。以降これを $\pi/2$ パルスと呼ぶ。 $\pi/2$ パルスの直後、磁化は Y 軸を向いている。振動磁場を切った後の磁化は回転系では静止しているが実験系では磁場に垂直な面内で歳差運動をしている。このような磁化の回転をコイル中での誘導起電力として検出できる。

磁場が完全に静的で一様であれば、歳差運動は永久に続き信号は減衰しないが、実際には多数の原子核が感じる磁場の値には分布があり、また時間的に揺らいでいる。そのため個々の原子核の歳差運動の位相に分布が生じ信号が減衰する。これを横緩和(コヒーレンス緩和)と呼び、横緩和によって観測される NMR 信号を自由誘導減衰(FID:Free Induction Decay)と呼ぶ。外部磁場と局所磁場の分布関数を $P(H)$ とすると FID 信号は分布した関数の重ね合わせとして

$$V(t) = P(H) \cos \int (\gamma H t) dH \quad (20)$$

と表すことができる。このとき局所磁場の分布を δh とすると、式(20)は $1/\gamma \delta h$ 程度の時間で減衰する振動を表す。またこの式は FID 信号の時間依存性が局所磁場分布の Fourier 変換によって与えられるという関係を表している。すなわち NMR 実験によって得られた FID 信号に逆 Fourier 変換をすることによって局所磁場の分布を知ることができる。局所磁場の分布により生じるコヒーレンス性の破れに関する特徴的時間を静的な横緩和時間 T_2^* と呼ぶ。また、熱浴との相互作用があるために磁化が初期状態へと戻ることを縦緩和と呼び、縦緩和が起こり、磁化が初期状態へと戻るまでの特徴的時間を縦緩和時間 T_1 と呼ぶ。

2 - 1 - 4 .Spin Echo

FID 測定における難点の一つとして測定のために入射したパルス波によるノイズ(リングング)の影響を受けてしまうことが挙げられる。この影響を受けない測定方法として考案された方法が Spin Echo 法である。Spin Echo 法の原理を Fig.8 に示す。

まず FID と同様に X 軸方向の $\pi/2$ パルスを印加すると磁化は Y 方向を向く(Fig.8 (a))、その後十分時間がたった後の磁化の XY 成分の位相が一様分布して FID 信号は消失している。このときの局所磁場と FID 信号の逆 Fourier 変換の対応を Fig.8 (b)に示す。

この図において 1,2 は負の局所磁場に対応し磁化の位相が遅れるが、3,4 は正の局所磁場に対応し位相が進んでいる。その後、時間 τ の後 π パルスを Y 軸方向に印加する。この π パルスは磁化を X 軸周りに反転させる機能を持つ(Fig.8 (c))。これによりさらに時間 τ 秒後に磁場が再収束し、 $\pi/2$ パルス直後の磁化が Y 軸方向を向いた状態が再現される(Fig.8 (d))。その結果生じるのが Spin Echo 信号であり、リングングの影響を受けずに測定する事が出来る。これら一連の流れにおける NMR 信号を Fig.8 (e)に、FID 信号から得られる局所磁場の分布を Fig.8 (f) に示す。

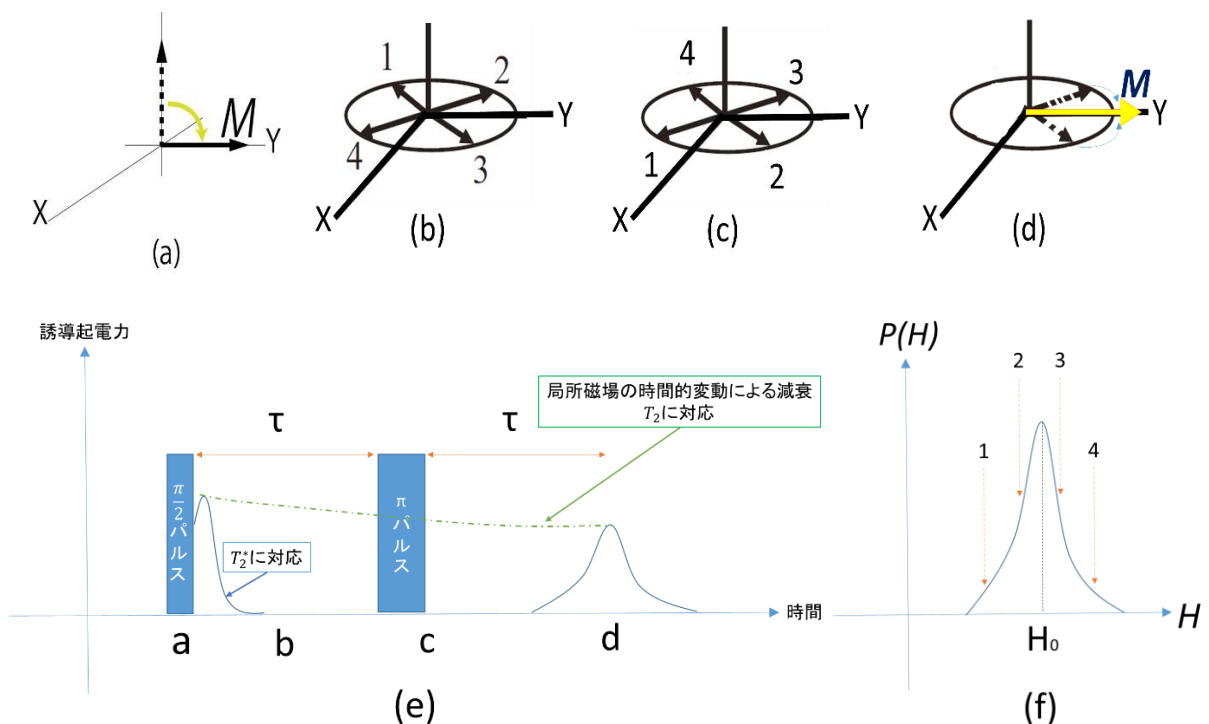


Fig.8 Spin Echo 測定法の原理

(a)~(d) Spin Echo 法における磁化の古典的描象

(e)NMR signal (f)FID 信号の逆 Fourier 変換

局所磁場の分布が静的であればスピネコー信号のピークは τ をいくら大きくしても減衰することはないが、局所磁場が時間的に変動する場合は π パルスの前後で局所磁場の平均値が異なるために時刻 2τ において位相が完全に戻らず、一般にその強度は 2τ の関数として減衰することになる。この減衰に関して特徴的な時間 T_2 は横緩和に関する特徴時間であるために前節の T_2^* と同様に「横緩和時間」と呼ばれるが、局所磁場の時間変動によるスピネコー信号の減衰であることを強調するため「スピネコー緩和時間」とも呼ばれ、動的な横緩和時間を表している。

2-1-5.NMR スペクトルと物質の内部構造

先に説明したように NMR 測定では局所磁場の分布を観測することが可能である。この節では実際に物質の内部構造がスペクトルに具体的にどのような影響を与えるかを述べる。

● 超微細相互作用によるスペクトルへの影響

この節では核スピンと電子の磁気モーメントとの磁気的な相互作用について考える。この相互作用は超微細相互作用と呼ばれ、磁気双極子相互作用やフェルミの接触相互作用等が含まれる。注目するサイトの原子核スピンを I 、 k 番目の電子の磁気モーメントを S_k 、これらの間の超微細相互作用テンソルを A_{hf}^k とすると超微細相互作用 \mathcal{H}_{hf} は

$$\mathcal{H}_{hf} = -\sum_k \gamma \hbar I \cdot A_{hf}^k \cdot S_k \quad (21)$$

$$= -\gamma \hbar I \cdot H_{hf} \quad (22)$$

と書ける。ここで超微細磁場 H_{hf} は電子の磁気モーメントが注目する原子核に作り出す磁場である。超微細磁場の影響を受けた NMR スペクトルは外部磁場 H_{ex} のみが原子核に影響を与える場合から周波数がシフトする。このときの周波数は

$$\omega = \gamma |H_{ex} + H_{hf}| \quad (23)$$

$$= \gamma(1 + K)H_{ex} \quad (24)$$

と書くことができる。ここで K は外部磁場 H_{ex} に対して H_{hf} の大きさを表すパラメーター Knight シフト K は次のように定義されている。

$$K \equiv \frac{|H_{ex} + H_{hf}| - |H_{ex}|}{|H_{ex}|} \quad (25)$$

● 核周囲の静電ポテンシャルによる影響

原子核の大きさ($\sim 10^{-12}$)は電子の広がり($\sim 10^{-8}$)に比べて十分小さいので、原点に原子の中心があると仮定すれば、静電ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は原点付近で展開すると

$$V(\mathbf{r}) \cong V(0) + \sum_j x_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} + \dots \quad (26)$$

となる。この静電ポテンシャルによるハミルトニアンは原子核の電荷分布を $\rho(\mathbf{r})$ とすると

$$\mathcal{H}_{es} = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27)$$

$$\cong V(0) \int \rho dv + \sum_i V_i \int x_i \rho dv + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int x_i x_j \rho dv + \dots \quad (28)$$

$$\left[\because V_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_{r=0}, V_{i,j} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} \right]$$

となる。式(28)において第一項は定数であり、第二項は電荷分布が回転楕円体であり、電気双極子能率を持たないため0となる。第三項は電気四重極子相互作用 \mathcal{H}_q と呼ばれる。スピン角運動量1以上では磁気量子数によって電荷分布の異方性が存在するために、 \mathcal{H}_q によってスペクトルが変化する。ウイグナーエッカルトの定理などを用いると、電場勾配の主値 V_{zz} 、 V_{xx} 、 V_{yy} 、核の四極子モーメント Q を用いて

$$\mathcal{H}_q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \{V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2)\} \quad (29)$$

$$= A \{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \} \quad (30)$$

と書ける。ここで

$$A \equiv \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \quad (31)$$

$$\eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (32)$$

$$eq = V_{zz} \quad (33)$$

とした。 η は非対称パラメーターである。外部磁場 H_{ex} が印加されている場合は、四極子相互作用 \mathcal{H}_q とゼーマン相互作用 \mathcal{H}_z が共存する。磁場の印加方向をz軸に取り、電場勾配の主軸のなす角度を θ とおくと、軸対称($\eta = 0$ の場合)

$$\mathcal{H}_z = -\gamma \hbar I_z H_{ex} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_q = A & \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{ 3I_z - I(I+1) \} \right. \\ & + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \times \{ I_z (I_+ + I_-) + (I_+ - I_-) I_z \} \\ & \left. + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 - I_-^2) \right] \quad (35) \end{aligned}$$

である。

特に $\mathcal{H}_z \gg \mathcal{H}_q$ の場合、 \mathcal{H}_z に対する \mathcal{H}_q の一次の摂動効果を考えると NMR 周波数は ω_z をゼーマン周波数として

$$\omega_m = \omega_z + \frac{3A}{2\hbar} (3 \cos^2 \theta - 1)(2m - 1) \quad (36)$$

と書ける。

2-2. 試料と NMR 装置

試料はフラックス法を用いて作成された単結晶試料を東京大学物性研究所廣井研究室平井助教より提供して頂いた。

本測定に用いた NMR 測定回路のブロックダイアグラムを Fig.9 に示す。

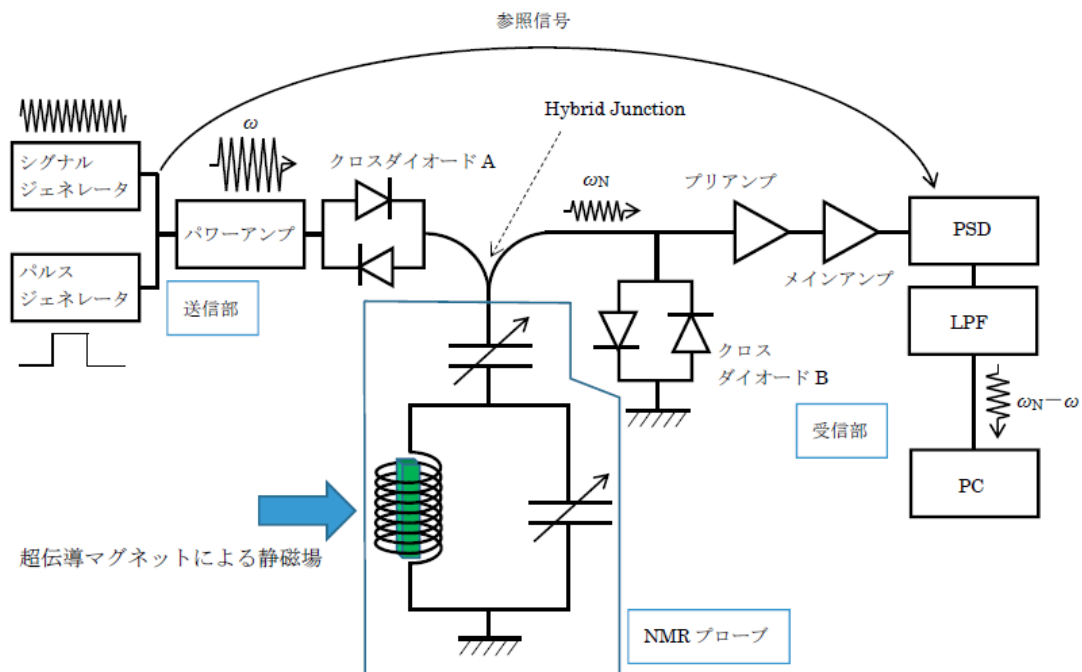


Fig.9 NMR 測定回路のブロックダイアグラム

NMR プローブは共振回路となっている。パルスはシグナルジェネレータの周波数をこの回路の共振周波数に合わせ入射、パワーアンプによって増幅して共振回路へ送った。NMR 信号はプリアンプ及びメインアンプで増幅され、クロスダイオード A,B(デュプレクサー)によりそれぞれ NMR 信号の送信部への侵入とパルス信号の受信部への侵入を防いだ。増幅された NMR 信号を位相敏感検出器(PSD:Phase Sensitive Detector)でパルス信号と掛け合わせた。ここで NMR 信号の周波数を ω_N 、パルス信号を ω 、生じた位相差を α とすると 2 つの信号の掛け合わせは

$$\begin{aligned} & \sin \omega_N t \times \sin(\omega t + \alpha) \\ &= -\frac{1}{2} [\cos\{(\omega_N + \omega)t + \alpha\} + \cos\{(\omega_N - \omega)t - \alpha\}] \end{aligned} \quad (37)$$

となっている。以上により得られた $\omega_N - \omega$ をローパスフィルタ(LPF)を用いた後に出力することで NMR 信号を得た。

第3章 結果と考察

3-1. 無秩序相

3-1-1. スペクトルと帰属

外部磁場 H_{ex} を[001]方向に印加して ^{17}O -NMR測定を行った。150KにおけるNMRスペクトルをFig.10に示す。

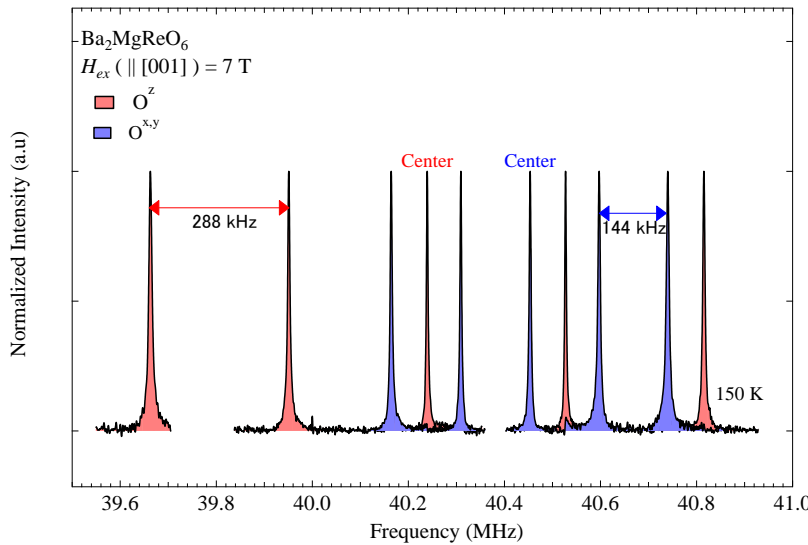


Fig.10 150KにおけるNMRスペクトル($H_{ex} \parallel [001]$)

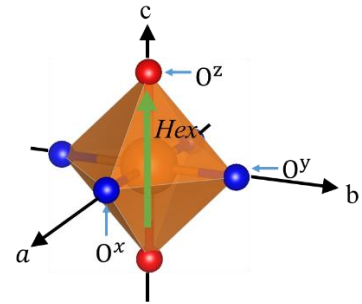


Fig.11 ReO_6 の模式図

Fig.10に示した実験結果から10本のNMRスペクトルが観測された。このうち赤線は40.239 MHzのスペクトルを中心として288 kHzの間隔で、青線は40.454 MHzのスペクトルを中心として144 kHzの間隔で5本ずつ生じていることが確認された。これらのスペクトルの帰属について考える。2章に示したようにNMRスペクトル ω_m は

$$\omega_m = \gamma H + \frac{3A}{2\hbar} (3 \cos^2 \theta - 1)(2m - 1) \quad (38)$$

で表される。一般に ^{17}O 核の場合 $\gamma = 5.7718497$ [MHz/T]、四重極モーメント -0.256×10^{-22} [cm^{-2}]、核磁気モーメント $I=5/2$ である。Fig.11に ReO_6 八面体の模式図を示す。図中6つの酸素サイトの内 O^x 、 O^y 、 O^z と名付けた3つの酸素サイトは互いに異なる磁場を受け、残りの3サイトはReを中心として O^x 、 O^y 、 O^z と反転対称性を持つためそれらを受ける磁場は O^x 、 O^y 、 O^z と等しい。また外部磁場を(110)面に印加した場合は O^x 、 O^y が受ける磁場は一致する。よって O^x 、 O^y と O^z 核が起源となる2本のNMRスペクトルが生じ、またそれらが5本に四重極分裂すると考えられる。また $H_{ex} \parallel [001]$ において、各酸素サイトの電場勾配の主軸と磁場印加方向は O^x 、 O^y が 90° 、 O^z が 0° である為、四重極分裂幅は $\text{O}^z:\text{O}^x$ 、 $\text{O}^y=2:1$ であると考えられる。以上の考察より赤線が O^z に、青線が O^x 、 O^y に帰属するスペクトルであるとわかる。

3-1-2. 温度依存性と超微細構造

無秩序相において H_{ex} を[001]方向に印加し NMR スペクトルの温度依存性を測定した。その結果を Fig.12 に示す。なお、150 K 以下のスペクトルはセンターラインのみを表示した。

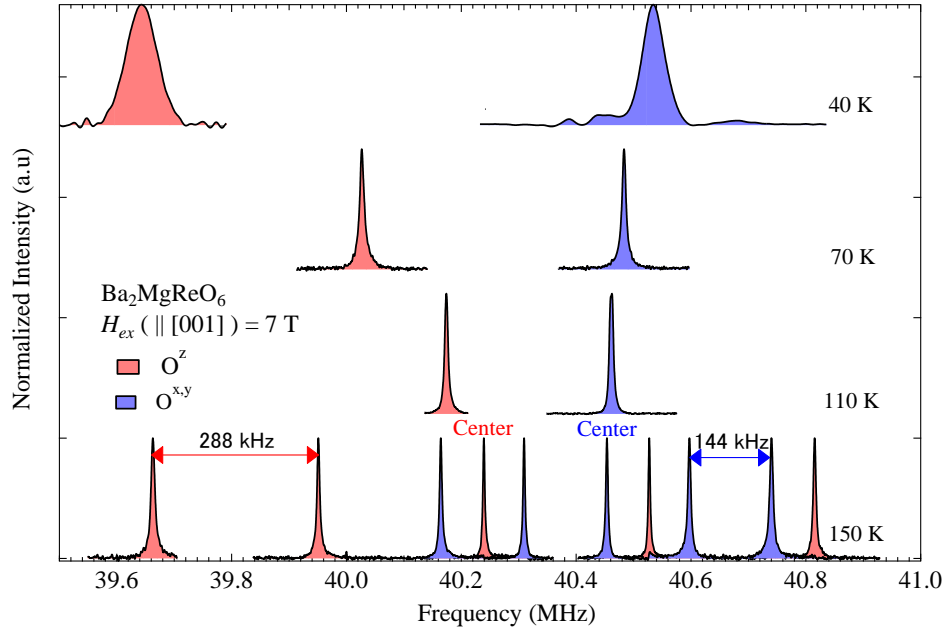


Fig.12 無秩序相における NMR スペクトルの温度依存性 ($H_{ex} \parallel [001]$)

110 K 以下はセンターラインのみを示している。

Fig.12 より、降温と共に赤で示したスペクトル(O^z)は負に、青で示したスペクトル(O^x, O^y)は正にシフトしていることが確認できる。Fig.5(a)に示した磁化率を用いて温度を内部変数として KnightShift を磁化率に対してプロットした結果($K-x$ plot)を Fig.13 に示す。

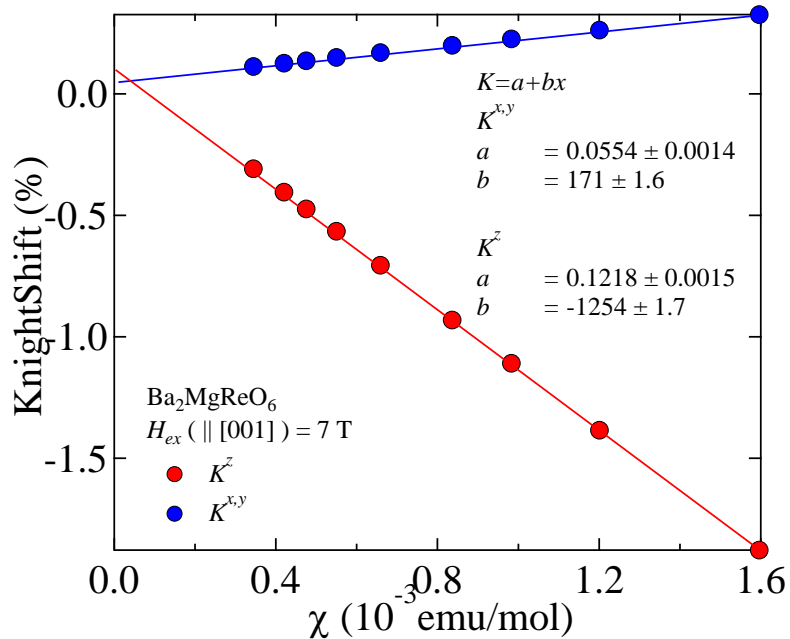


Fig.13 $K-x$ plot ($H_{ex} \parallel [001]$)

K - x plot の解析するために超微細結合テンソルについて考える。常磁性相において ^{17}O の点群対称性は $4m.m$ であり a 、 b 、 c 軸それぞれに対し 4 回回映対称性を有しているため主軸と結晶軸が一致する。そのためシフトテンソルも結晶軸の主軸 a 、 b 、 c を用いて、Fig.11 における O^z サイトの超微細結合テンソル \mathbf{A}^z は

$$\mathbf{A}^z = \begin{pmatrix} A_a & 0 & 0 \\ 0 & A_b & 0 \\ 0 & 0 & A_c \end{pmatrix} \quad (39)$$

と表すことができる。ここで A_c は各 ^{17}O サイトの主軸と平行な磁場に対する超微細結合定数 A_{\parallel} である。また $A_{a,b}$ は主軸と垂直な磁場に対する超微細結合定数 A_{\perp} であり、対称性から値は一致する。そこで A_{\parallel} 、 A_{\perp} を用いて \mathbf{A}^z を書き直すと

$$\mathbf{A}^z = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (40)$$

となる。また ^{17}O の点群対称性は $4m.m$ であるため O^x 、 O^y サイトの超微細結合テンソル \mathbf{A}^x 、 \mathbf{A}^y はそれぞれ

$$\mathbf{A}^x = \begin{pmatrix} A_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\perp} \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$\mathbf{A}^y = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\perp} \end{pmatrix} \quad (42)$$

と表される。常磁性相において内部磁場 H_{hf} とナイトシフト \mathbf{K} は第 2 章で示したように

$$H_{hf} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{H}_{ex} = \mathbf{A} \cdot \chi \mathbf{H}_{ex} \quad (43)$$

の関係が成り立つため外部磁場を $[001]$ 方向に印加した場合 $\text{O}^{x,y}$ 、 O^z サイトのナイトシフトは

$$\mathbf{K}^{x,y} \cdot \mathbf{H}_{ex} = \mathbf{A}^{x,y} \cdot \chi \mathbf{H}_{ex} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = A_{\perp} \chi H_{ex} \quad (44)$$

$$\Leftrightarrow K^{x,y} / \chi = A_{\perp}$$

$$\mathbf{K}^z \cdot \mathbf{H}_{ex} = \mathbf{A}^z \cdot \chi \mathbf{H}_{ex} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = A_{\parallel} \chi H_{ex} \quad (45)$$

$$\Leftrightarrow K^z / \chi = A_{\parallel}$$

となる。以上をもとに Fig.13 より、 $T > 36 \text{ K}$ の温度領域に対して直線でフィッティングした傾きから各超微細結合定数を求めると $A_{\parallel} = -7.00 \text{ [T}/\mu_B]$ 、 $A_{\perp} = 0.958 \text{ [T}/\mu_B]$ であった。即ち各酸素サイトの主軸に平行な方向に磁場が印加された場合、垂直な方向に印加した場合と比較すると約 7 倍の内部磁場が加わる非常に異方性の強い状態であることがわかる。

これは原子核磁気モーメントと双極子相互作用しているスピンと軌道磁気モーメントの状況を考えることで説明できる。常磁性相において外部磁場を[001]方向に印加した場合 Re の 5d 電子は Fig.14 に示す $J_z = 3/2$ の電子状態をとり、周囲の酸素の p 軌道と混成して分子軌道を形成していると考えられる。このとき軌道磁気モーメントは c 軸上の酸素サイトにのみ磁場と反平行に寄与し、その他のサイトには影響しない。次に酸素スピンの双極子磁場について考える。ab 面内の酸素には磁場に対し平行に双極子磁場が生じていることがわかる。それに対し c 軸上の酸素サイトは内部磁場が負の向きに生じていることがわかる。以上のことから A_{\parallel} が正、 A_{\perp} が負であり、また A_{\parallel} の絶対値が A_{\perp} に比べ大きかったと考えられる。

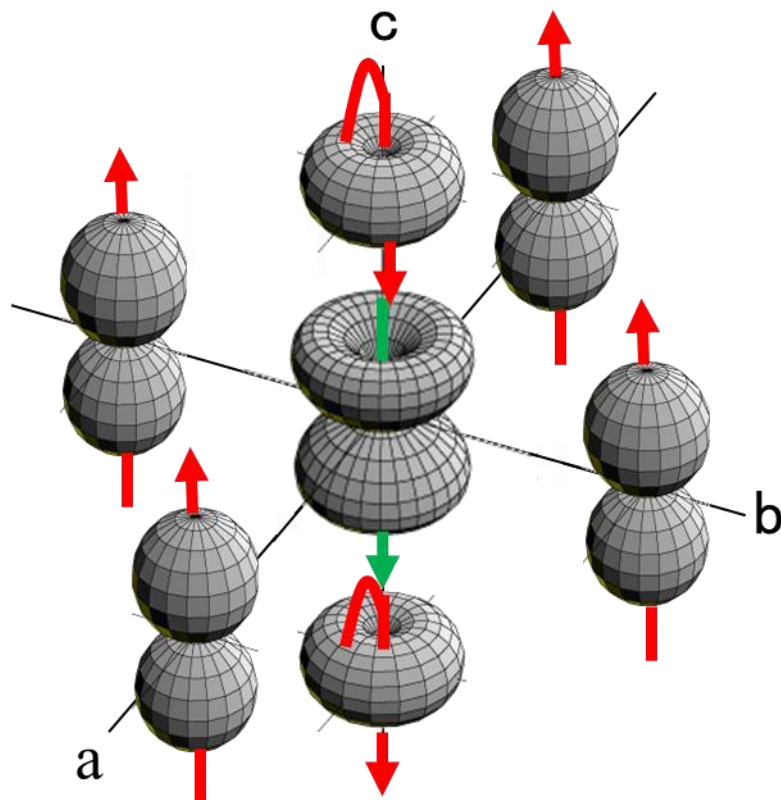


Fig.14 $j_z = 3/2$ と周囲の酸素の電子状態の模式図
 (緑矢印) 軌道磁気モーメントの方向
 (赤矢印) スピン磁気モーメントの方向

3-2. 秩序相

3-2-1. 温度依存性

外部磁場 H_{ex} を[111]方向に印加して ^{17}O -NMR測定を行った。40 K以下のNMRスペクトルの温度依存性をFig.15に、センターラインのNMR周波数の温度依存性をFig.16に示す。Fig.15において常磁性相($T > 33\text{K}$)では1本の鋭いピークをもつスペクトルが観測された。これは H_{ex} を[111]方向に印加した場合、点群対称性 $4m\bar{m}$ である各酸素サイトに生じる内部磁場は等価であり、かつ四極子相互作用による分裂が生じなくなる角度(Magic Angle)である為である。磁気秩序が生じた場合、磁化は外部磁場に追随しなくなり、各酸素サイト O^x 、 O^y 、 O^z が受ける磁場の大きさは異なり分裂が生じると考えられる。それに対し実験結果は、四極子転移温度 $T_q = 33\text{K}$ 付近からスペクトルが3本に分裂していき、磁気転移温度 $T_m = 18\text{K}$ 付近では分裂等の異常が生じず各NMR周波数が一定の値に近づく様子を示した。この結果は T_m ではなく T_q において磁気構造が形成されたことを示唆している。またNMR周波数が一定の値に近づいたのは磁化が飽和と対応していると考えられる。

同様に外部磁場を[001]、[110]方向に印加して30 K以下の温度領域で ^{17}O -NMR測定を行った結果をFig.17に示す。これらの磁場印加方向に関しても $H_{ex} \parallel [111]$ の場合と同様に、 $T_q = 33\text{K}$ 付近でスペクトルが分裂していき T_m で一定の周波数に近づく様子が確認され、 T_q で磁気構造が生じていることが示唆された。

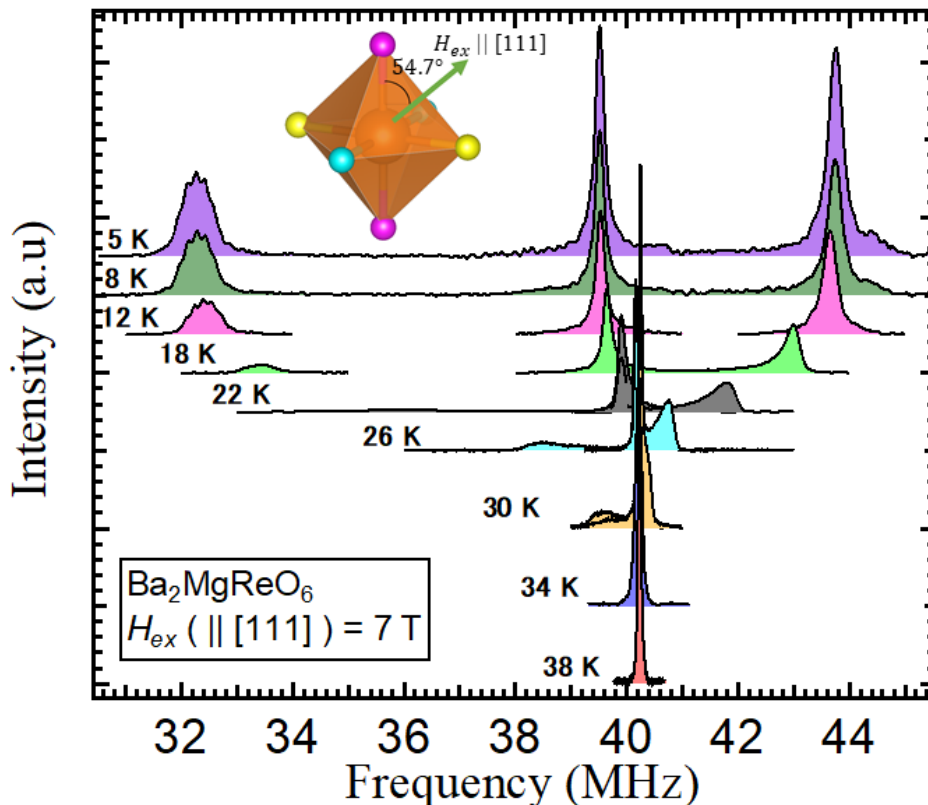


Fig.15 40 K以下におけるNMRスペクトルの温度依存性 ($H_{ex} \parallel [111]$)

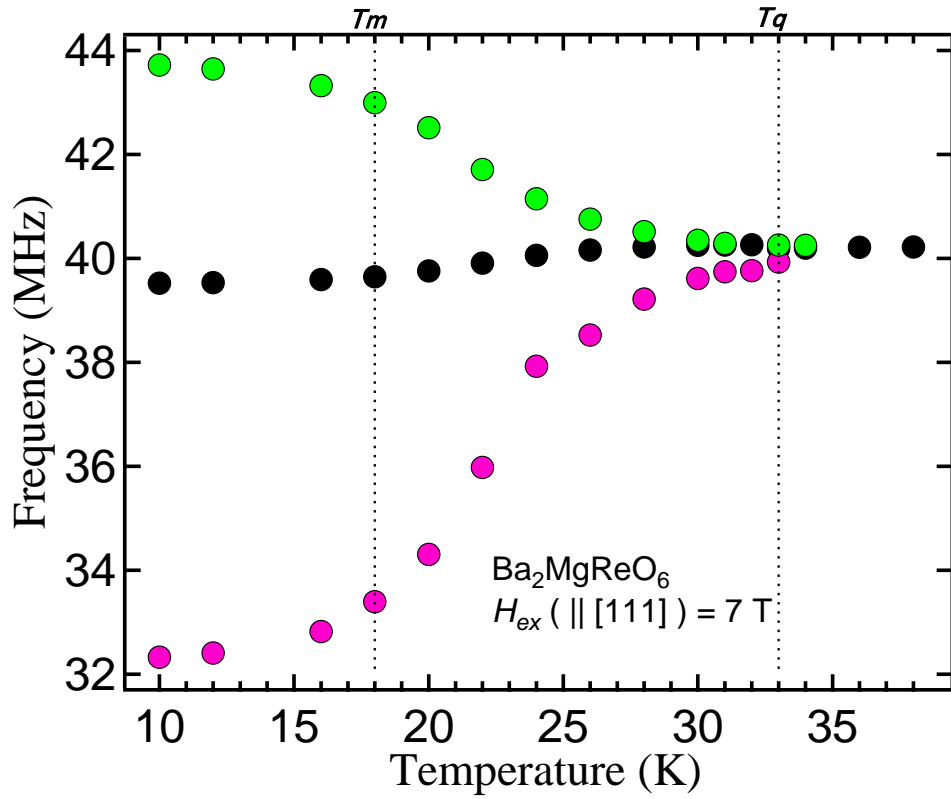


Fig.16 40 K 以下における NMR 周波数の温度依存性 ($H_{ex} \parallel [111]$)

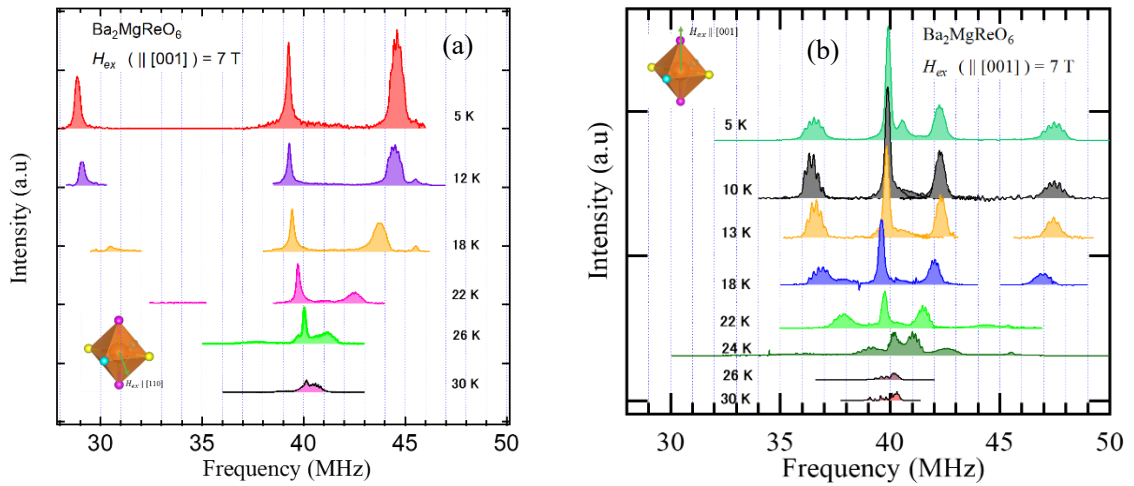


Fig.17 30 K 以下における NMR スペクトルの温度依存性

(a) $H_{ex} \parallel [001]$, (b) $H_{ex} \parallel [110]$

秩序相におけるスペクトルの帰属と秩序構造について考察する。第 1 章で示したように、この物質の磁気秩序構造は Fig.18-(a)のような CAF が提案されており、その際に副格子磁化 M の和である強磁性モーメント μ_{net} が秩序ベクトルに垂直な面内の $\langle 110 \rangle$ 方向に生じると予想されている。今、 $\mu_{net} \parallel [110]$ の場合に各酸素サイトが受ける磁場について考える。

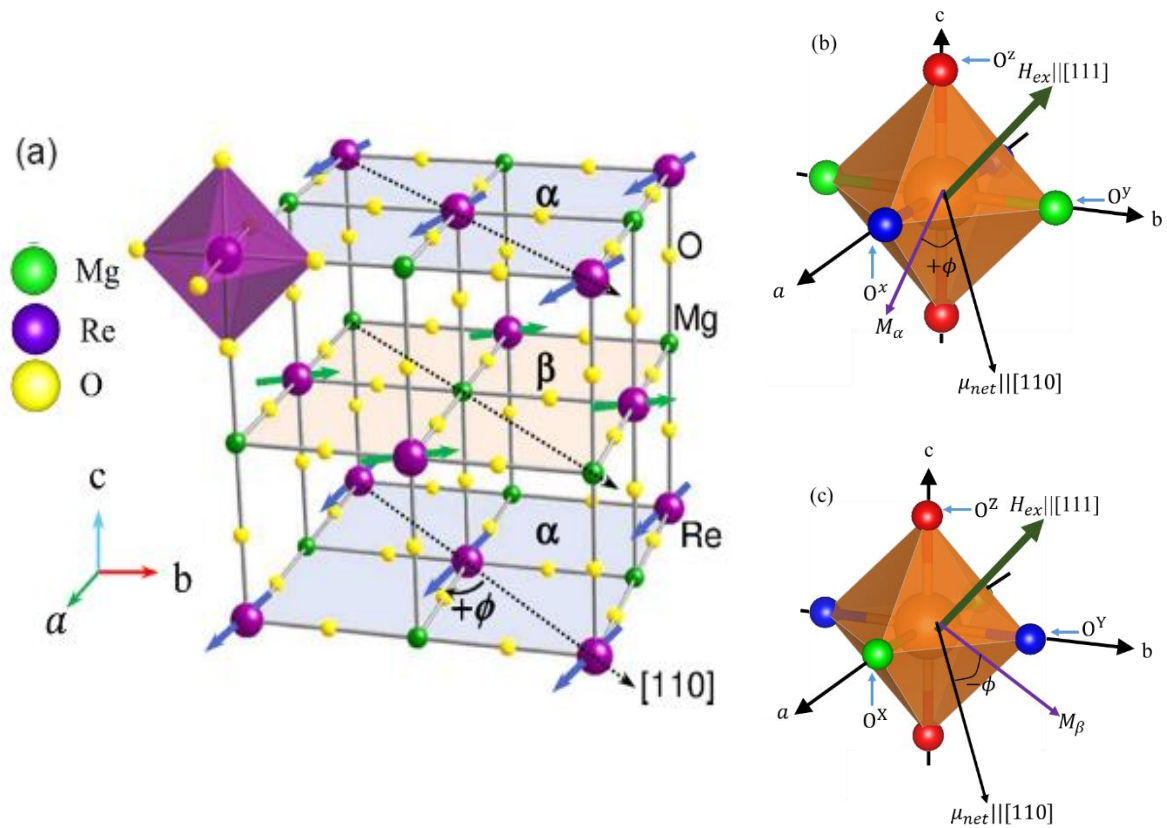


Fig.18 磁気構造

(a) 傾角反強磁性構造^[1] (b)副格子磁化 α 周囲の模式図 (c)副格子磁化 β 周囲の模式図

Fig.18-(b),(c)は副格子磁化 α 、 β から影響を受ける酸素サイトの模式図である。 O^x 、 O^y 、 O^z はそれぞれ互いに α 、 β から異なる内部磁場を受ける。ただし Z ドメイン ($Q \parallel (001)$) の場合、 α が O^x に生じさせる磁場と β が O^y に生じさせる磁場、 α が O^y に生じさせる磁場と β が O^x に生じさせる磁場、 α と β が O^z に生じさせる磁場は一致する。そのため内部磁場の違いから Z ドメインのときは 3 本、それ以外の場合は 6 本の NMR スペクトルが生じることになる(付録参照)。 $H=7$ T を $(1\bar{1}0)$ 面の様々な方向に印加すると、ゼーマン利得の観点から各磁場印加方向において選択される構造・磁気ドメインは θ に依存して以下のように選択される。

- ◆ $-35.3^\circ \leq \theta \leq 0^\circ$: (X ドメイン, $\mu_{net} \parallel [011]$), (Y ドメイン, $\mu_{net} \parallel [101]$)
- ◆ $0^\circ \leq \theta \leq 54.7^\circ$: (X ドメイン, $\mu_{net} \parallel [011]$), (Y ドメイン, $\mu_{net} \parallel [101]$)
- ◆ $54.7^\circ \leq \theta \leq 125.3^\circ$: (Z ドメイン, $\mu_{net} \parallel [110]$)
- ◆ $125.3^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$: (X ドメイン, $\mu_{net} \parallel [011]$), (Y ドメイン, $\mu_{net} \parallel [101]$)

以上の考察から $H_{ex} \parallel [111]$ の場合、秩序相で 3 本のスペクトルが生じたことが説明できる。次に実際に $H_{ex} \parallel [111]$ における 3 本の NMR 周波数を計算した。その結果を Fig.19 に示す。

ここで副格子磁化が、それらの和である強磁性モーメント μ_{net} となす角度(canting angle)を ϕ とし、また μ_{net} の大きさは磁化測定(Fig.4)により得られた飽和磁化から求め、常磁性相と同じ超微細結合テンソルを用いて計算した。

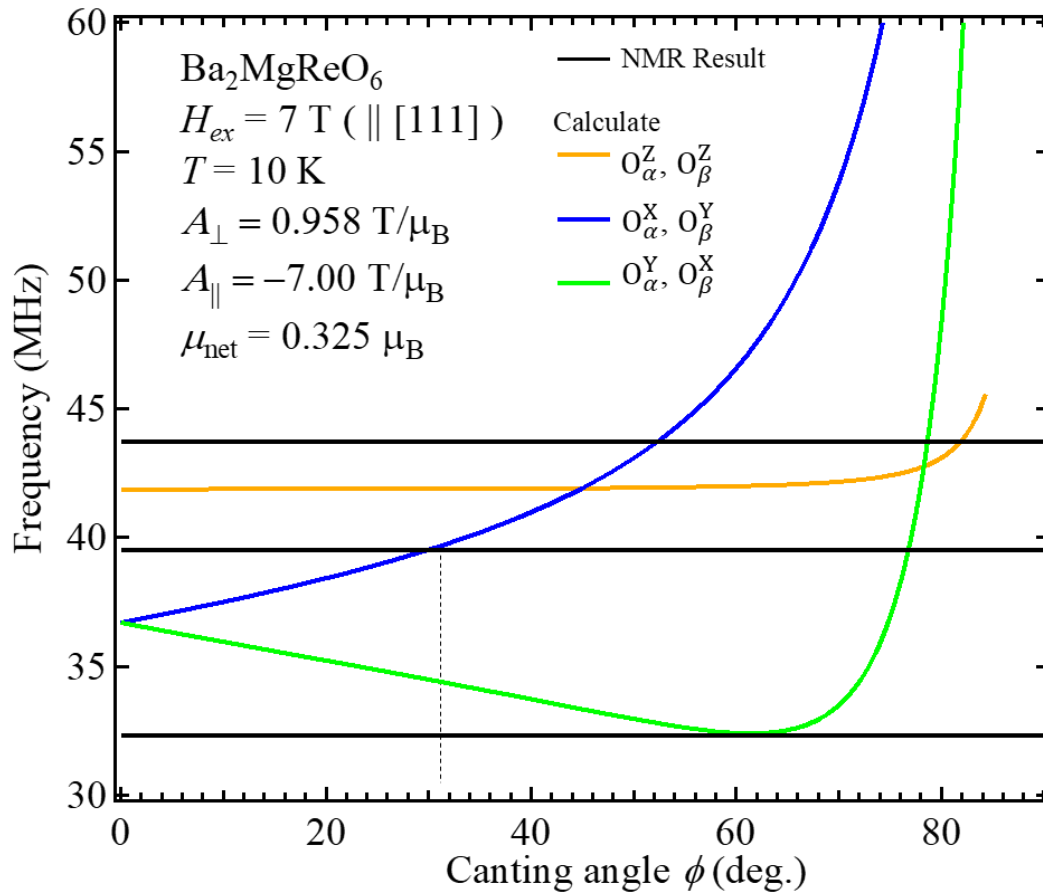


Fig.19 NMR 周波数の canting angle 依存性
(黒線) 実験結果

Fig.19 から実験結果と完全に一致するような ϕ は存在しないことがわかる。四極子秩序が生じた場合、Re イオンの電子状態の変化に伴って超微細結合テンソルも変化する為、この不一致は常磁性相の超微細結合テンソルを用いたことが原因であると考えられ、四極子秩序を支持する結果である。

3-2-2.角度依存性

磁気秩序相である 10 K で磁場 $H=7$ T を (110) 面の様々な方向に印加して ^{17}O -NMR スペクトルを測定した。Fig.20 にスペクトルの角度依存性を、Fig.21 に NMR 周波数の角度依存性を示す。ここで角度 θ は磁場印加方向と c 軸の成す角を指す。図中実線は $\phi = 30^\circ$ とし、超微細結合テンソルに常磁性相の値を用いて NMR 周波数を計算した結果である。ゼーマン利得の観点からネット磁化の方向が切り替わる角度における分裂の様子等定性的な振る舞いは実験結果と一致しており、定量的には一致しないことがわかった。これは前項で述べたように四極子転移によって構造が変化したことにより、超微細結合定数が変化した為であると考えられる。なお今回の共振回路の最低周波数は 28 MHz 付近であったため、 $f - \gamma H_{ex} = -12$ MHz 付近までの測定までしか行えなかった。 $\theta = 0^\circ$ ($H_{ex} \parallel [001]$) 近傍でスペクトルの本数が 5 本であったのは測定可能周波数より低周波にスペクトルが存在したためであると考えられる。今後 $\theta = 0^\circ$ 近傍の低周波スペクトルを観測することで、四極子転移後の超微細結合定数と共に、傾角反強磁性の副格子磁化がネット磁化 μ_{net} となす角度 ϕ の決定が期待される。これらの磁気秩序相における NMR 測定の角度依存性実験結果は、先行研究によって提案された T_q に伴う構造ドメインの出現と傾角反強磁性の実現を支持しており、 T_q が四極子転移であることを支持する結果と言える。

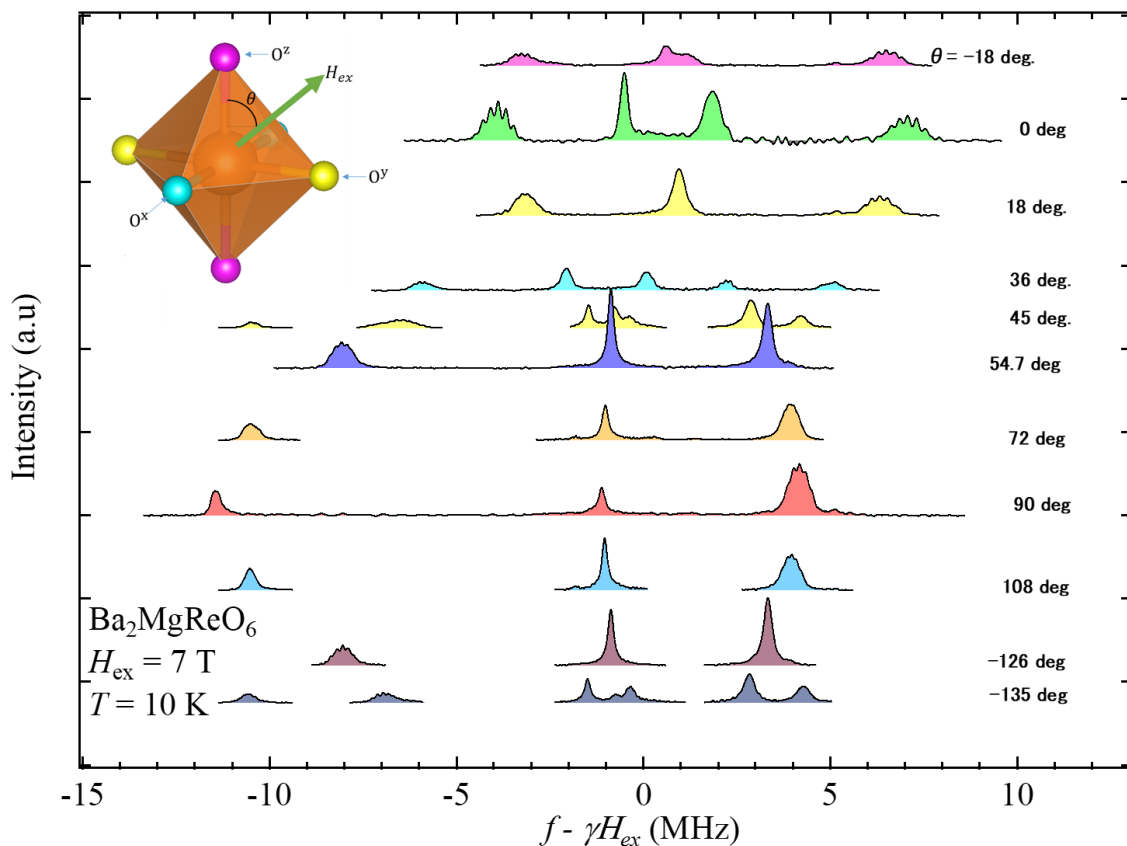


Fig.20 NMR スペクトルの角度依存性

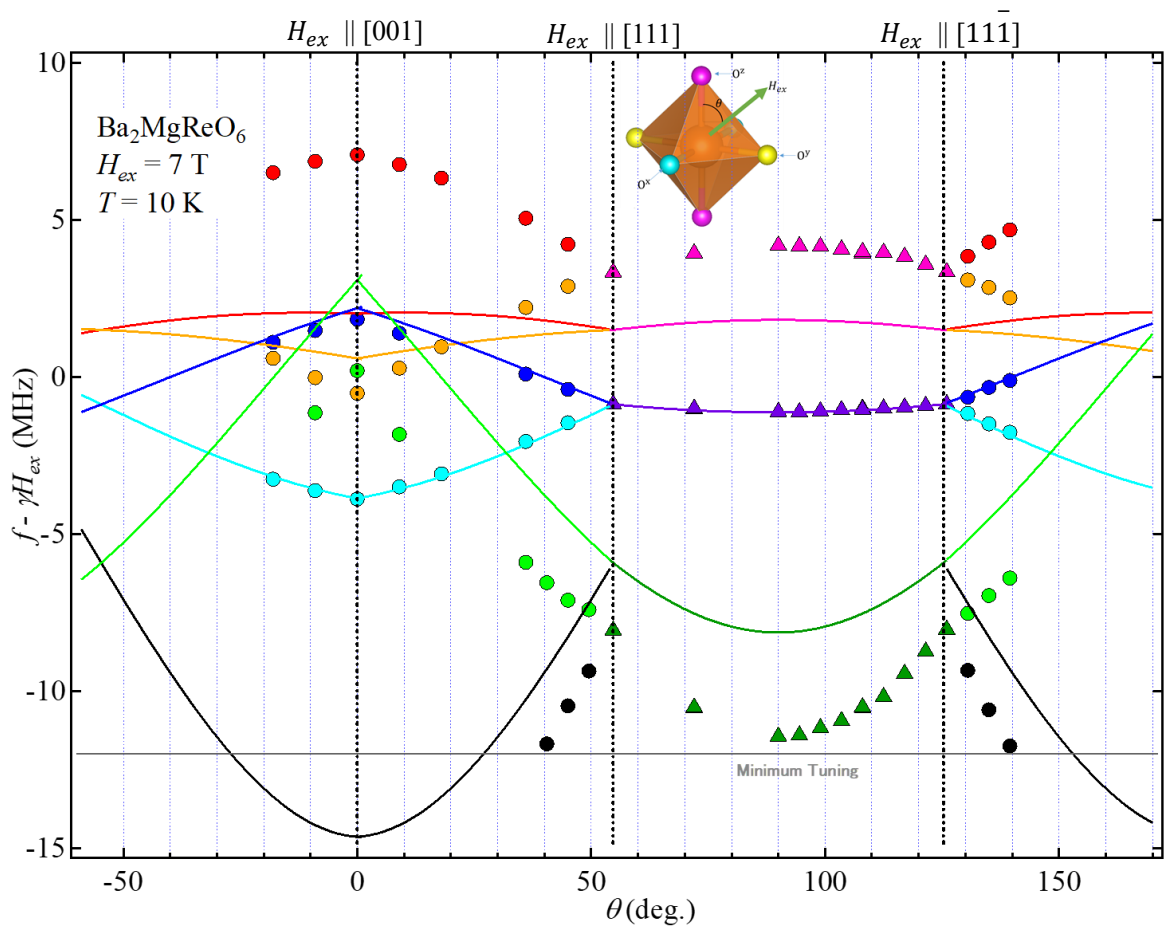


Fig.21 NMR 周波数の角度依存性

(点) 実験結果。(実線) 常磁性相における超微細結合テンソルを用いて $\phi = 30^\circ$ とした場合の計算結果

3-2-3. 磁場依存性

26 K で外部磁場 H_{ex} を[001]方向に 7 T、9 T、11 T 印加し NMR 測定を行った。また 5 K で同じ方向に磁場 H_{ex} を 7 T、11 T 印加して NMR 測定を行った。それらの結果を Fig.22 に示す。

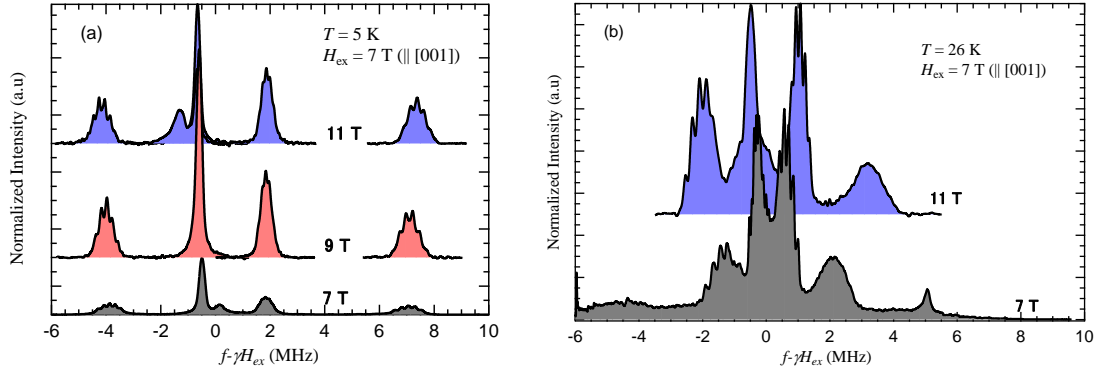


Fig.22 NMR スペクトルの磁場依存性

(a) T=5 K、(b) T=26 K

Fig.22 よりスペクトルの本数は磁場に依存せず一定であることが確認された。また磁気秩序相である 5 K では各スペクトルが磁場に依存せずほぼ一定であるが、 $T_q \leq T \leq T_m$ である 26 K ではスペクトルがシフトしていることが確認された。

次に Fig.22 の結果から得たピーク周波数の磁場依存性を Fig.23 に示す。

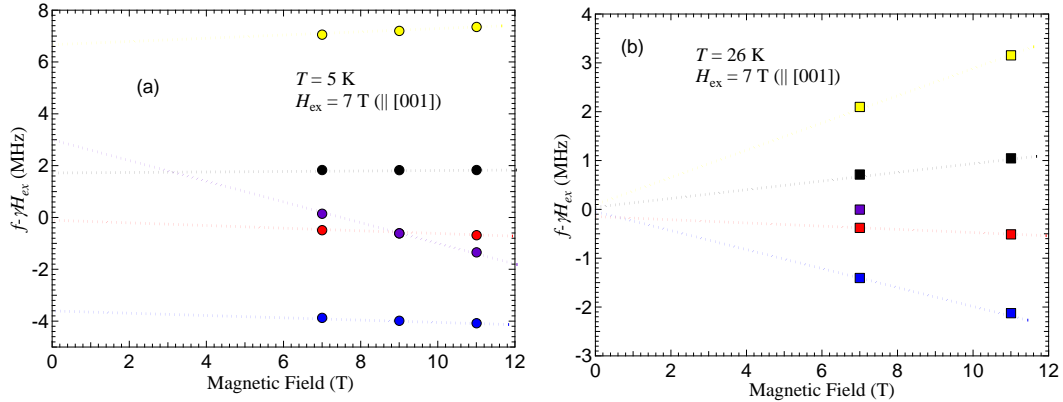


Fig.23 NMR 周波数の磁場依存性

(a) T=5 K、(b) T=26 K

Fig.23 の外挿した直線から、26 K では零磁場において全てのスペクトルの NMR 周波数が 0 に漸近するが、5 K では 0 にならないと考えられる。この結果は 5 K において自発磁化が存在し、26 K では存在しないことを意味し、また $T_q \leq T \leq T_m$ における磁気秩序構造が外部磁場によって誘起されたものであることを示している。

第4章 結論

- 電気四極子秩序と磁気秩序を起こすとされるダブルペロブスカイト構造物質 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の単結晶試料を用いて ^{17}O -NMR 測定を行った。
- 四極子転移温度 $T_q (= 33 \text{ K})$ においてスペクトルの分裂が確認された。 $T_m (= 18 \text{ K})$ では異常が見られないため、磁場を印加した場合 T_q から反強磁性構造が形成されることが分かった。
- 磁気秩序相で外部磁場 Hex を (110) 面に印加すると構造・磁気ドメインが特定の方向 ($\text{Hex} \parallel [111], \text{Hex} \parallel [001], \text{Hex} \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$) で切り替わり、さらに傾角反強磁性が現れることが明らかとなった。これらの結果は T_q において四極子秩序が起こるとする先行実験の提案を支持するものである。
- 今後の展望として、今回の測定条件で観測出来なかった $\text{Hex} \parallel [001]$ 近傍の低周波スペクトルを観測することで、傾角反強磁性の副格子磁化のネット磁化 μ_{net} とす角度 ϕ と、四極子転移後の超微細結合定数の決定が期待される。

付録

秩序相において外部磁場 H_{ex} を(110)面内の様々な方向に印加した場合、各酸素サイトに生じる内部磁場を計算する。ここで副格子磁化 M は磁場印加方向に依らず一定であるとし、またその大きさ M は $H_{ex} \parallel [111]$ での磁化測定により得られた飽和磁化 M_s ($0.265 \mu_B$) を用いて

$$M_s = M \cos \phi \sin 54.7^\circ \quad (46)$$

$$\therefore M = \frac{M_s}{\cos \phi \sin 54.7^\circ} \quad (47)$$

とした。外部磁場 H_{ex} が $[001]$ となす角度を、 $[001]$ から $[111]$ に向かう方向を正として θ とおき

$$\mathbf{H}_{ex} = H_{ex} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (48)$$

とした。以降、各ドメインにわけて考える。

- Zドメイン $\mu_{net} \parallel [110] \left\{ 54.7^\circ (H_{ex} \parallel [111]) \leq \theta \leq 126^\circ (H_{ex} \parallel [11\bar{1}]) \right\}$

Zドメインにおける O^x 、 O^y 、 O^z サイトの超微細結合テンソルをそれぞれ

$$\mathbf{A}^{Zx} = \begin{pmatrix} A_{a\parallel}^{Zx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{b\perp}^{Zx} & 0 \\ 0 & 0 & A_{c\perp}^{Zx} \end{pmatrix} \quad (49)$$

$$\mathbf{A}^{Zy} = \begin{pmatrix} A_{a\perp}^{Zy} & 0 & 0 \\ 0 & A_{b\parallel}^{Zy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{c\perp}^{Zy} \end{pmatrix} \quad (50)$$

$$\mathbf{A}^{Zz} = \begin{pmatrix} A_{a\perp}^{Zz} & 0 & 0 \\ 0 & A_{b\perp}^{Zz} & 0 \\ 0 & 0 & A_{c\parallel}^{Zz} \end{pmatrix} \quad (51)$$

とする。各副格子磁場 M^\pm を Fig.24 のように

$$\mathbf{M}^\pm = \frac{M}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \phi \mp \sin \phi \\ \cos \phi \pm \sin \phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (52)$$

$$\mathbf{M}^\pm = C \begin{pmatrix} 1 \mp \tan \phi \\ 1 \pm \tan \phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (53)$$

$$\left(C \equiv \frac{M_s}{\sqrt{2} \sin 54.7^\circ} \right)$$

とする。

今 ab 面の正方対称性より

$$A_{a\parallel}^{Zx} = A_{b\parallel}^{Zy} \quad (54)$$

$$A_{c\perp}^{Zx} = A_{c\perp}^{Zy} \quad (55)$$

$$A_{b\perp}^{Zx} = A_{a\perp}^{Zy} \quad (56)$$

$$A_{a\perp}^{Zz} = A_{b\perp}^{Zz} \quad (57)$$

である。

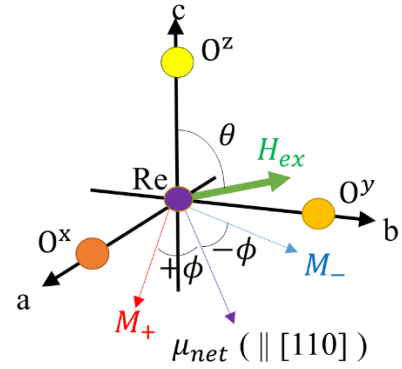


Fig.24 Z ドメイン $\mu_{net} \parallel [110]$ 模式図

このとき各サイトに生じる超微細磁場 H_{hf} は

$$\mathbf{H}_{hf}^{Zx\pm} = C \begin{pmatrix} A_{a\parallel}^{Zx}(1 \mp \tan \phi) \\ A_{b\perp}^{Zx}(1 \pm \tan \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (58)$$

$$\mathbf{H}_{hf}^{Zy\pm} = C \begin{pmatrix} A_{b\perp}^{Zx}(1 \mp \tan \phi) \\ A_{a\parallel}^{Zx}(1 \pm \tan \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (59)$$

$$\mathbf{H}_{hf}^{Zz\pm} = C \begin{pmatrix} A_{a\perp}^{Zz}(1 \mp \tan \phi) \\ A_{a\perp}^{Zz}(1 \pm \tan \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (60)$$

よって外部磁場とのベクトル和の大きさはそれぞれ

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Zx\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{a\parallel}^{Zx}(1 \mp \tan \phi) \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{b\perp}^{Zx}(1 \pm \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta \end{vmatrix} \quad (61)$$

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Zy\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{b\perp}^{Zx}(1 \mp \tan \phi) \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{a\parallel}^{Zx}(1 \pm \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta \end{vmatrix} \quad (62)$$

$$= |\mathbf{H}_{tot}^{Zx\mp}|$$

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Zz\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{a\perp}^{Zc}(1 \mp \tan \phi) \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{a\perp}^{Zc}(1 \pm \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta \end{vmatrix} \quad (63)$$

となる。

- X ドメイン $\mu_{net} \parallel [011]$ $\{0^\circ (\mathbf{H}_{ex} \parallel [001]) \leq \theta \leq 54.7^\circ (\mathbf{H}_{ex} \parallel [111])\}$
X ドメインにおける O^x 、 O^y 、 O^z サイトの超微細結合テンソルを

$$\mathbf{A}^{Xx} = \begin{pmatrix} A_{a\parallel}^{Xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{b\perp}^{Xx} & 0 \\ 0 & 0 & A_{c\perp}^{Xx} \end{pmatrix} \quad (64)$$

$$\mathbf{A}^{Xy} = \begin{pmatrix} A_{a\perp}^{Xy} & 0 & 0 \\ 0 & A_{b\parallel}^{Xy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{c\perp}^{Xy} \end{pmatrix} \quad (65)$$

$$\mathbf{A}^{Xz} = \begin{pmatrix} A_{a\perp}^{Xz} & 0 & 0 \\ 0 & A_{b\perp}^{Xz} & 0 \\ 0 & 0 & A_{c\parallel}^{Xz} \end{pmatrix} \quad (66)$$

各副格子磁場 \mathbf{M}^\pm を Fig.25

$$\mathbf{M}^\pm = \frac{M}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \phi \mp \sin \phi \\ \cos \phi \pm \sin \phi \end{pmatrix} \quad (67)$$

$$\mathbf{M}^\pm = C \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \mp \tan \phi \\ 1 \pm \tan \phi \end{pmatrix} \quad (68)$$

$$\left(C \equiv \frac{M_s}{\sqrt{2} \sin 54.7^\circ} \right)$$

とする。

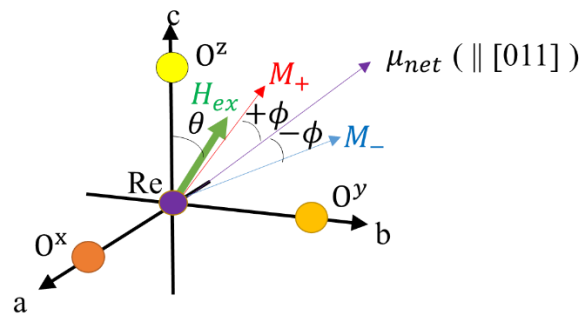


Fig.25 X ドメイン $\mu_{net} \parallel [011]$ 模式図

今 bc 面の正方対称性より

$$A_{b\parallel}^{Xy} = A_{c\parallel}^{Xz} \quad (69)$$

$$A_{c\perp}^{Xy} = A_{b\perp}^{Xz} \quad (70)$$

$$A_{a\perp}^{Xy} = A_{a\perp}^{Xz} \quad (71)$$

$$A_{b\perp}^{Xx} = A_{c\perp}^{Xx} \quad (72)$$

である。このとき各サイトに生じる超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} は

$$\mathbf{H}_{hf}^{Xx\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{b\perp}^{Xx}(1 \mp \tan \phi) \\ A_{b\perp}^{Xx}(1 \pm \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (73)$$

$$\mathbf{H}_{hf}^{Xy\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{b\parallel}^{Xy}(1 \mp \tan \phi) \\ A_{c\perp}^{Xy}(1 \pm \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (74)$$

$$\mathbf{H}_{hf}^{Xz\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{c\perp}^{Xy}(1 \mp \tan \phi) \\ A_{b\parallel}^{Xy}(1 \pm \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (75)$$

よって外部磁場とのベクトル和の大きさはそれぞれ

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xx\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{b\perp}^{Xx}(1 \mp \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{b\perp}^{Xx}(1 \pm \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (76)$$

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xy\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{b\parallel}^{Xy}(1 \mp \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{c\perp}^{Xy}(1 \pm \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (77)$$

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xz\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{c\perp}^{Xy}(1 \mp \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{b\parallel}^{Xy}(1 \pm \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (78)$$

となる。

- X ドメイン $M_{net} \parallel [01\bar{1}]$ @ 125.3° ($H_{ex} \parallel [11\bar{1}]$) $\leq \theta \leq 180^\circ$ ($H_{ex} \parallel [00\bar{1}]$)

X ドメインにおける O^x 、 O^y 、 O^z サイトの超微細結合テンソルを式(64)~(66)とし、各副格子磁場 M^\pm を Fig.26

$$M^\pm = \frac{M}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \phi \mp \sin \phi \\ -\cos \phi \mp \sin \phi \end{pmatrix} \quad (79)$$

$$M^\pm = C \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \mp \tan \phi \\ -1 \mp \tan \phi \end{pmatrix} \quad (80)$$

$$\left(C \equiv \frac{M_s}{\sqrt{2} \sin 54.7^\circ} \right)$$

とする。

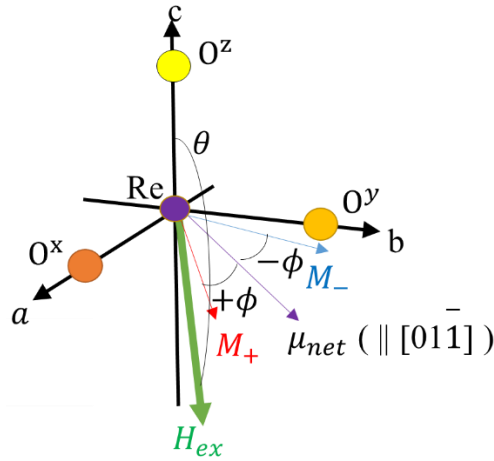


Fig.26 X ドメイン $\mu_{net} \parallel [01\bar{1}]$ 模式図

今 bc 面の正方対称性より式(69)~(72)が成り立つ。このとき各サイトに生じる超微細磁場 H_{hf} は

$$H_{hf}^{Xx\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{b\perp}^{Xx} (1 \mp \tan \phi) \\ A_{b\perp}^{Xx} (-1 \mp \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (81)$$

$$H_{hf}^{Xy\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{b\parallel}^{Xy} (1 \mp \tan \phi) \\ A_{c\perp}^{Xy} (-1 \mp \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (82)$$

$$H_{hf}^{Xz\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{c\perp}^{Xy} (1 \mp \tan \phi) \\ A_{b\parallel}^{Xy} (-1 \mp \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (83)$$

である。

よって外部磁場とのベクトル和の大きさはそれぞれ

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xx\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{b\perp}^{Xx} (1 \mp \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{b\perp}^{Xx} (-1 \mp \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (84)$$

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xy\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{b\parallel}^{Xy} (1 \mp \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{c\perp}^{Xy} (-1 \mp \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (85)$$

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xz\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{c\perp}^{Xy} (1 \mp \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{b\parallel}^{Xy} (-1 \mp \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (86)$$

となる。

- X ドメイン $\mu_{net} \parallel [0\bar{1}1]$ @ -54.7° ($H_{ex} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]$) $\leq \theta \leq 0^\circ$ ($H_{ex} \parallel [001]$)

X ドメインにおける O^x 、 O^y 、 O^z サイトの超微細結合テンソルを式(64)~(66)とし、各副格子磁場 M^\pm を Fig.27 のように

$$\mathbf{M}^\pm = \frac{M}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\cos \phi \pm \sin \phi \\ \cos \phi \pm \sin \phi \end{pmatrix} \quad (87)$$

$$\mathbf{M}^\pm = C \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \pm \tan \phi \\ 1 \pm \tan \phi \end{pmatrix} \quad (88)$$

$$\left(C \equiv \frac{M_s}{\sqrt{2} \sin 54.7^\circ} \right)$$

とする。

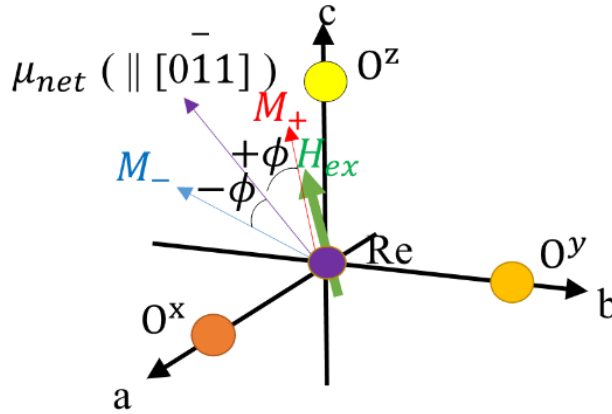


Fig.27 X ドメイン $\mu_{net} \parallel [0\bar{1}1]$

今 bc 面の正方対称性より式(69)~(72)が成り立つ。このとき各サイトに生じる超微細磁場 H_{hf} は

$$\mathbf{H}_{hf}^{Xx^\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{b\perp}^{Xx}(-1 \pm \tan \phi) \\ A_{b\perp}^{Xx}(1 \pm \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (89)$$

$$\mathbf{H}_{hf}^{Xy^\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{b\parallel}^{Xy}(-1 \pm \tan \phi) \\ A_{c\perp}^{Xy}(1 \pm \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (90)$$

$$\mathbf{H}_{hf}^{Xz^\pm} = C \begin{pmatrix} 0 \\ A_{c\perp}^{Xy}(-1 \pm \tan \phi) \\ A_{b\parallel}^{Xy}(1 \pm \tan \phi) \end{pmatrix} \quad (91)$$

よって外部磁場とのベクトル和の大きさはそれぞれ

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xx\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{b\perp}^{Xx}(-1 \pm \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{b\perp}^{Xx}(1 \pm \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (92)$$

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xy\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{b\parallel}^{Xy}(-1 \pm \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{c\perp}^{Xy}(1 \pm \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (93)$$

$$|\mathbf{H}_{tot}^{Xz\pm}| = \begin{vmatrix} \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta \\ \frac{H_{ex}}{\sqrt{2}} \sin \theta + CA_{c\perp}^{Xy}(-1 \pm \tan \phi) \\ H_{ex} \cos \theta + CA_{b\parallel}^{Xy}(1 \pm \tan \phi) \end{vmatrix} \quad (94)$$

となる。

参考文献

- [1]. D.Hirai, Z.Hirai J.Phys.Soc.Jpn.88,064712 (2019)
- [2]. H. Ishizuka and L. Balents, Phys. Rev. B 90, 184422 (2014).
- [3]. G. Chen, R. Pereira, and L. Balents, Phys. Rev. B 82, 174440 (2010).
- [4]. L.Lu, M. Song, *et al.* Nat. Commun. 8, 14407 (2017).
- [5]. W. Liu, R. Cong, *et al.* Phys. Rev. B 97, 224103 (2018).
- [6]. 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).
- [7]. 義賀.益田(翻訳) P.Slichter, Charles(著), 「磁気共鳴の原理」 Springer (1998)
- [8]. 朝山邦輔, 「遍歴電子系の核磁気共鳴-金属電子と超伝導」 裳華房 (2002)
- [9]. 松浦弘泰, 三宅和正, 固体物理 51, 39 (2016)
- [10]. H.イバツハ(著),石井 力(訳) “固体物理学-21世紀物質化学の基礎-”, 丸善 (2012)

謝辞

本研究を行うに際し、多くの方に御協力いただきました。

指導教官である瀧川先生は物理学的な面や、研究テーマの変更等の実験に関する的確な指導をして頂くことができ、実験を円滑に進めることができました。ありがとうございました。

直接的な実験指導をしてくださった研究員の武田さんからは研究に関する多大な補助のみならず、生活面でも様々な御意見を頂くことができました。非常に感謝しております。

秘書の川井さんは、疲労が溜まっている時に声を掛けて頂き、美味しいコーヒーを淹れて下さる等の御気遣いが嬉しかったです。ありがとうございました。

同期の磯前君、米良君、夏君はNMRのゼミや授業に関して協力して頂くことができ、研究生活を楽しく過ごすことができました。

最後に入学から非常に多岐にわたる面の支持をして頂いた家族の皆様は心より感謝を致します。

2年間自分を支えて下さり、皆様本当にありがとうございました。