東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 26 年度

修士論文

$PrTi_2Al_{20}$ における 4 極子秩序とダイナミクスの NMR による研究

２０１５年１月２７日提出
指導教員：瀧川　仁　教授

47-136022：谷口　貴紀

目次

1章　序論 - 4 -

1.1 研究背景 - 4 -

1.2 *f* 電子系と多極子モーメント - 6 -

1.2.1 *f* 電子系の基底多重項 - 6 -

1.2.2 多極子の定義 - 8 -

1.2.3 四極子秩序相 - 9 -

1.3 $PrTi_2Al_{20}$ の先行研究 - 10 -

1.3.1 磁化率と比熱の測定 - 10 -

1.3.2 超音波測定 - 12 -

1.3.3 中性子散乱 - 14 -

1.3.4 電気抵抗の高圧測定 - 15 -

1.3.5 NMR - 17 -

1.4 研究目的 - 19 -

第2章　NMR - 20 -

2.1 核磁気共鳴の原理 - 20 -

2.1.1 共鳴条件 - 20 -

2.1.2 Free Induction Decay - 21 -

2.1.3 スピン・エコー法 - 22 -

2.2 超微細相互作用と電気四重極相互作用 - 23 -

2.2.1 超微細相互作用 - 23 -

2.2.2 電気四重極相互作用 - 25 -

2.3　スピン-格子緩和時間 - 27 -

2.3.1 緩和率の一般的表示 - 27 -

2.3.2 緩和曲線 - 29 -

2.4 実験装置 - 33 -

3 章 結果と考察 - 34 -
3.1 磁化率 - 34 -
3.2 NMR スペクトル(無秩序相) - 37 -
3.2.1 $PrTi_2Al_{20}$ の結晶構造 - 37 -
3.2.2 Al(1)の対称性 - 38 -
3.2.3 Al(2)の対称性 - 39 -
3.2.4 Al(3)の対称性 - 40 -
3.2.5 全体のスペクトル - 41 -
3.2.5 Al(2)のサイト決定 - 43 -
3.2.5 Al(3)のサイト決定 - 47 -
3.3 Knight シフト - 51 -
3.4 NMR スペクトル(四極子転移前後) - 54 -
3.4.1 *B* // <111>における 3c サイトの測定結果 - 54 -
3.4.2 *B* // <111>における 3a サイトと 3b サイトの測定結果 - 60 -
3.4.3 *B* // <100>における 3αサイトと 3βサイトの測定結果 - 61 -
3.5 核磁気緩和率 - 63 -
3.5.1 四極子揺らぎの相関関数 - 65 -
3.5.2 八極子揺らぎの相関関数 - 67 -
第 4 章 結論 - 69 -
付録 A 結晶軸を軸とした 3a サイトの超微細結合テンソル - 70 -
付録 B 結晶軸を軸とした 3b サイトの超微細結合テンソル - 72 -
付録 C 結晶軸を軸とした 3c サイトの超微細結合テンソル - 73 -
参考文献 - 74 -
謝辞 - 76 -

１章　序論

1.1 研究背景

1930 年代に、Au などの正常金属に Fe などの磁性不純物を 0.1%程度だけ加えると、電気抵抗がある温度で極小値を示すことが発見された[1]。これは、自由電子ガス模型では説明ができない現象である。発見以来およそ 30 年後の 1964 年に近藤がこの現象の説明に成功した[2]。近藤が提唱したのは、局在スピンが周囲の伝導電子と一重項を形成する多体効果であり、今日ではこの現象は近藤効果と呼ばれている。局在スピンが周期的に並んでいる場合、近藤効果によって局在スピンは伝導電子と混成することで遍歴性を獲得し、自由電子に比べて有効質量の大きな Fermi 液体となる場合と RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida)相互作用によって磁気秩序をする場合がある。近藤効果も RKKY 相互作用も、起源は伝導電子と局在スピンの交換相互作用(*c-f* 交換相互作用)であるが、前者は局在スピンを遮蔽するのに対して、後者は局在スピンを秩序化する効果を持つ。拮抗する 2 つの相互作用のエネルギースケールが一致する点にスピンの自由度に由来した量子臨界点(QCP)が存在することが期待される。

f 電子化合物を対象とした QCP 近傍の物理は精力的に研究されている。*f* 電子は *d* 電子に比べて少しの磁場や圧力で相転移をコントロールできる傾向にある。そのため、エネルギースケールが小さな *f* 電子は QCP 近傍を探るのに都合が良い。QCP 近傍を研究する理由の一つに、QCP 近傍では量子揺らぎが発達しており、QCP を覆い隠すように重い電子超伝導相が現れることが挙げられる。最初に発見された重い電子超伝導体は、1979 年に Stegligh が発見した $CeCu_2Si_2$ である[3] 。当時は、Bardeen、Cooper、Schrifer が提唱した BCS 理論で観測される全ての超伝導現象が説明できるとされていた。BCS 理論は、フォノンを媒介とする電子間引力により等方的な *s* 波の電子対が形成されるとしている。しかし、$CeCu_2Si_2$ は *s* 波の電子対ではなく、異方的な電子対を形成する実験結果が報告され、この物質はスピン揺らぎを引力機構に持つことが提唱された[4] 。その後、他の Ce 系や U 系の重い電子超伝導体が報告され、いずれもスピン揺らぎの枠組みで、超伝導の起源は説明されている[5] [6]。最近、このようなスピン揺らぎの枠組みに当てはまらない、新しい QCP の存在を示唆する物質が報告され、注目を集めている。例えば、2008 年に Yb 系の重い電子超伝導体では初となる β-$YbAlB_4$ が報告された。この物質は Yb の臨界価数の自由度に由来する QCP の存在が、超伝導の起源であるとされている[7]。

1987 年に Cox は電気四極子モーメントの自由度に由来する四極子近藤効果を提唱した[8]。また、1983 年に Ohkawa は CeB_6 の四極子秩序相の起源は、伝導電子を媒介とした四極子モーメント間の相互作用であることを提案した[9]。この 2 つの効果が拮抗しているならば、四極子の自由度に由来した新しい QCP が存在する可能性がある。先のスピン揺らぎの枠組みに当てはめると、この QCP 近傍には四極子揺らぎを起源とする新しい超伝導相が出現す

ることが期待される。

この研究をする上で重要なことは、四極子の自由度を持ち、かつ非磁性の f 電子化合物を研究対象とすることである。この条件に適しているのは、$4f$ 電子を 2 個持っている Pr 化合物である。$4f^2$ 系は非クラマース系であり、四極子の自由度のみが残る場合があるためである。加えて、$4f^2$ 系が立方対称の結晶場を持つ場合、結晶場により分裂したエネルギー準位の固有状態の一つに非磁性二重項のΓ_3がある。本論文の対象である $PrTi_2Al_{20}$ は結晶場基底状態がΓ_3でかつ四極子秩序相を持ち、さらに超伝導相も持つことから、四極子の自由度に由来する QCP 探索を行うのに適した物質である[10-14]。

1.2 *f* 電子系と多極子モーメント

1.2.1 *f* 電子系の基底多重項

原子核の作るポテンシャル$U(\vec{r})$中を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。

$$H = \frac{1}{2m}\sum_i |\vec{p_i}|^2 + \sum_i U(\vec{r_i}) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} + \sum_i \frac{1}{2m^2c^2}\langle\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\rangle_i \vec{l_i}\cdot\vec{s_i}$$

$$= H_0 + U + V + H_{SO} \tag{1}$$

第一項は運動エネルギー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H_{SO}をそれぞれ表している。

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、H_{SO}は次のように書ける。

$$H_{SO} = \lambda\vec{L}\cdot\vec{S} \tag{2}$$

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H_{SO}によって解かれる。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、それぞれの相体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 多極子の定義

多極子は電荷分布、磁荷分布を特徴付ける量であり、波動関数の持つ電荷・磁荷分布の異方性を表す。一般に系の対称性が低下すると、エネルギー準位の縮退が解けて、異方性をもつ波動関数の一部が反映されて多極子が出現する。

多極子を定量的に表すために、ランクlの電気多極子モーメントQ_{lm}、磁気多極子モーメントをM_{lm}として球面調和関数Y_{lm}を使って次の式で定義する。但し、mは波動関数の磁気量子数を表す。

$$Q_{lm} = \int d\vec{r}\, r^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}^*(\vec{r})\rho_e(\vec{r}) \tag{3}$$

$$M_{lm} = \int d\vec{r}\, r^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}^*(\vec{r})\rho_m(\vec{r}) \tag{4}$$

ここで、電荷分布$\rho_e(\vec{r})$は時間反転に対して偶であり、空間反転に対しては奇である。反対に、磁荷分布$\rho_m(\vec{r})$は時間反転に対して奇であり、空間反転に対しては偶である。これらの対称性から、lが偶数のときのみ電気多極子は存在し、lが奇数のときのみ磁気多極子が存在する。また、$l = 0$は単極子、$l = 1$は双極子、$l = 2$は四極子、$l = 3$は八極子を表している。

$4f^2$配置の系について考える。孤立した系の場合、基底多重項は、全角運動量がJ = 4で 9 重縮退している。系が立方対称な結晶場に置かれると、1 個の一重項(Γ_1)、1 個の二重項(Γ_3)、2 個の三重項(Γ_4、Γ_5)に分裂する。特にΓ_3は非磁性二重項であるために、結晶場基底状態がΓ_3を持つ物質は、多極子の研究をするのに適している。Γ_3は 2 個の四極子の自由度($\hat{O}_{20}$、$\hat{O}_{22}$)を持ち、それぞれ Wigner-Eckart の定理を使って図と一緒に次のように表す。

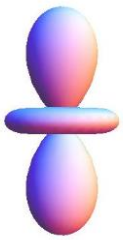


図 1 $\hat{O}_{20} = \frac{1}{2}\left(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2\right)$

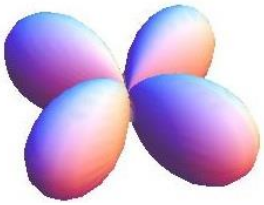


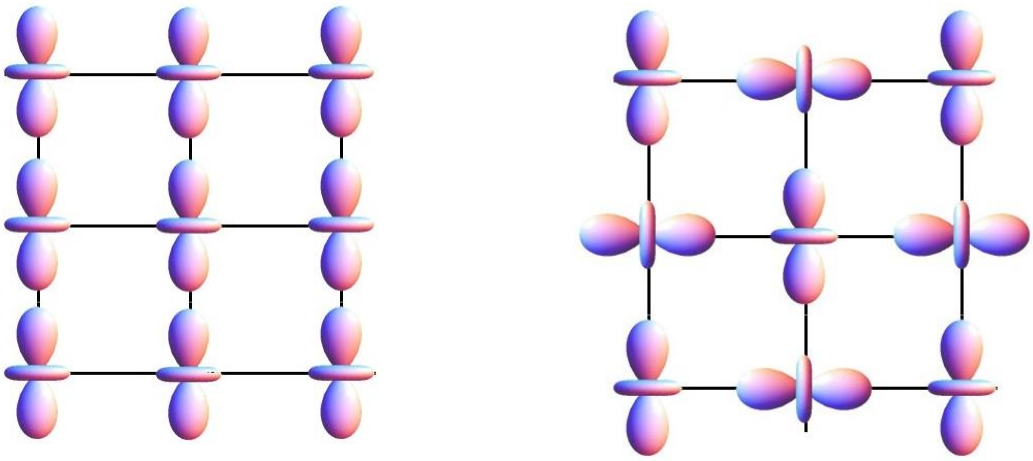
図 2 $\hat{O}_{22} = \frac{\sqrt{3}}{2}\left(J_x^2 - J_y^2\right)$

1.2.3 四極子秩序相

四極子秩序相とは、四極子モーメント間に相互作用働き、四極子モーメント(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、四極子モーメント間の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提案した[9]。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H_Qは次のように書ける。

$$H_Q = -\sum_{i \neq j} K_{ij}\, O(i) O(j) \tag{5}$$

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。強四極子秩序(Ferro Quadrupole Order, FQ)相を持つ物質は、$TmTe_6$ や HoB_6、DyB_6 等がある。また、反強四極子秩序(Anti-Ferro Quadrupole Order, AFQ)相をもつ物質は、DyB_2C_2 や CeB_6、$PrPb_3$ 等がある。下図に$\hat{O}_{20}$型の四極子秩序相の例を示す。



(a) (b)

図 3 $\hat{O}_{20}$型四極子秩序相の例

1.3 $PrTi_2Al_{20}$ の先行研究

1.3.1 磁化率と比熱の測定

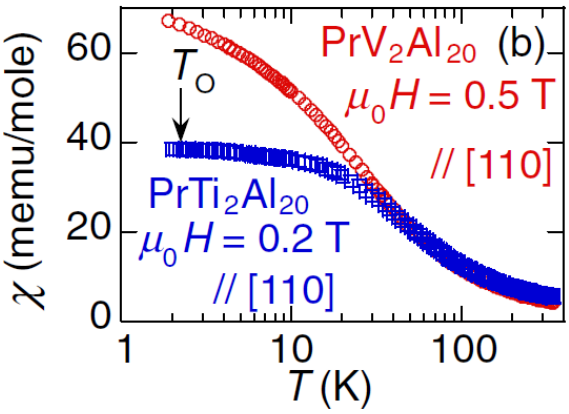


図 4 磁化率の生データ[14]

図 4 は PrT_2Al_{20}(T =Ti, V)の磁化率の温度依存性を示している[14]。磁化率の生データを見ると、$PrTi_2Al_{20}$ は 20 K 以下で一定の値に近くなる。これは、結晶場基底状態が非磁性であることを示唆する。また、PrV_2Al_{20} は 30 K 以下でも磁化率が上昇しているが、より低温まで測定すると、一定になることが期待されている。

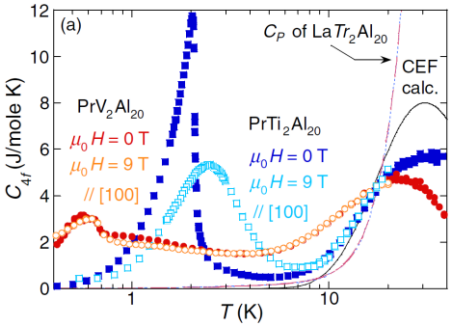


図 5 $4f$ 電子の比熱[14]

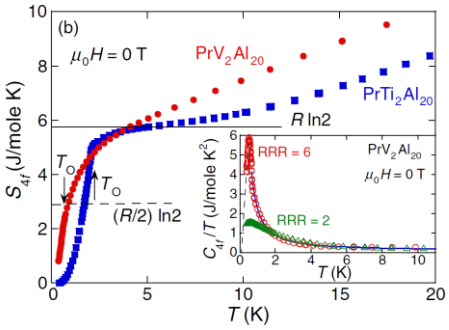


図 6 $4f$ 電子のエントロピー[14]

図 5 は PrT_2Al_{20}(T =Ti, V)の比熱の温度依存性を示している[14]。このデータは、生データから LaT_2Al_{20}(T =Ti, V)の比熱を差し引いたものである。実線は中性子散乱[15]の測定から得られた結晶場準位を使って計算したものである。$PrTi_2Al_{20}$ は 2.0 K で比熱に相転移を表すピークを持つ。磁化率の結果と比較すると、この転移は非磁性転移である。この転移点をT_oとここでは表している。また、およそ 30 K でのピークは結晶場準位の第一励起状態によるものである。この比熱のデータからエントロピーを求めると図 6 のようになり、およそ 5 K で

R ln2となることから、結晶場基底状態は二重項であることが示唆される。

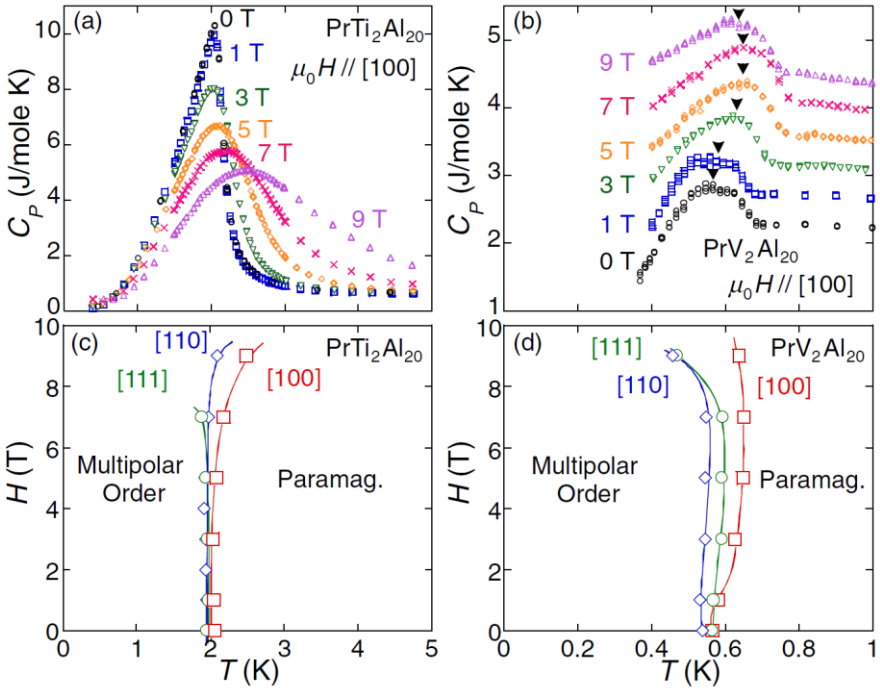


図 7 温度-磁場相図相図[14]

非磁性転移の磁場依存性を調べるために、比熱の磁場依存性を測定した結果が図 7 である[14]。転移点を比熱のピークの頂点としている。どちらの物質も転移点は、磁場の条件を変えてもあまり変化がないことが分かる。$PrTi_2Al_{20}$ は磁場の強さを大きくすると、ピークがブロード化する様子が観測された。

1.3.2 超音波測定

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。

$$\sigma_{ij} = \sum_{ij} C_{ij\alpha\beta}\, \varepsilon_{\alpha\beta} \tag{6}$$

$C_{ij\alpha\beta}$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。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \tag{7}$$

ここで、立方晶の結晶に対して、<111>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$\Gamma_1$と$\Gamma_5$の対称性の和であり、$C_T$は$\Gamma_3$と$\Gamma_5$の対称性の和である。

図 8 は $PrTi_2Al_{20}$ におけるC_LとC_Tの温度依存性である[16]。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。先行研究では、C_Tに対して四極子間の相互作用を取り入れた解析を行っている。

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H_{qs}は次のように書ける。

$$H_{qs} = -\sum_i g_{\Gamma_\gamma}\, O_{\Gamma_\gamma}(i) \varepsilon_{\Gamma_\gamma} \tag{8}$$

分子場近似による四極子間の相互作用H_{qq}は次のように書ける。

$$H_{qq} = -\sum_i g'_{\Gamma_\gamma} \langle O_{\Gamma_\gamma} \rangle\, O_{\Gamma_\gamma}(i) \tag{9}$$

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

$$C = C_{\Gamma}^{(0)} - \frac{N g_{\Gamma_\gamma}^2 \chi_{\Gamma_\gamma}^{(s)}}{1 - g'_{\Gamma_\gamma} \chi_{\Gamma_\gamma}^{(s)}} \tag{10}$$

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 9 は四極子間の相互作用を考慮した計算結果(実線)とC_Lの温度依存性を表している[16]。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期待される。

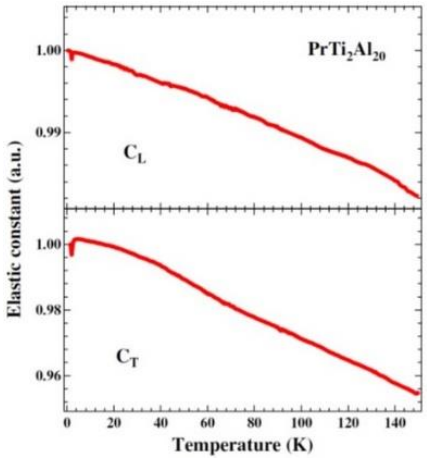


図 8 C_LとC_Tの温度依存性[16]

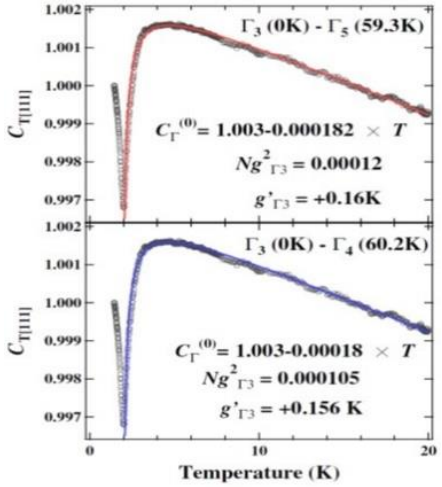


図 9 C_Lと計算結果[16]

1.3.3 中性子散乱

ミクロ測定である中性子弾性散乱と非弾性散乱の結果を示す[15]。この測定から結晶場のエネルギー準位の決定、また四極子秩序相の対称性が議論された。。

図 10 は中性子非弾性散乱の測定結果で、(a)～(f)はそれぞれ 50 K、40 K、30 K、20 K、10 K、4.2 K における結果である。4.2 K では、6 meV と 9 meV ではっきりと 2 つのピークが現れている。これらのピークは、温度が上昇するに従ってブロード化しながら弱くなっている。50 K でもピークはまだ存在することから、この起源は結晶場励起状態によるものである。スペクトルの解析は立方晶の結晶場ハミルトニアンを使ったものであり、これらの結果からエネルギー準位は図 11 のように決定された。しかし、Γ_1を直接に測定はできなった。

図 12 は 220 での磁気散乱の結果である。磁場を印加しなかった場合、9 K と 1.6 K は重なる。4 T の磁場を[001]方向に印加した場合、9 K の結果は磁場を印加しなかった場合に比べてスペクトルの強度が大きくなっている。これは、強的に並んだ磁気双極子モーメントが、外部磁場により誘起されたことを示唆している。また、同様の磁場を 1.6 K で印加した場合にスペクトルの強度がこの 4 つの中で最も大きくなる。これは四極子モーメントが強的に並んでいる相で、秩序変数がO_{20}であると説明することができる。

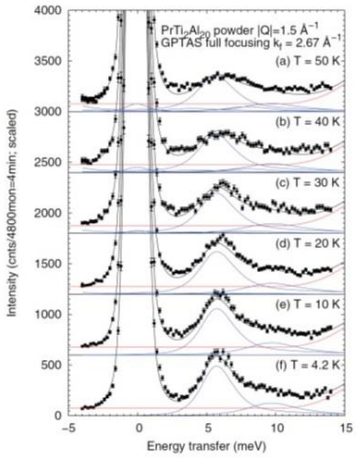


図 10 中性子非弾性散乱[15]

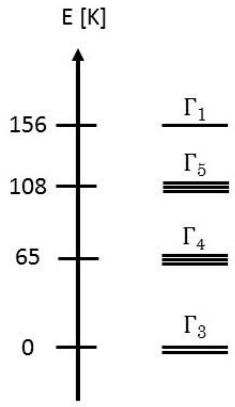


図 11 エネルギー準位

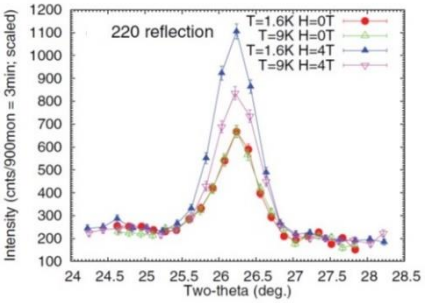


図 12 中性子磁気散乱[15]

1.3.4 電気抵抗の高圧測定

$PrTi_2Al_{20}$ は常圧下 200 mK 以下で超伝導相を持つ[12]。この節では、電気抵抗から超伝導転移温度の圧力依存性、上部臨界磁場、有効質量を述べる。[10, 11, 17]

図 13 は 0~8.7 GPa までの各圧力下における電気抵抗の温度依存性を表している[10]。ρ_{mag} は生データから $LaTi_2Al_{20}$ の電気抵抗の値を差し引いている。各圧力下で、高温領域では $-\ln T$ の温度依存性が見られた。これは、結晶場準位の第一励起状態が常磁性であるためと考えられる。また、四極子転移である常圧下 2 K で電気抵抗が急激に小さくなった。そして、常圧下 200 mK で超伝導転移が観測された。静水圧を印加すると、6.7 GPa で超伝導転移温度が 0.7 K に、8.7 GPa で 1.1 K に上昇した。

図 14 は 0~6.5 T までの各磁場下における電気抵抗の温度依存性を表している[11]。磁場を大きくすると超伝導転移温度が小さくなった。そして、6.7 GPa と 9.1 GPa で上部臨界磁場を調べた結果が図 15 である[11]。上部臨界磁場の温度依存性から 0 K における上部臨界磁場を見積もったところ、4.6 T となった。これは Pr 化合物の重い電子超伝導体の中で最も大きな値である。

電気抵抗の温度依存性から、温度-圧力相図を作成した(図 16 上)。試料は RRR が~110 と~125 の二つの試料を使用している。FQ は四極子秩序相、SC は超伝導相を表している。低圧領域における超伝導相は高圧領域における超伝導相とスムースに繋がっており、~6 GPa で超伝導転移温度が急激に増加している。この増加に伴って、四極子転移温度が低下している。また、高圧領域では、超伝導相と四極子秩序相は共存している。超伝導相における電子の有効質量を、球状の Fermi 面として見積もったのが、図 16 の下である。圧力を増加させると、有効質量も増加している。これは、四極子由来の量子臨界点の存在の可能性を示唆している結果である。

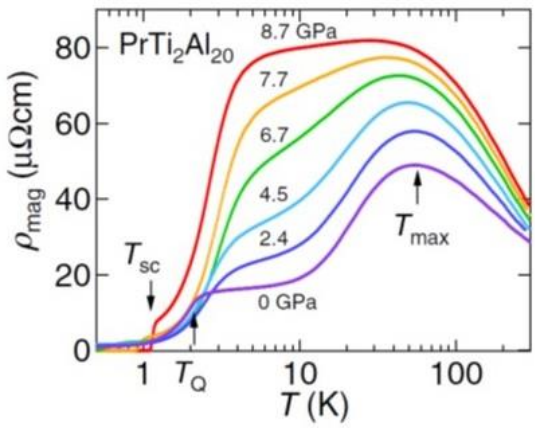


図 13 電気抵抗の圧力依存性[10]

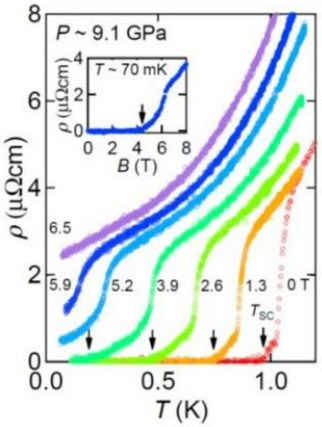


図 14 電気抵抗の磁場依存性[11]

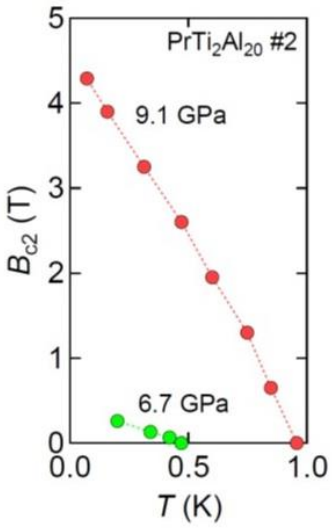


図 15 上部臨界磁場[11]

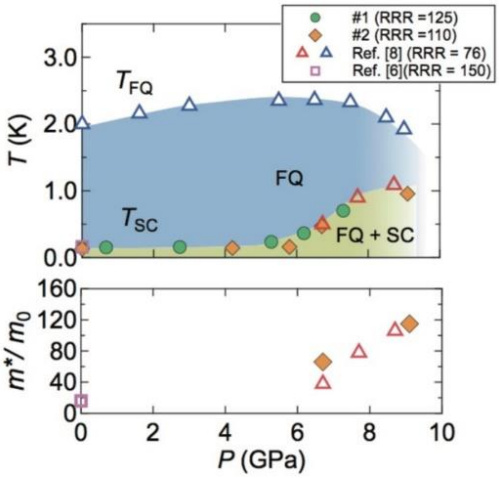


図 16 温度-圧力相図[11]

1.3.5 NMR

ここでは先行研究の結果を紹介する[18]。先行研究は主に常磁性相について詳細に述べている。

図 17 は後で述べる Al(2)の 2a サイトと Al(3)の 3a サイトについての Knight シフトの温度依存性を表している。磁場の印加方向は<111>方向である。高温領域では Curie-Weiss 則のような振る舞いで、低温領域では一定となる振る舞いである。これは、基底状態が非磁性である典型的な振る舞いである。

図 18 は縦軸を Knight シフトで横軸を磁化率にして作成した K-χプロットである。傾きから Al(3)の超微細結合定数が、1.70 $[kOe/\mu_B]$(Ti)、2.34 $[kOe/\mu_B]$(V)であると見積もられた。古典的な双極子モーメントの寄与を仮定したときには、0.34 $[kOe/\mu_B]$であるので、電子スピンの偏極を起源とするトランスファー相互作用がシフトには主に寄与していると考えられる。これは、c-f 混成が強いことを示唆する。

図 19 は $PrTi_2Al_{20}$ における 3c サイトの核磁気緩和率($1/T_1$)の温度依存性を表している。磁場の印加方向は<111>方向で、3.0 T から 8.5 T までの大きさの磁場を印加している。30 K 以上では、温度の降下に伴って、$1/T_1$ の値は減少している。30 K 以下では転移点付近(T_Q)まで $1/T_1$ は上昇し、T_Q 以下で再び減少している。

図 20 は PrT_2Al_{20}(T = Ti, V)の $1/T_1$ の生データから LaT_2Al_{20}(T = Ti, V)の $1/T_1$ の値を差し引いた値を表している。LaT_2Al_{20}(T = Ti, V)の $1/T_1$ T の値はそれぞれ 0.144 (Ti)と 0.165 (V) $[s^{-1}K^{-1}]$のような値であると先行研究[18]は報告している。ここで、LaT_2Al_{20}(T = Ti, V)の $1/T_1$ の値を差し引くことで、伝導電子の寄与を差し引いたと仮定している。一般に、結晶場基底状態が非磁性である場合、$1/T_1$ には励起状態のスピン揺らぎが寄与する。すなわち、Γ_4とΓ_5が $1/T_1$ に効くとして、経験的に次式が成り立つ。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 |A_{hf}|^2}{\Delta_{fl}} \sum_{\Gamma_4,\Gamma_5} |\langle \Gamma_\gamma | J_z | \Gamma_\gamma \rangle|^2 \frac{exp\left(-\frac{E_{\Gamma_\gamma}}{k_B T}\right)}{Z} \qquad (1)$$

ここで、A_{hf}は超微細結合定数、Δ_{fl}はゆらぎの幅、E_{Γ_γ}は結晶場のエネルギー準位、Zは 1 個のイオンの分配関数である。この式を使って、f 電子間の相互作用を無視した場合と考慮した場合が図 20 の点線と実線でそれぞれ示されている。高温領域で、f 電子間の相互作用を考慮した場合について、計算結果と実験結果はほぼ一致している。しかし、低温領域は一致しておらず、今後の課題となっている。

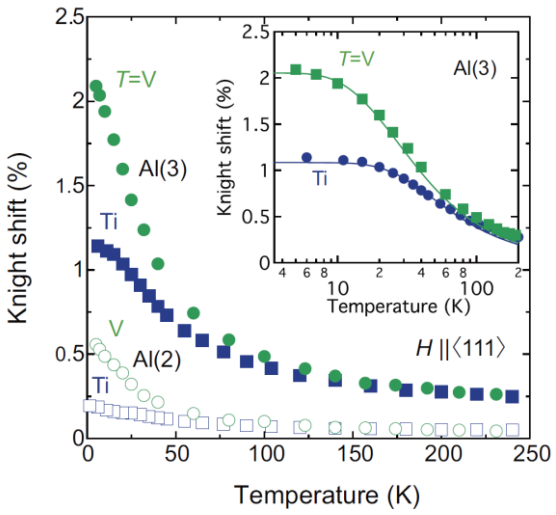


図 17 Knight シフトの温度依存性[18]

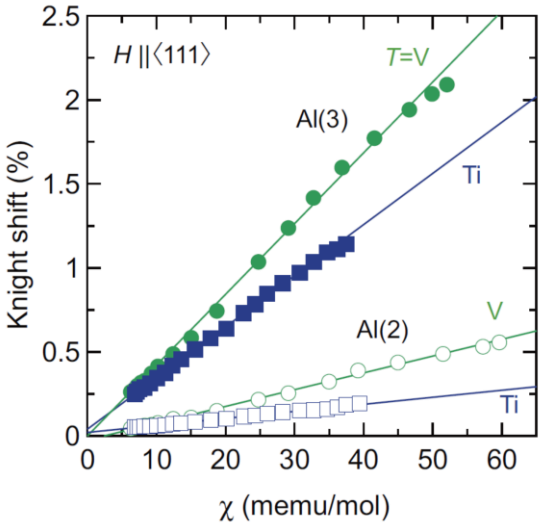


図 18 K-χプロット[18]

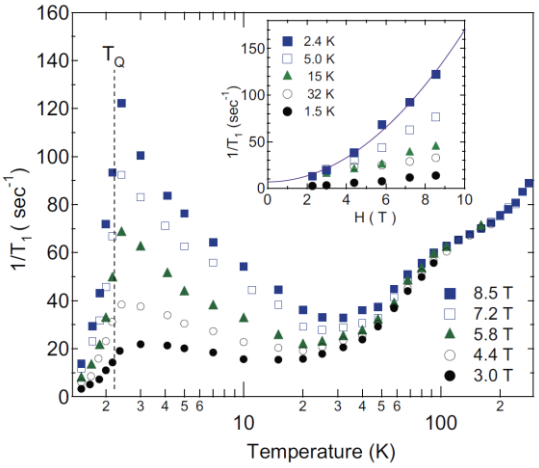


図 19 $PrTi_2Al_{20}$ の核磁気緩和率の温度依存性[18]

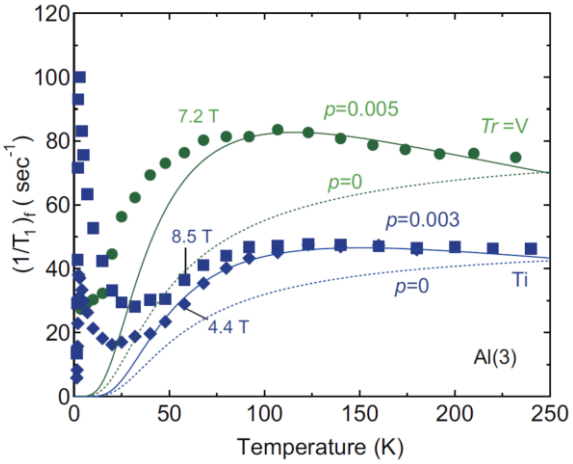


図 20 核磁気緩和率と計算結果[18]

1.4 研究目的

立方晶 $PrTi_2Al_{20}$ は、四極子秩序相を持つ希土類化合物である。これらの物質では Pr $4f$ 電子の結晶場基底状態が非磁性二重項であるために四極子モーメントの効果が低温で現れることが期待される。$PrTi_2Al_{20}$ は常圧下 2 K 以下で四極子秩序相を持つ。また、200 mK 以下で超伝導相が存在する。そして、圧力を印加すると 10 GPa 程度で超伝導転移温度が急激に増加して、四極子秩序相の転移温度が減少する振る舞いが観測されている。この振る舞いはスピン揺らぎを起源とする重い電子超伝導体と似ている。このことから、四極子モーメントの揺らぎがクーパー対形成に関与している可能性がある。また、PrV_2Al_{20} も最近になって試料の純良化に成功し、超伝導状態が観測されている。PrV_2Al_{20} の超伝導の起源も同様に四極子モーメントの揺らぎの可能性がある。PrV_2Al_{20} は常圧下 0.6 K 以下で多極子秩序相を持ち、さらに磁場を印加すると高磁場側に別の秩序相を持つ物質として知られている。

本研究の目的は $Pr\mathit{T}_2Al_{20}$(T =Ti, V)の超伝導と四極子モーメントの関連の解明である。そのために現在までに行ってきたことは、$PrTi_2Al_{20}$ の秩序相の対称性と秩序変数を同定すること、四極子転移前後での多極子のダイナミクスを調べることである。NMR は以上の目的を遂行するのに有効なプローブである。先行研究[18]は主に無秩序相について報告しており、NMR で $PrTi_2Al_{20}$ の秩序相の対称性と秩序変数の同定は行われていない。また、転移点付近の緩和率の解析も十分に行われていない。本研究は以上の解明を試みた。そのアプローチとそれぞれの目的について以下で述べる。

NMR については、まずは共鳴線のサイト決定について報告する。実空間と対応したサイト決定を行うことで、物質の空間的な対称性を確認した。

次に報告するのは、四極子転移前後の NMR スペクトルの結果である。四極子秩序相の秩序変数を求めることは重要である。そこで、各サイトで四極子転移前後のスペクトルを測定し $PrTi_2Al_{20}$ は、転移における対称性の破れを求め、秩序変数を同定することを目的とした。

最後に緩和率を測定し、転移の前後で核スピンが感じる多極子のダイナミクスを観測した。

第２章　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[19]。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ー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[20]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。

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I} \tag{11}$$

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。

$$\begin{aligned} H &= -\vec{\mu}\cdot\vec{B} \\ &= -\gamma\hbar B_z I_z \end{aligned} \tag{12}$$

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。

$$\begin{aligned} E_m &= \langle m|H|m\rangle \\ &= -\gamma\hbar B_z m \end{aligned} \tag{13}$$

$m = -I, -I+1, \cdots I-1, I$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$\Delta\mathrm{E} = \gamma\hbar B_z$となる。$\Delta\mathrm{E} = \hbar\omega$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

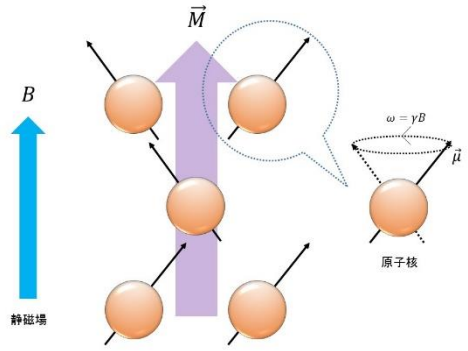
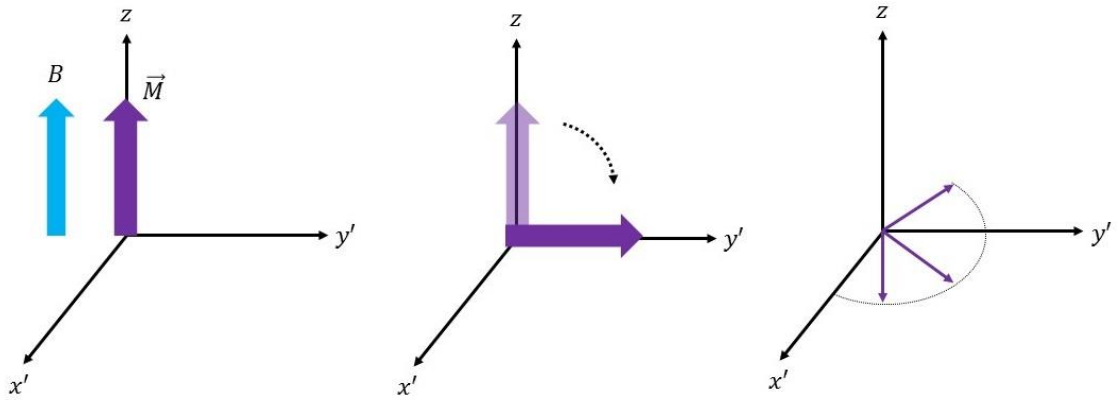


図 21 磁場中のスピンの運動

孤立した 1 個の核スピンを考える。静磁場B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$\omega = \gamma B$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B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 21、図 22(a))。この時の核磁化に共鳴条件$\omega = \gamma B$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$\tau$だけ振動磁場を加えると、核磁化は$y'$方向に倒れる(図 22(b))。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 22(c))。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。



(a) (b) (c)

図 22 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[21]。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 23)。

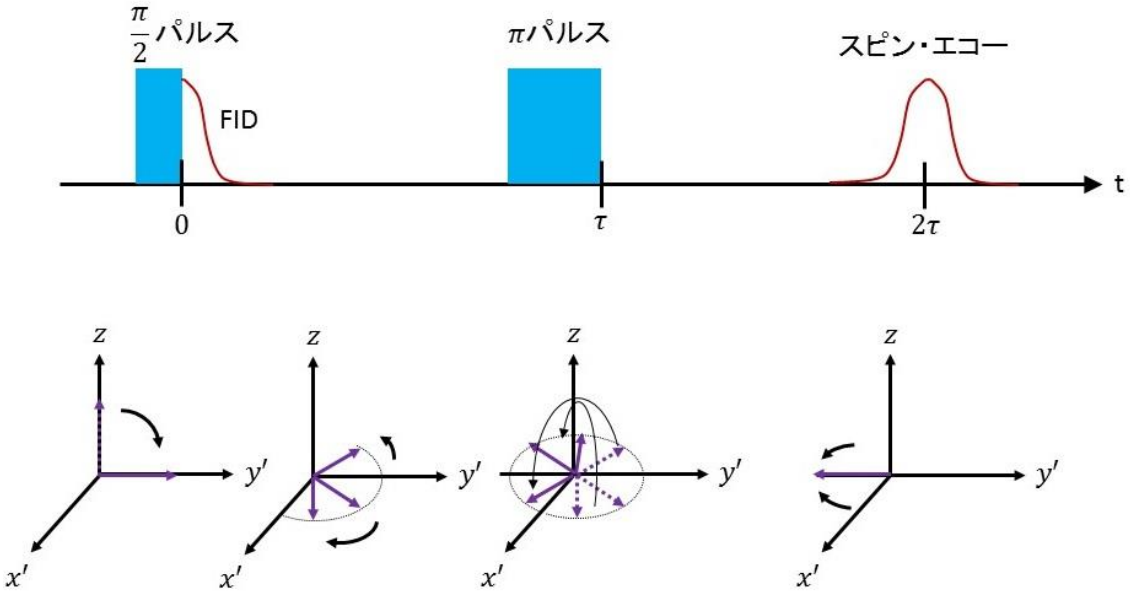


図 23 スピン・エコーの概略図

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$\vec{S}$、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H_{hf}は次のように書ける。

$$\begin{aligned} H_{hf} &= -\sum_{k} \gamma\hbar\vec{I}\cdot\tilde{A}_{hf}^{k}\cdot\vec{S}_{k} \\ &= -\gamma\hbar\vec{I}\cdot\sum_{k}\tilde{A}_{hf}^{k}\cdot\vec{S}_{k} \\ &\equiv -\gamma\hbar\vec{I}\cdot\vec{B}_{hf} \end{aligned} \tag{14}$$

ここで、$\vec{B}_{hf}$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$\vec{B}_0$と$\vec{B}_{hf}$の和$\left|\vec{B}_0+\vec{B}_{hf}\right|$で検出される。本来、$\vec{B}_{hf}$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。$\vec{B}_{hf}$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。

$$K=\frac{\left|\vec{B}_0+\vec{B}_{hf}\right|-\left|\vec{B}_0\right|}{\left|\vec{B}_0\right|} \tag{15}$$

$\vec{B}_{hf}$が$\vec{B}_0$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$\left|\vec{B}_0+\vec{B}_{hf}\right|$は次のように近似できる。

$$\begin{aligned} \left|\vec{B}_0+\vec{B}_{hf}\right| &= \sqrt{\left(B_0^x+B_{hf}^x\right)^2+\left(B_0^y+B_{hf}^y\right)^2+\left(B_0^z+B_{hf}^z\right)^2} \\ &\sim\sqrt{\left|\vec{B}_0\right|^2+2\vec{B}_0\cdot\vec{B}_{hf}} \\ &\sim\left|\vec{B}_0\right|+\frac{\vec{B}_0\cdot\vec{B}_{hf}}{\left|\vec{B}_0\right|} \end{aligned} \tag{16}$$

この近似を Knight シフトの定義式に代入する。

$$K = \frac{\vec{B}_0 \cdot \vec{B}_{hf}}{\left|\vec{B}_0\right|^2} \tag{17}$$

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。

$$\vec{S} = \frac{\chi}{N\mu_B}\vec{B}_0 \tag{18}$$

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 $\tilde{A}_{hf} = \sum_k \tilde{A}_{hf}^k$ とおくと、Knight シフトと $\tilde{A}_{hf}$ は次の関係を持つ。

$$\frac{K}{\chi}N\mu_B = \frac{\vec{B}_0 \cdot \left(\tilde{A}_{hf} \cdot \vec{B}_0\right)}{\left|\vec{B}_0\right|^2} \tag{19}$$

Knight シフトと磁化率の勾配を求めることで、上式から $\tilde{A}_{hf}$ を求めることができる。$\tilde{A}_{hf}$ は内部磁場の解析を行う際に役立つ。

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、電気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、スピンが 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。

$$E = \int \rho(\vec{r})\, V(\vec{r}) d\tau \tag{20}$$

$V(\vec{r})$を原点の周りで Taylor 展開する。

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_{\mathrm{i}} \frac{\partial V}{\partial x_i}|_{r=0} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}|_{r=0} + \cdots \tag{21}$$

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。

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left\{(3I_z^2 - I^2) + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}\left(I_x^2 - I_y^2\right)\right\}$$

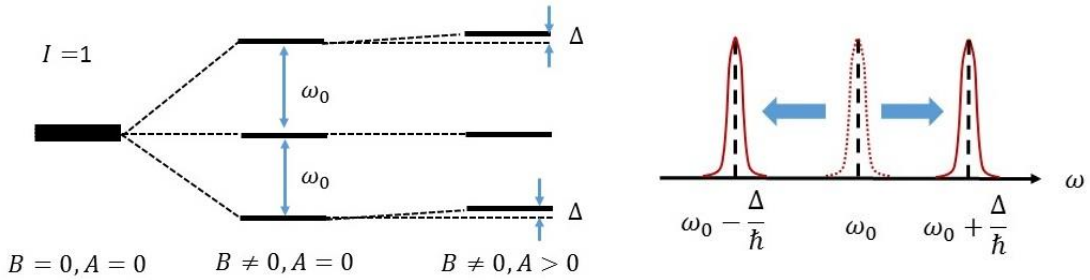
$$\equiv \frac{1}{6} h\upsilon_Q\left\{(3I_z^2 - I^2) + \eta\left(I_x^2 - I_y^2\right)\right\} \tag{22}$$

但し、$\upsilon_Q = \frac{2eQV_{zz}}{3hI(2I-1)}$、$\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$とした。また、ここでの$V_{xx}$、$V_{yy}$、$V_{zz}$は Laplace 方程式を満たす主軸で、$V_{zz}$が最大主軸、$V_{xx}$が最小主軸である。

$I = 1$の核スピンに静磁場を印加したときを考える。このとき、3 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 2 本ともω_0で重なる。この系に対して、簡単のために$\eta = 0$の四重極相互作用が摂動として働くとする。この時、四重極相互作用は定数Aを使って次のように書ける。

$$H_Q = A(3I_z^2 - I^2) \tag{23}$$

このようなハミルトニアンが摂動で加わると、各エネルギー準位は図 24(a)のようにΔ=$3AI_z^2$だけずれる。すると、共鳴線は図 24(b)のように±Δだけずれて、2 本に分裂する。



(a)エネルギー準位　　(b)スペクトル

図 24 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

この節では文献[22, 23]を参考にしている。

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、核スピンに働く電子系からの磁場の揺らぎであると考える[19]。

核スピンに働く電子系からの磁場を$\delta\vec{B}_{hf}$とすると、核に働く摂動H'は Zeeman 相互作用であるので以下になる。

$$H' = -\gamma\hbar\vec{I}\cdot\delta\vec{B}_{hf} \tag{24}$$

Fermi の黄金則によると、摂動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。

$$\begin{aligned} W_{a,b} &= \frac{2\pi}{\hbar}|\langle b|H'|a\rangle|^2\delta(E_b - E_a)\rho_b \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{\gamma\hbar}{2}\right)^2|\langle b|I_+\delta B_+ + I_-\delta B_- + I_z\delta B_z|a\rangle|^2\delta(E_b - E_a)\rho_b \end{aligned} \tag{25}$$

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ので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。

$$W_\uparrow = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{\gamma\hbar}{2}\right)^2|\langle m+1,\nu'|I_+\delta B_+ + I_-\delta B_- + I_z\delta B_z|m,\nu\rangle|^2\delta(E_b - E_a)\rho_{\nu'} \tag{26}$$

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$E_{\nu'}$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。

$$\begin{aligned} W_\uparrow &= \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{\gamma\hbar}{2}\right)^2\{I(I+1) - m(m+1)\}|\langle\nu'|\delta B_-|\nu\rangle|^2\delta(E_{\nu'} - E_\nu + \hbar\omega_0) \\ &= \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2\{I(I+1) - m(m+1)\}\int_{-\infty}^{\infty}dt\,|\langle\nu'|\delta B_-|\nu\rangle|^2 exp\left(i\left(\frac{E_{\nu'} - E_\nu}{\hbar} + \omega_0\right)t\right)\rho_{\nu'} \end{aligned} \tag{27}$$

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、核スピンが遷移する条件を全て考慮した遷移確率を考えるときは式(27)に対してνとν'で和をとれば良い。

$$W_{\uparrow} = \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \{I(I+1)$$

$$- m(m+1)\} \sum_{\nu,\nu'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, |\langle \nu' | \delta B_- | \nu \rangle|^2 exp\left(i\left(\frac{E_{\nu'} - E_{\nu}}{\hbar} + \omega_0\right)t\right) \rho_{\nu'}$$

$$= \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \sum_{\nu'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left| \left\langle \nu' \middle| e^{i\frac{H'}{\hbar}t} \delta B_- e^{-i\frac{H'}{\hbar}t} \delta B_+ \middle| \nu' \right\rangle \right|^2 e^{i\omega_0 t} \rho_{\nu'} \qquad (28)$$

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。

$$\begin{cases} \delta B_+(t) = e^{i\frac{H'}{\hbar}t} \delta B_+(0) e^{-i\frac{H'}{\hbar}t} \\ \delta B_-(t) = e^{i\frac{H'}{\hbar}t} \delta B_-(0) e^{-i\frac{H'}{\hbar}t} \\ \rho_i = \dfrac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Tr\left[e^{-\frac{E_i}{kT}}\right]} \end{cases} \qquad (29)$$

熱平均値$\langle Q \rangle$は次のように定義される。

$$\langle Q \rangle = \frac{Tr\left[Q e^{-\frac{E_i}{kT}}\right]}{Tr\left[e^{-\frac{E_i}{kT}}\right]} \qquad (30)$$

式(29)と(30)を使って、式(28)を書き直す。

$$W_{\uparrow} = \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \langle \delta B_-(t) \delta B_+(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \qquad (31)$$

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$W_{\uparrow}$が求まった。

核スピンの量子数が$m+1$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。

$$W_{\downarrow} = \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \langle \delta B_+(t) \delta B_-(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \qquad (32)$$

ここで、スピン一格子緩和率$\frac{1}{T_1}$を次のように定義する。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{W_{\uparrow} + W_{\downarrow}}{I(I+1) - m(m+1)} \qquad (33)$$

式(33)に式(31)と(32)を代入して、$\{AB\} \equiv \frac{AB+BA}{2}$の関係を使うと次のようになる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \langle \{\delta B_+(t) \delta B_-(0)\} \rangle e^{i\omega_0 t} \qquad (34)$$

2.3.2 緩和曲線

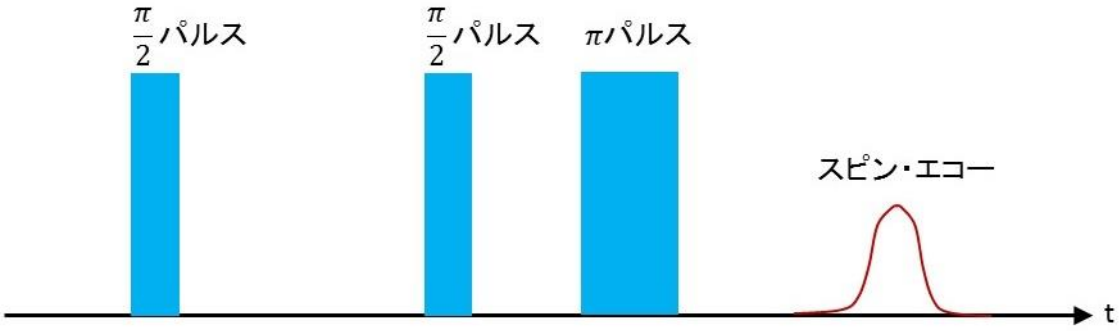


図 25 T_1測定のパルス系列

この節では文献[24-26]を参考にしている。図 25 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$W_{m\to m'}$を求める。

$$\begin{cases} W_{+\frac{5}{2}\to+\frac{3}{2}}=W_{+\frac{3}{2}\to+\frac{5}{2}}=5W \\ W_{+\frac{3}{2}\to+\frac{1}{2}}=W_{+\frac{1}{2}\to+\frac{3}{2}}=8W \\ W_{+\frac{1}{2}\to-\frac{1}{2}}=W_{-\frac{1}{2}\to+\frac{1}{2}}=9W \\ W_{-\frac{3}{2}\to-\frac{1}{2}}=W_{-\frac{1}{2}\to-\frac{1}{2}}=8W \\ W_{-\frac{3}{2}\to-\frac{5}{2}}=W_{-\frac{5}{2}\to-\frac{3}{2}}=5W \end{cases} \tag{35}$$

続いて、各準位のレート方程式を建てる。

$$\frac{\mathrm{d}N_{+\frac{5}{2}}}{\mathrm{dt}}=5\mathrm{W}\left(N_{+\frac{3}{2}}-N_{+\frac{5}{2}}\right) \tag{36}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_{+\frac{3}{2}}}{\mathrm{dt}}=5\mathrm{W}\left(N_{+\frac{5}{2}}-N_{+\frac{3}{2}}\right)+8\mathrm{W}\left(N_{+\frac{1}{2}}-N_{+\frac{3}{2}}\right) \tag{37}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_{+\frac{1}{2}}}{\mathrm{dt}}=8\mathrm{W}\left(N_{+\frac{3}{2}}-N_{+\frac{1}{2}}\right)+9\mathrm{W}\left(N_{-\frac{1}{2}}-N_{+\frac{1}{2}}\right) \tag{38}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_{-\frac{1}{2}}}{\mathrm{dt}} = 9\mathrm{W}\left(N_{+\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}\right) + 8\mathrm{W}\left(N_{-\frac{3}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}\right) \tag{39}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_{-\frac{3}{2}}}{\mathrm{dt}} = 8\mathrm{W}\left(N_{-\frac{1}{2}} - N_{-\frac{3}{2}}\right) + 9\mathrm{W}\left(N_{-\frac{5}{2}} - N_{-\frac{3}{2}}\right) \tag{40}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_{-\frac{5}{2}}}{\mathrm{dt}} = 5\mathrm{W}\left(N_{-\frac{3}{2}} - N_{-\frac{5}{2}}\right) \tag{41}$$

ここで、近接した準位の差を次のように定義する。

$$b_m = N_m - N_{m-1} \tag{42}$$

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$T_1 = 2W$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(36)から式(41)を使って$b_m(t)$の微分方程式を建てる。

$$\frac{\mathrm{d}b_{+\frac{5}{2}}}{\mathrm{dt}} = -10\mathrm{W}b_{+\frac{5}{2}} + 18Wb_{+\frac{3}{2}} - 8Wb_{+\frac{1}{2}} \tag{43}$$

$$\frac{\mathrm{d}b_{+\frac{3}{2}}}{\mathrm{dt}} = 5\mathrm{W}b_{+\frac{5}{2}} - 16Wb_{+\frac{3}{2}} + 25Wb_{+\frac{1}{2}} - 9Wb_{-\frac{1}{2}} \tag{44}$$

$$\frac{\mathrm{d}b_{+\frac{1}{2}}}{\mathrm{dt}} = 8\mathrm{W}b_{+\frac{3}{2}} - 36Wb_{+\frac{1}{2}} + 26Wb_{-\frac{1}{2}} - 8Wb_{-\frac{3}{2}} \tag{45}$$

$$\frac{\mathrm{d}b_{-\frac{1}{2}}}{\mathrm{dt}} = 9\mathrm{W}b_{+\frac{1}{2}} - 25Wb_{-\frac{1}{2}} + 16Wb_{-\frac{3}{2}} - 5\mathrm{W}b_{-\frac{5}{2}} \tag{46}$$

$$\frac{\mathrm{d}b_{-\frac{3}{2}}}{\mathrm{dt}} = 10\mathrm{W}b_{-\frac{5}{2}} - 18Wb_{-\frac{3}{2}} + 8Wb_{-\frac{1}{2}} \tag{47}$$

この連立微分方程式を解くと次式となる。

$$\begin{pmatrix} b_{+\frac{5}{2}}(t) \\ b_{+\frac{3}{2}}(t) \\ b_{+\frac{1}{2}}(t) \\ b_{-\frac{1}{2}}(t) \\ b_{-\frac{3}{2}}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & -\frac{5}{4} & -\frac{5}{2} \\ 1 & 0 & -\frac{2}{3} & 0 & \frac{10}{3} \\ 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & \frac{5}{4} & -\frac{5}{2} \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{+\frac{5}{2}}e^{-2Wt} \\ c_{+\frac{3}{2}}e^{-6Wt} \\ c_{+\frac{1}{2}}e^{-12Wt} \\ c_{-\frac{1}{2}}e^{-20Wt} \\ c_{-\frac{3}{2}}e^{-30Wt} \end{pmatrix} \tag{48}$$

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

$$\begin{pmatrix} c_{+\frac{5}{2}} \\ c_{+\frac{3}{2}} \\ c_{+\frac{1}{2}} \\ c_{-\frac{1}{2}} \\ c_{-\frac{3}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{7} & \frac{8}{35} & \frac{9}{35} & \frac{8}{35} & \frac{1}{7} \\ \frac{5}{14} & \frac{2}{7} & 0 & -\frac{2}{7} & -\frac{5}{14} \\ \frac{1}{3} & -\frac{2}{15} & -\frac{2}{5} & -\frac{2}{15} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{7} & -\frac{2}{7} & 0 & \frac{2}{7} & -\frac{1}{7} \\ \frac{1}{42} & -\frac{2}{21} & \frac{1}{7} & -\frac{2}{21} & \frac{1}{42} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{+\frac{5}{2}}(0) \\ b_{+\frac{3}{2}}(0) \\ b_{+\frac{1}{2}}(0) \\ b_{-\frac{1}{2}}(0) \\ b_{-\frac{3}{2}}(0) \end{pmatrix} \tag{49}$$

ここからは式(48),(49)に条件を代入して、緩和曲線を見積もる。まずは、$\left|+\frac{1}{2}\right\rangle$と$\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$の共鳴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$\left|+\frac{1}{2}\right\rangle$と$\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$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、$b_m \to b_m - n_0$とする同次方程式の形に一旦書き直す。このとき、$\mathrm{t} = 0$の条件は次のようになる。

$$\begin{cases} b_{+\frac{5}{2}}(0) = 0 \\ b_{+\frac{3}{2}}(0) = \frac{1}{2}n_0 \\ b_{+\frac{1}{2}}(0) = -n_0 \\ b_{-\frac{1}{2}}(0) = \frac{1}{2}n_0 \\ b_{-\frac{3}{2}}(0) = 0 \end{cases} \tag{50}$$

式(49)に式(50)を代入してc_mを求める。

$$\begin{pmatrix} c_{+\frac{5}{2}} \\ c_{+\frac{3}{2}} \\ c_{+\frac{1}{2}} \\ c_{-\frac{1}{2}} \\ c_{-\frac{3}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{35} \\ 0 \\ \frac{8}{45} \\ 0 \\ \frac{50}{63} \end{pmatrix} \tag{51}$$

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、$\left|+\frac{1}{2}\right\rangle$と$\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$の緩和曲線を得る。

$$b_{+\frac{1}{2}}(t) = n_0 - n_0\left(\frac{1}{35}e^{-2Wt} + \frac{8}{45}e^{-12Wt} + \frac{50}{63}e^{-30Wt}\right) \tag{52}$$

他の準位の緩和曲線も同様にして求めることができる。$\left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle$と$\left|\pm\frac{3}{2}\right\rangle$の間の緩和曲線$b_{+\frac{3}{2}}(t)$、$b_{-\frac{1}{2}}(t)$と$\left|\pm\frac{3}{2}\right\rangle$と$\left|\pm\frac{5}{2}\right\rangle$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。

$$b_{+\frac{3}{2},-\frac{1}{2}}(t) = n_0 - n_0\left(\frac{1}{35}e^{-2Wt} + \frac{3}{56}e^{-6Wt} + \frac{1}{40}e^{-12Wt} + \frac{25}{56}e^{-20Wt} + \frac{25}{56}e^{-30Wt}\right) \tag{53}$$

$$b_{+\frac{5}{2},-\frac{3}{2}}(t) = n_0 - n_0\left(\frac{1}{35}e^{-2Wt} + \frac{3}{14}e^{-6Wt} + \frac{2}{5}e^{-12Wt} + \frac{2}{7}e^{-20Wt} + \frac{1}{14}e^{-30Wt}\right) \tag{54}$$

2.4 実験装置

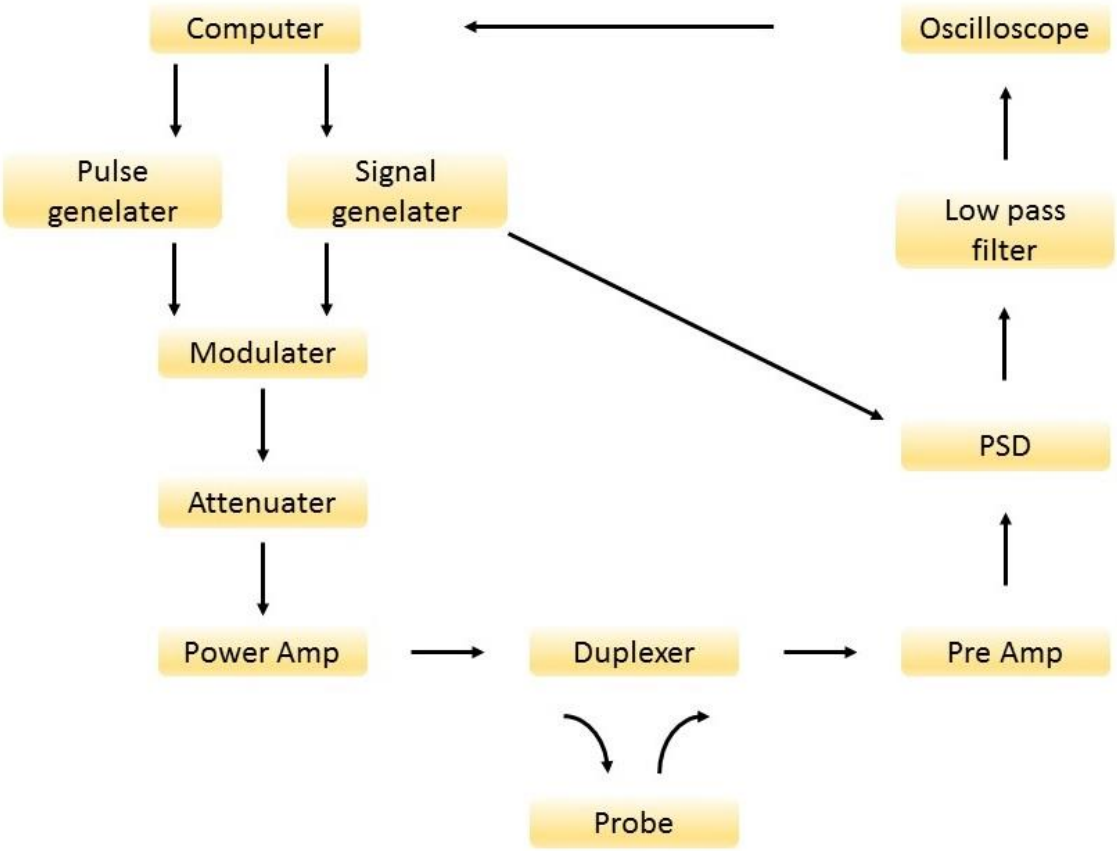


図 26 NMR 装置のブロックダイアグラム

NMR 装置のブロックダイアグラムを図 26 に示す。まず、Computer を使ってパルス系列を指定し、Pulse generater にその系列を命令する。Signal generater では高周波の交流信号を生成することができ、Modulater 内で Pulse generater と Signal generater のそれぞれの信号を合成することで、高周波の Palse 信号を生成する。次に、Attenuater 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 generater 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 章 結果と考察

3.1 磁化率

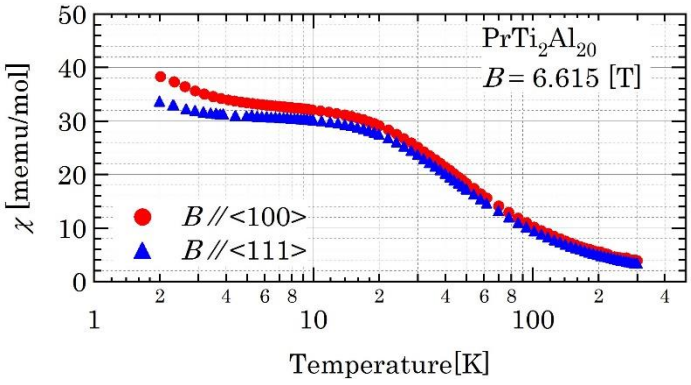


図 27 6.615 [T]中の磁化率の温度依存性

図 27 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。測定は Quantum Design 社の MPMS を使った。試料は 1.648mg 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をする傾向にある。10 K 近くで一定となるが、5 K 付近で<100>方向は再び磁化率が上昇し、<111>方向よりも大きな磁化率を持つ。一般的な van Vleck 常磁性では温度に対して一定となる。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。この磁化率の上昇は磁場の印加により結晶場基底非磁性二重項と磁性をもつ励起状態との間に混成が生じたためである。結晶場ハミルトニアンと Zeeman 相互作用の和を数値対角化して、磁化率の温度依存性の振る舞いを再現することを試みた。以下では、その計算の詳細を述べる。

立方対称の結晶場ハミルトニアンは、Coulomb 相互作用から Steven 演算子を使って以下のように書くことができる[27]。このとき、空間に対して展開を行い、高次の項は無視している。また、空間演算子を角運動演算子に変換するために Wigner Eckert の定理を使っている。

$$H_{CEF} = W\left[x\frac{\hat{O}_{40}+5\hat{O}_{44}}{F_4}+(1-|x|)\frac{\hat{O}_{60}-21\hat{O}_{64}}{F_6}\right] \tag{55}$$

$$\hat{O}_{40} = 35J_z^4-[30J(J+1)-25]J_z^2-6J(J+1)+3J^2(J+1)^2 \tag{56}$$

$$\hat{O}_{44} = \frac{1}{2}(J_+^4+J_-^4) \tag{57}$$

$$\hat{O}_{60} = 231J_z^6 - 105[3J(J+1) - 7]J_z^4 + [105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294]J_z^2 - 60J(J+1) + 40J^2(J+1)^2 - 5J^3(J+1)^3 \quad (58)$$

$$\hat{O}_{64} = \frac{1}{4}[11J_z^2 - J(J+1) - 38](J_+^4 + J_-^4) + \frac{1}{4}(J_+^4 + J_-^4)[11J_z^2 - J(J+1) - 38] \quad (59)$$

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 ≤ T ≤ 50 Kの範囲でそれぞれ-1.53 [K]、0.25 となっている[15]。この立方晶結晶場ハミルトニアンと Zeeman 相互作用の和である全ハミルトニアンを$J = 4$で数値対角化した結果を図 28 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。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 0.786μ_Bで上の準位は 0.209μ_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 0.521μ_Bで上の準位は 0.520μ_Bとなった。この分裂幅と磁化の期待値の異方性が原因で磁化率は磁場に対して異方性を持つ。

数値対角化で、全ての準位の磁化の期待値とエネルギー準位の大きさが求められたので、これらを使って磁化の温度依存性を求めた。これが図 29 である。赤が<100>方向に磁場を印加したときの磁化率で、青が<111>方向に磁場を印加した時の磁化率の結果である。また、実線が計算結果である。計算は以下のように行った。まず、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、系が持つ磁化Mは、準位iがもつ磁化の期待値M_iを使って次のように書ける。

$$M = \frac{Tr\left[M_i e^{\frac{E_i}{kT}}\right]}{Tr\left[e^{\frac{E_i}{kT}}\right]} \quad (60)$$

この計算結果が図 29 の実線である。計算結果の値は右の軸に示している。実験結果とはおよそ 0.74 倍異なっている。挿入図は計算結果を 0.74 倍にして実験結果と重ねた図である。実験結果と計算結果で 0.74 倍異なるのは、次の 3 つの可能性が考えられる。一つ目は、磁化測定でバックグラウンドを差し引いていないために、試料本来が持つ磁化の絶対値を測定できていないことである。二つ目は、伝導電子などの f 電子以外の寄与があることである。三つ目は、f 電子間の相互作用を考慮していないことである。これらの効果も含めた計算を行うのは今後の課題である。<111>方向の低温の結果で、実験結果と計算結果でズレているのは、実験で<111>方向に上手く磁場を印加できなかったためであると考えられる。し

かし、磁化率の温度に対する振る舞いはおおよそ再現できた。

実験では装置の環境の都合上、2 K 以下の測定はできなかったので<100>方向の磁化率は上昇している途中までの結果となったが、より温度を下げると磁化率は一定になる。

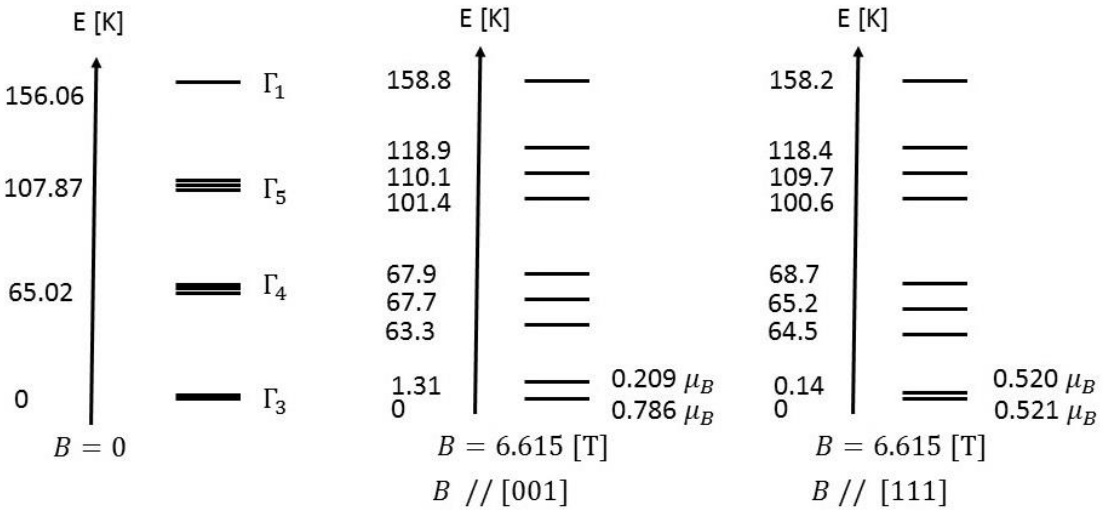


図 28 エネルギー準位

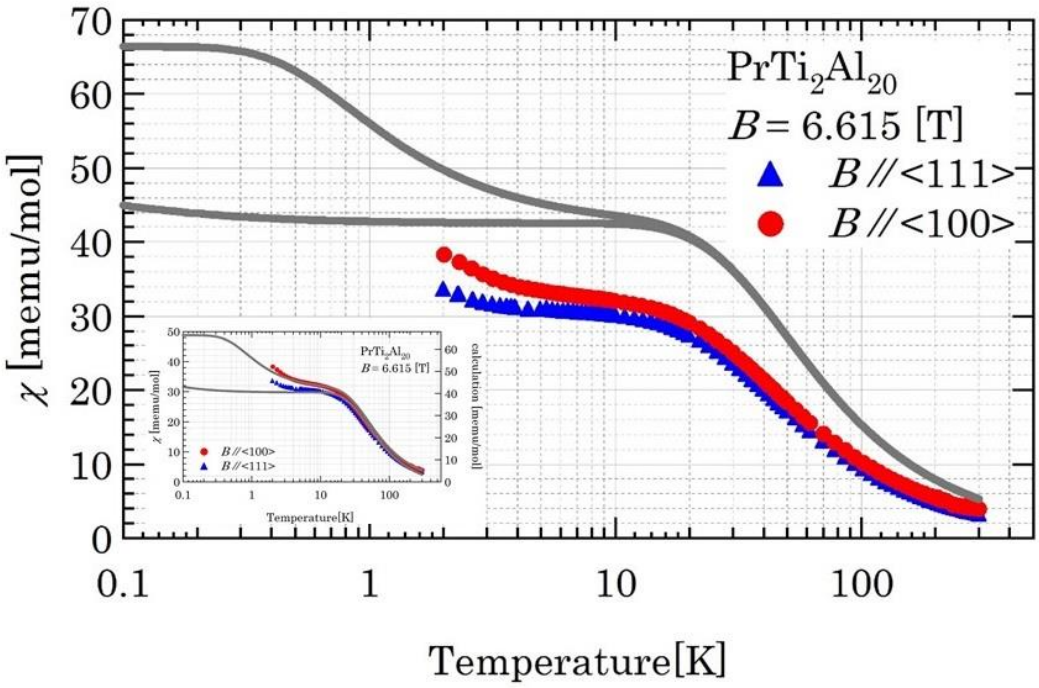


図 29 磁化率の温度依存性と計算結果

3.2 NMR スペクトル(無秩序相)

3.2.1 $PrTi_2Al_{20}$ の結晶構造

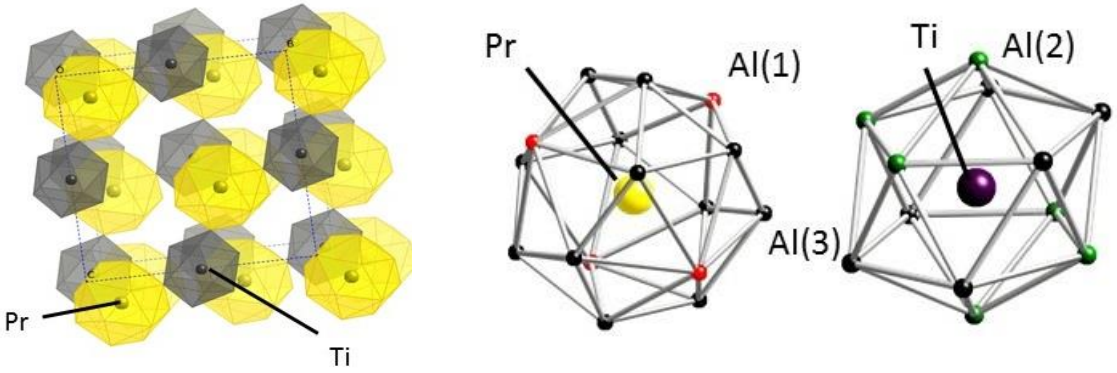


図 30 結晶構造とそれぞれの籠

スペクトルについて述べる前に、結晶構造と結晶学的に非等価なそれぞれの Al サイトについて考察する。

立方晶 $PrTi_2Al_{20}$ は $CeCr_2Al_{20}$ 型[28]の結晶構造をとり、空間群は$Fd\bar{3}m$である。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(図 30)。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。$PrTi_2Al_{20}$ の格子定数は 14,723 [Å]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と等価である。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と等価である。

以下ではそれぞれの Al サイトにおける対称性について述べる。

3.2.2 Al(1)の対称性

Al(1)について述べる。図 31 は Pr サイトのダイアモンド格子の単位胞と Al(1)を示している。Al(1)は隣り合う Pr 原子の中点に存在し、3 つの Al サイトの中で最も Pr 原子に近いサイトである。また、図 31 の Al(1)が、真ん中の Pr の籠を構成する全ての Al(1)である。従って、この 4 つの Al(1)を考えることで、対称操作により結晶構造の単位胞に含まれる全ての Al(1)を考えることになる。

[001]に磁場を印加した場合、図 31 に示した Al(1)は全て等価となる。従ってこの条件の NMR スペクトルは 1 サイト分だけ現れる。

[111]に磁場を印加した場合、図 32 に示したように 1 つの赤玉と 3 つの青玉の 2 サイトの等価なサイトが存在する。以下では赤玉のサイトを 1a、青玉のサイトを 1b と呼ぶ。従ってこの条件の NMR スペクトルは 1a と 1b で強度比 1:3 の 2 サイト分だけ現れる。

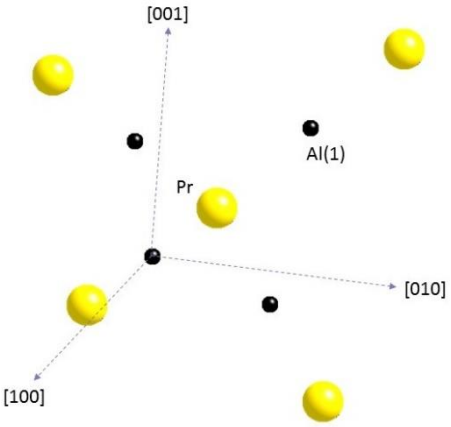


図 31 Al(1)の対称性

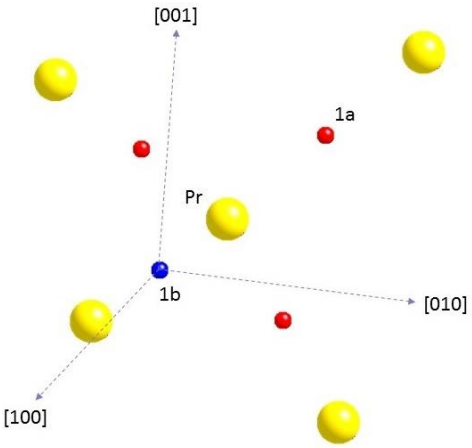


図 32 [111]に磁場を印加した時の Al(1)の対称性

3.2.3 Al(2)の対称性

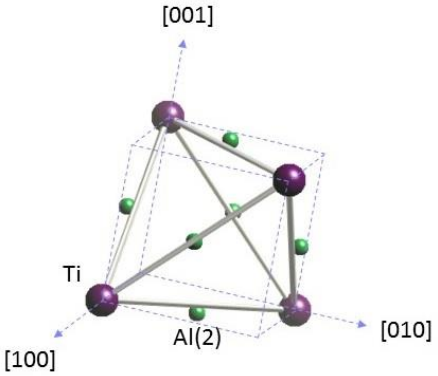


図 33 Al(2)の対称性

Al(2)について述べる。図 33 は Ti サイトのパイロクロア格子の四面体の一つと Al(2)を示している。Al(2)は Ti – Ti サイトの結合の中点から少しずれた位置に存在するサイトである。また、図 33 の Ti サイトの四面体は対称操作により結晶構造の単位胞に含まれる全ての四面体と等価である。従って、図 33 の Al(2)の対称性を考えることは、結晶構造の単位胞に含まれる全ての Al(2)の対称性を考えることと等価である。

[001]に磁場を印加した場合、図 34 に示したように 2 つの赤玉と 4 つの緑玉の 2 サイトの等価なサイトが存在する。以下では赤玉のサイトを 2α、緑玉のサイトを 2βと呼ぶ。従ってこの条件の NMR スペクトルは 2αと 2βで強度比 1:2 の 2 サイト分だけ現れる。

[111]に磁場を印加した場合、図 35 に示したように 3 つの赤玉と 3 つの緑玉の 2 サイトの等価なサイトが存在する。以下では赤玉のサイトを 2a、緑玉のサイトを 2b と呼ぶ。従ってこの条件の NMR スペクトルは 2a と 2b で強度比 1:1 の 2 サイト分だけ現れる。

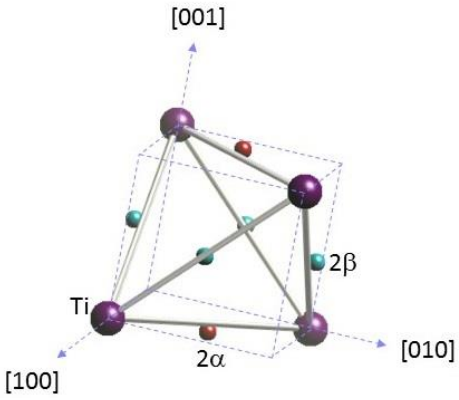


図 34 [001]に磁場を印加した時の Al(2)の対称性

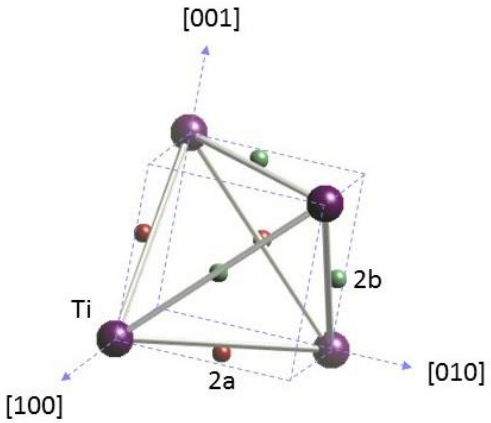


図 35 [111]に磁場を印加した時の Al(2)の対称性

3.2.4 Al(3)の対称性

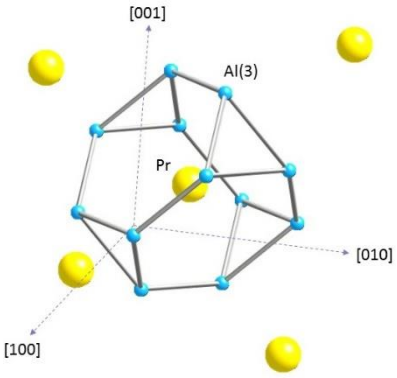


図 36 Al(3)の対称性

Al(3)について述べる。図 36 は Pr サイトのダイアモンド格子の単位胞と Al(3)を示している。Al(3)は他の Al サイトに比べて最も対称性の低いサイトであり、Al(1)と共に Pr 原子の籠を構成する。図 36 の Al(3) が、真ん中の Pr の籠を構成する全ての Al(3)である。従って、これらの Al(3)を考えることで、対称操作により結晶構造の単位胞に含まれる全ての Al(3)を考えることになる。

[001]に磁場を印加した場合、図 37 に示したように 4 つの赤玉と 8 つの青玉の 2 サイトの等価なサイトが存在する。以下では赤玉のサイトを 3α、青玉のサイトを 3βと呼ぶ。従ってこの条件の NMR スペクトルは 3αと 3βで強度比 1:2 の 2 サイト分だけ現れる。

[111]に磁場を印加した場合、図 38 に示したように 6 つの赤玉と 3 つの緑玉と 3 つの青玉の 3 サイトが等価なサイトが存在する。以下では赤玉のサイトを 3a、緑玉のサイトを 3b、青玉のサイトを 3c と呼ぶ。従ってこの条件の NMR スペクトルは 3a と 3b と 3c で強度比 2:1:1 の 3 サイト分だけ現れる。

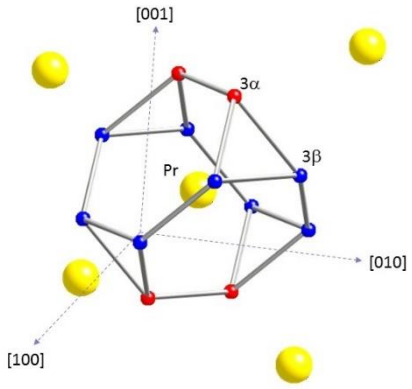


図 37 [001]に磁場を印加した時の Al(3)の対称性

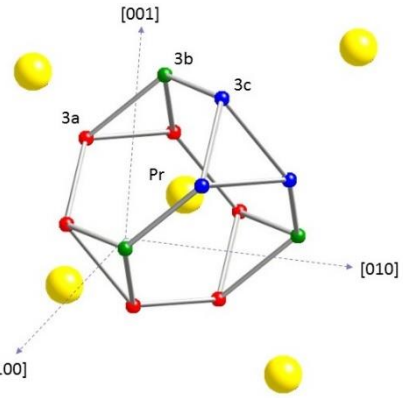


図 38 [111]に磁場を印加した時の Al(3)の対称性

3.2.5 全体のスペクトル

この節では、無秩序相における NMR スペクトルについて述べる。NMR 測定に使用した試料は、東大物性研の中辻研究室で Al セルフフラックス法で作成された。試料は2.05mm × 1.14mm × 73μmの平板上に加工した。このような形状にした理由は、表皮効果および反磁場の分布を考慮したためである。加工した平面の向きを X 線で調べた。使用した装置は Rigaku 社製の R-AXIS RAPIDⅡである。結果は<111>面が向いていた。

図 39 は<100>方向に 6.615 T の磁場を印加した時の、60 K における NMR スペクトルの結果である。^{27}Al 原子核の核スピンは$I = \frac{5}{2}$で、四重極相互作用により 5 本の共鳴線に分裂する。前の節で述べたように、<100>方向に磁場を印加した時、Al(1)は 1 個のグループとなるが、マジックアングルの条件で 1 本の共鳴線となる。Al(2)は 2 つのグループとなり、計 10 本の共鳴線となる。それぞれの Al(2)の原子の個数は 1:2 である。Al(3)も 2 つのグループとなり、計 10 本の共鳴線となる。それぞれの Al(3)の原子の個数は 1:2 である。実際に図 39 では共鳴線の本数は以上の考察と一致している。また、それぞれの Al サイトの強度比は、Al 原子の個数と一致していることを確認している。

図 40 は<111>方向に 6.615 T の磁場を印加した時の、60 K における NMR スペクトルの結果である。このときも同様に、<111>方向に磁場を印加した時、Al(1)は 2 個のグループとなり、計 10 本の共鳴線となる。それぞれの Al(1)の原子の個数は 1:3 である。Al(2)も 2 つのグループとなり、計 10 本の共鳴線となる。それぞれの Al(2)の原子の個数は 1:1 である。Al(3)は 3 つのグループとなり、計 15 本の共鳴線となる。それぞれの Al(3)の原子の個数は 1:1:2 である。今回、Al(1)は 1 つのグループのみが観測されたが、これは Al(1)の原子数が少ないために共鳴線の強度が弱かったためであると考えられる。他の Al サイトについては、共鳴線の本数は以上の考察と一致している。また、それぞれの Al サイトの強度比は、Al 原子の個数と一致していることを確認している。

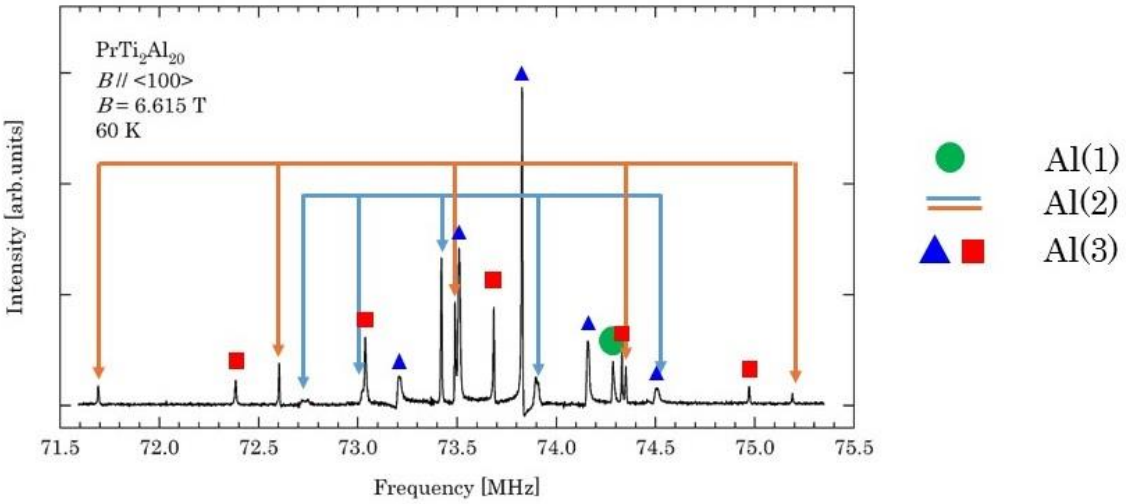


図 39 60 K における<111>方向に磁場を印加した時の NMR スペクトル

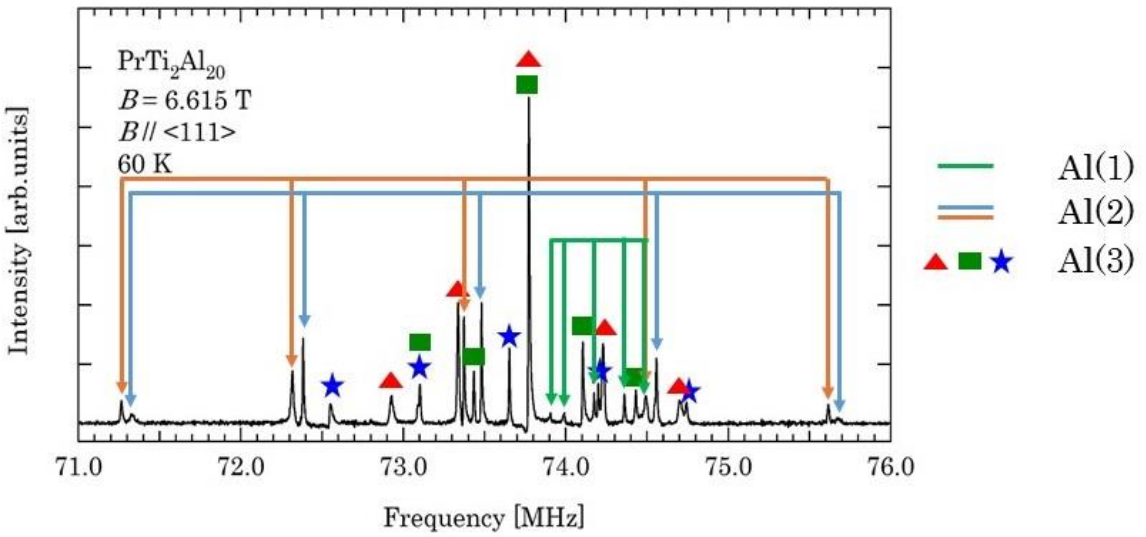


図 40 60 K における<100>方向に磁場を印加した時の NMR スペクトル

3.2.5 Al(2)のサイト決定

数値計算を用いてNMRパラメータを見積もり、加えて、各サイトに対して実空間と対応したサイト決定を行った。ここでは、その詳細を述べる。

原子核が受ける電子との相互作用は、NMR 章で述べたように、Zeeman 相互作用H_zと四重極相互作用H_Qである。これらの相互作用の和について、具体的な形で記述すると以下のようになる。ただし、文字についてはNMRの章と同様にする。

$$\begin{aligned} H &= H_z + H_Q \\ &= -\gamma\hbar\vec{I}\cdot\vec{B} + \frac{1}{6}h\upsilon_Q\left\{\left(3I_z^2 - I^2\right) + \eta\left(I_x^2 - I_y^2\right)\right\} \end{aligned} \tag{61}$$

パラメータはυ_Q、η、B、そして主軸の方向である。

Al(2)は<110>方向に異なる2つの垂直な鏡面を持つ。このような対称性を持つとき、電場勾配の主軸の方向は決まる。しかし、3つの主軸のいずれが最大主軸、最小主軸かを決定することは現時点ではできない。先行研究のTokunagaらは、バンド計算を行ってそれぞれの主軸の方向を求めた(図 41)[18]。A, BはAl(2)をラベルしたものである。最大主軸と磁場との角度をθ、最小主軸と磁場との角度をϕとする。磁場を[001]方向に印加すると、Al(2)は2つのグループに分かれるが、それぞれのθとϕは、$(\theta,\phi) = (90°, 0°), (45°, 90°)$である。また、それぞれのグループは結晶構造の節の$2\alpha$、$2\beta$と対応する。また、磁場を[111]方向に印加すると、Al(2)は2つのグループに分かれるが、それぞれのθとϕは、$(\theta,\phi) = \left(90°, \cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right)\right), \left(\cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right), 0°\right)$である。また、それぞれのグループでは結晶構造の節の2a、2bと対応する。

以上を踏まえて、υ_Q、η、Bをパラメータとして最も実験結果を再現する値を見積もった。このときの見積もりの方法は、実験結果が示す共鳴周波数f_eと、計算結果が示す共鳴周波数f_cの誤差が最小になる値を探した。このときの誤差関数δを次のように定義した。Nは使用した共鳴線の本数である。

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N-1}}\sqrt{\sum_i \left(f_e^{(i)} - f_c^{(i)}\right)^2} \tag{62}$$

計算は以下の手順で行った。

(1) υ_Qとηの値を先行研究の値[18]に固定して、最も実験結果を再現するBの大きさを決定した。

(2) 得られたBの大きさを固定して、δが最小になるυ_Qとηの値を見積もった。

(3) δが最小になるυ_Qとηの値を固定して、もう一度、最も実験結果を再現するBの大きさを決定した。

(4) 得られたBの大きさを固定して、再度、δが最小になるυ_Qとηの値を見積もった。

(5) (3)〜(4)の手順をパラメータの値が収束するまで繰り返した。

以上の手順で決定したBの大きさを固定した状態の、δにおけるυ_Qとηの依存性を表したのが図 42 である。δの値をカラープロットした。δが最小になるυ_Qとηの値はそれぞれ 2.07 MHz と 0.155 である。このときに使用したBの大きさは 2α、2β、2a、2b でそれぞれ 6.621 T、6.624 T、6.621 T、6.617 T である。以上の条件で見積もった共鳴周波数と実験結果を表しているのが図 43 と図 44 である。赤線、青線が計算で見積もった共鳴周波数である。実験結果をおよそ再現している。この計算から実空間に対応したサイト決定を行った(図 45、図 46)。スペクトルの上の赤丸が 2a と 2αで青三角が 2b と 2βである。これは、スペクトルの強度比も説明できる結果である。

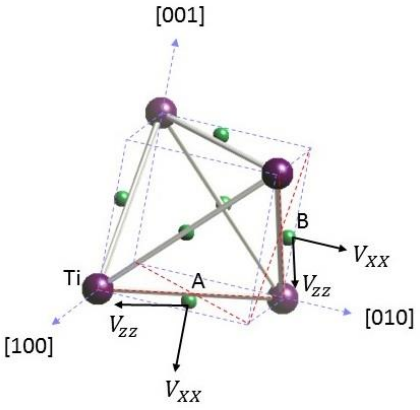


図 41 Al(2)の電場勾配の主軸の方向

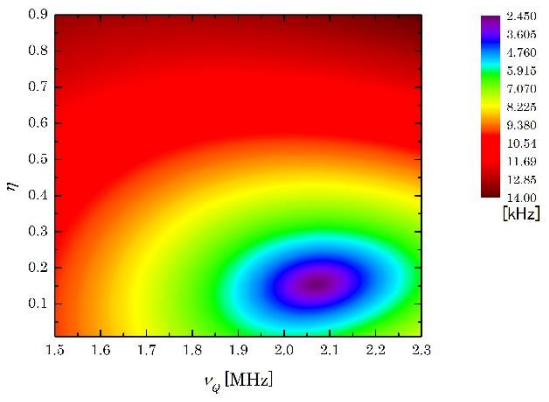


図 42 Al(2)の NMR パラメータ

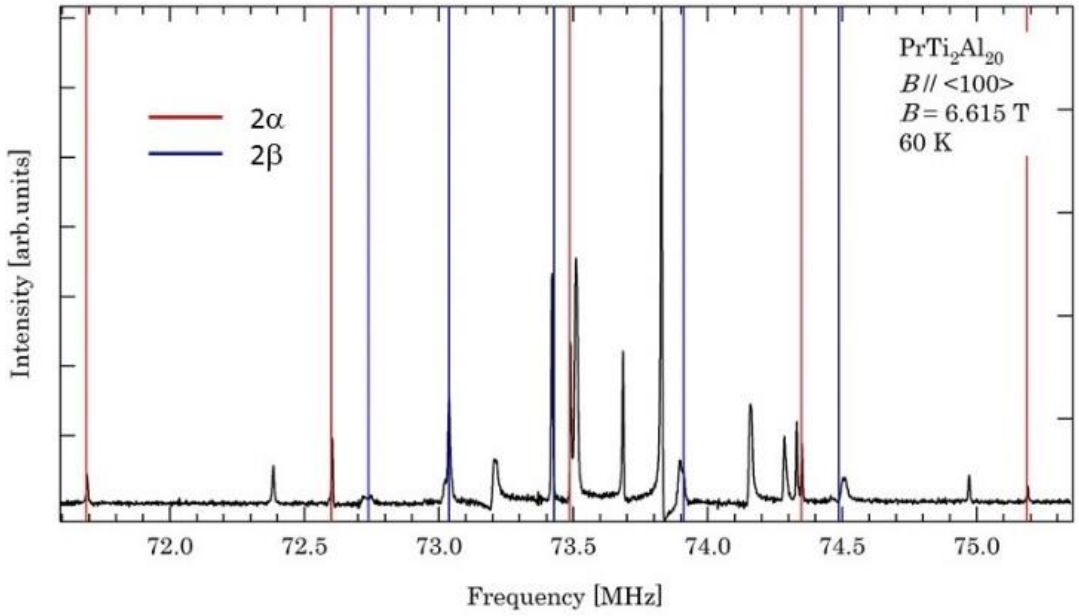


図 43 Al(2)の<100>方向に磁場を印加した時の計算結果

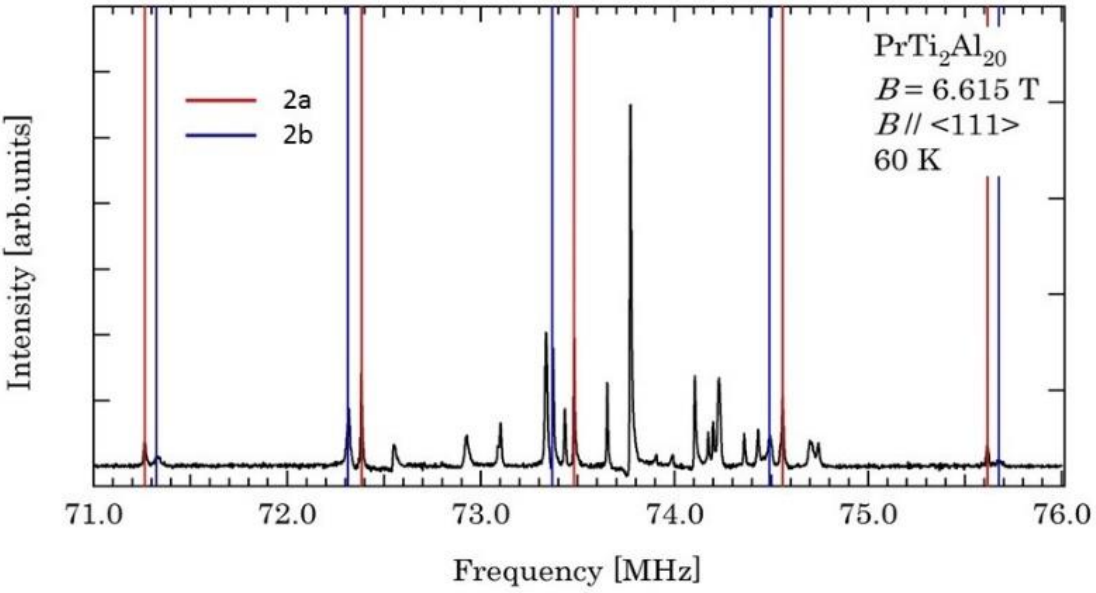


図 44 Al(2)の<111>方向に磁場を印加した時の計算結果

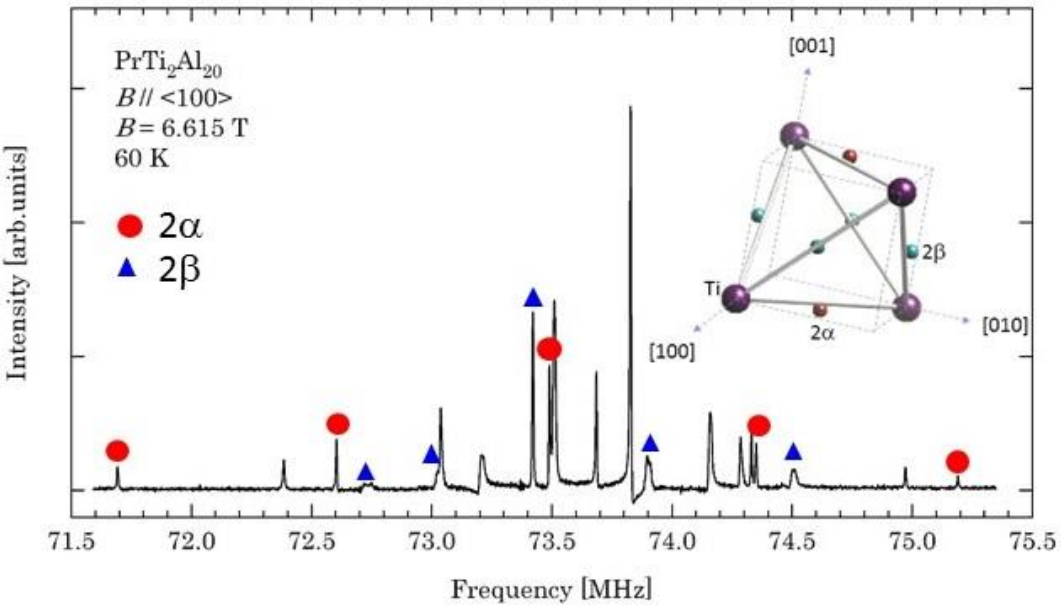


図 45 Al(2)の<100>方向に磁場を印加した時のサイト決定

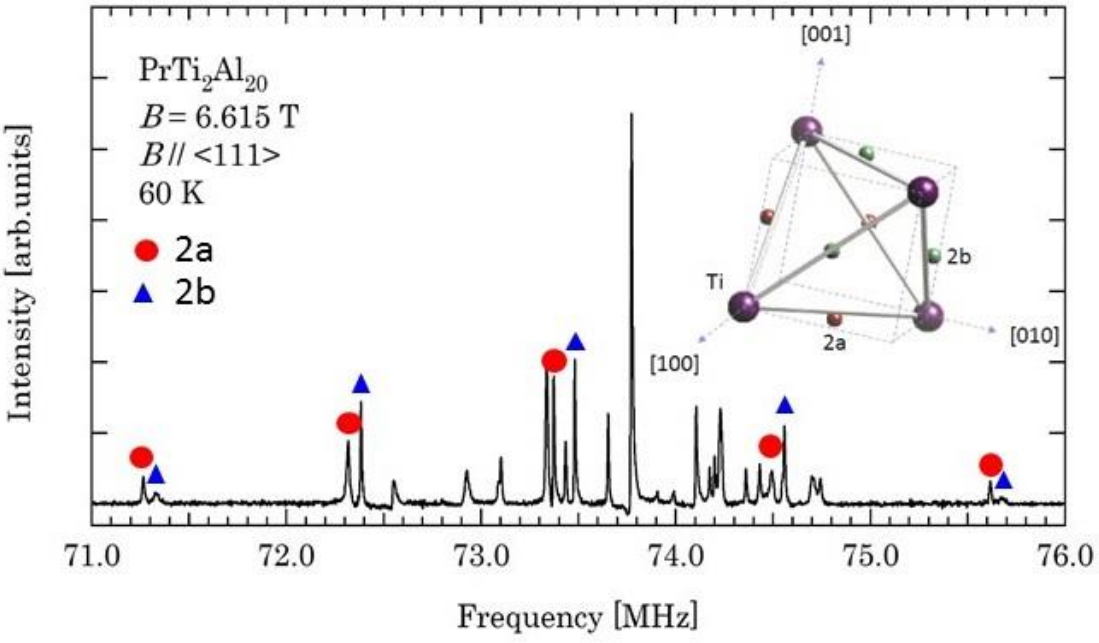


図 46 Al(2)の<111>方向に磁場を印加した時のサイト決定

3.2.5 Al(3)のサイト決定

Al(2)と同様に、Al(3)に対しても数値計算を用いて NMR パラメータを見積もり、加えて、各サイトに対して実空間と対応したサイト決定を行った。

Al(3)の対称性は、<110>方向に一つの鏡面を持つ。Al(2)の場合は<110>方向に異なる 2 つの垂直な鏡面を持っていたので、3 つの主軸の方向が決定できた。Al(3)の場合は、鏡面に垂直な方向に最大主軸を持ち、最小主軸の方向は鏡面に平行な方向のいずれかである。

図 47(a)に示した 3b サイトに注目する。最大主軸V_{ZZ}は鏡面に垂直な方向を向いているので、$V_{ZZ}\ //\ [1\bar{1}0]$である。最小主軸について考える。図 47 のようにV_{XX}から[110]の角度をα[deg]とする。磁場を[111]方向に印加した時、$(\theta,\phi)=\left(90°,\cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)-\alpha\right)$となる。

図 47(a)に示した 3c サイトに注目する。先の 3c サイトに対して Pr 原子が持つ 4 回回映軸を使って180°だけ回転操作を行えば、3b サイトは注目する 3c サイトに移る。主軸に対して同様な対称操作を行えば、3c サイトの主軸と磁場との角度を得ることができる。磁場を[111]方向に印加した時、$(\theta,\phi)=\left(90°,\cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)+\alpha\right)$となる。

図 47(a)に示した 3a サイトに注目する。先の 3c サイトに対して Pr 原子が持つ 4 回回映軸を使って90°だけ回転操作を行えば、3b サイトは注目する 3a サイトに移る。磁場を[111]方向に印加した時、$(\theta,\phi)=\left(\cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right),90°+\alpha\right)$となる。

図 47(b)に示した3αサイトに注目する。これは、図 47(a)の 3b サイトである。磁場を[001]方向に印加した時、$(\theta,\phi)=(90°,90°-\alpha)$となる。

図 47(b)に示した3βサイトに注目する。先の3βサイトに対して Pr 原子が持つ 3 回回転軸を使って120°だけ回転操作を行えば、3αサイトは注目する3βサイトに移る。磁場を[001]方向に印加した時、$(\theta,\phi)=(45°,\alpha)$となる。

以上の考察は、$\alpha=20°$で先行研究[18]が示した値と一致する。

以上を踏まえて、V_{zz}、V_{xx}、Bに加えてαをパラメータとして最も実験結果を再現する値を見積もった。

計算は以下の手順で行った。

(1) $\alpha=20°$と、V_{zz}とV_{xx}の値を先行研究の値[18]で固定して、最も実験結果を再現するBの大きさを決定した。

(2) 得られたBの大きさと、V_{zz}とV_{xx}の値を先行研究の値[18]で固定して、δが最小になるαの値を見積もった。

(3) 得られたBとαの大きさを固定して、δが最小になるυ_Qとηの値を見積もった。

(4) δが最小になるV_{zz}とV_{xx}とαの値を固定して、もう一度、最も実験結果を再現するB

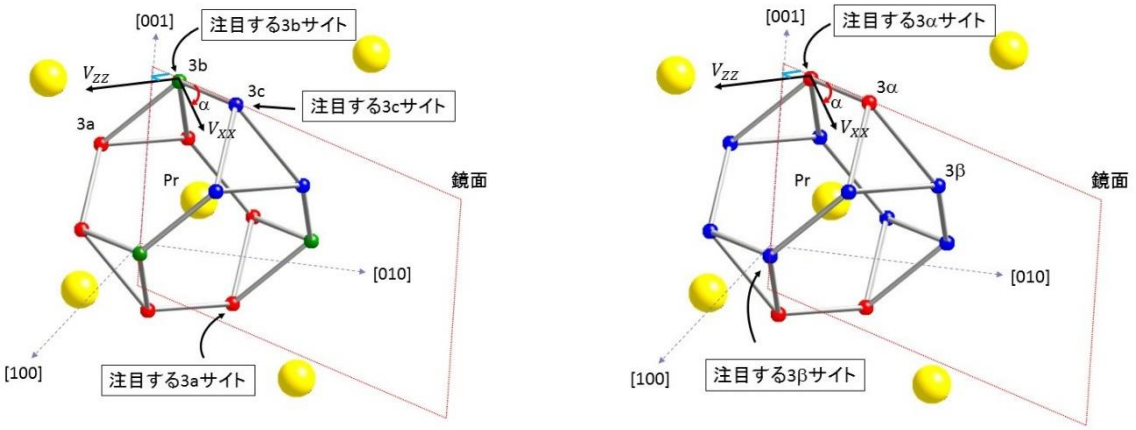
の大きさを決定した。

(5) 得られたBの大きさとδが最小になるV_{zz}とV_{xx}との値を固定して、再度、δが最小になるαの値を再度見積もった。

(6) 得られたBとαの大きさを固定して、δが最小になるV_{zz}とV_{xx}の値を再度見積もった。

(7) (4)～(6)の手順をパラメータの値が収束するまで繰り返した。

以上の手順で決定したBとδが最小になるV_{zz}とV_{xx}の値を固定した状態の、δにおけるαの依存性を表したのが図 48 である。δが最小になるαの値は18.4°である。また、δにおけるV_{zz}とV_{xx}の依存性を表したのが図 49 である。δの値をカラープロットした。このグラフから示されるδが最小になるυ_Qとηの値はそれぞれ 0.986MHz と 0.391 である(主軸とυ_Qとηの関係は NMR の章を参照)。このときに使用したBの大きさは 3α、3β、3a、3b、3c でそれぞれ 6.641 T、6.656 T、6.651 T、6.649T、6.639 T である。以上の条件で見積もった共鳴周波数と実験結果を表しているのが図 50 と図 51 である。赤線、青線、緑線が計算で見積もった共鳴周波数である。実験結果をおよそ再現している。この計算から実空間に対応したサイト決定を行った(図 52、図 53)。スペクトルの上の赤いマークが 3a と 3αで青いマークが 3c と 3βで緑のマークが 3b である。これは、スペクトルの強度比も説明できる結果である。



(a) (b)

図 47 Al(3)の電場勾配の主軸の方向

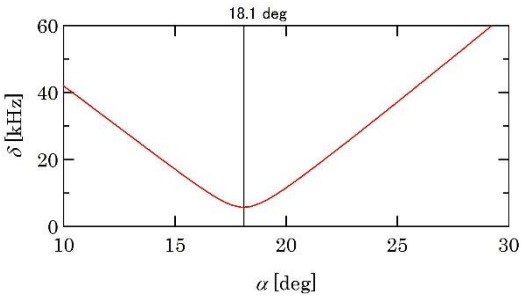


図 48 δの角度依存性

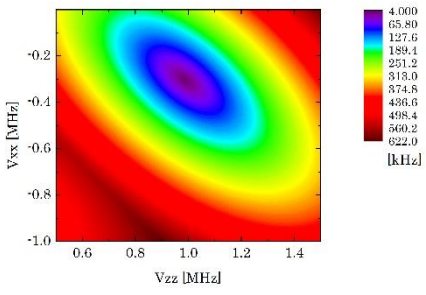


図 49 Al(3)の NMR パラメータ

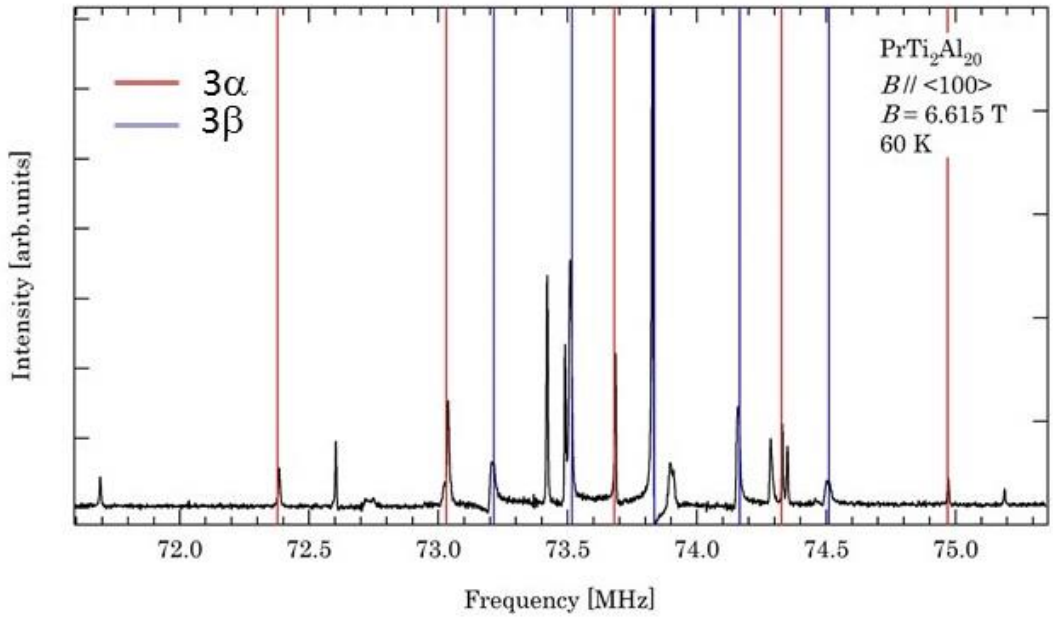


図 50 Al(3)の<100>方向に磁場を印加した時の計算結果

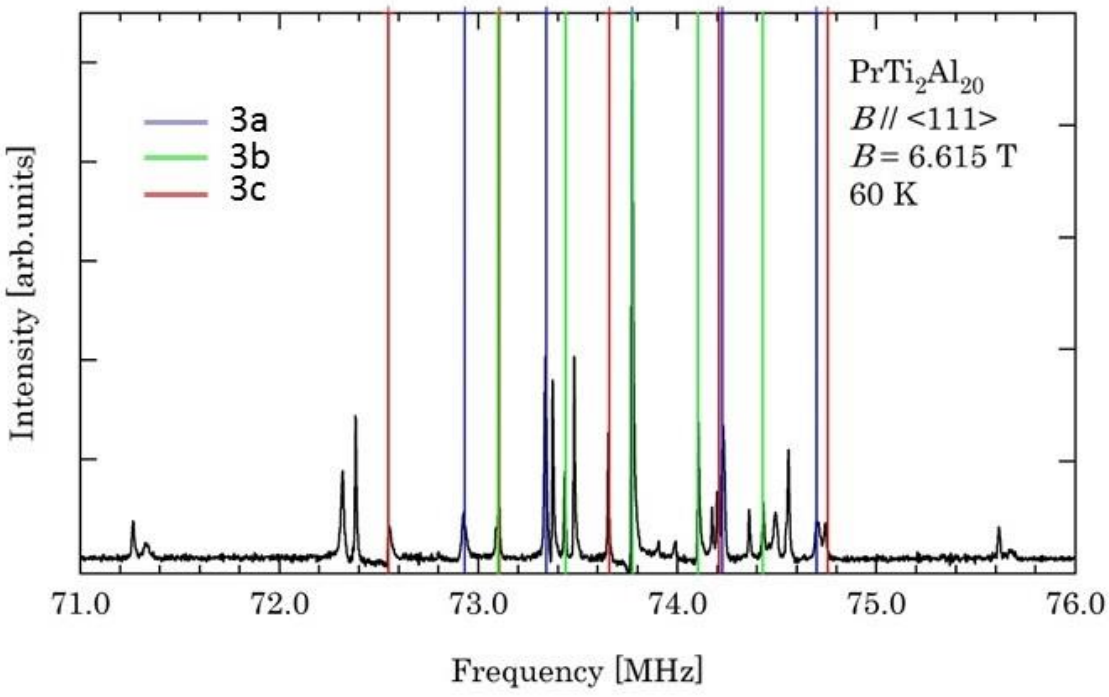


図 51 Al(3)の<111>方向に磁場を印加した時の計算結果

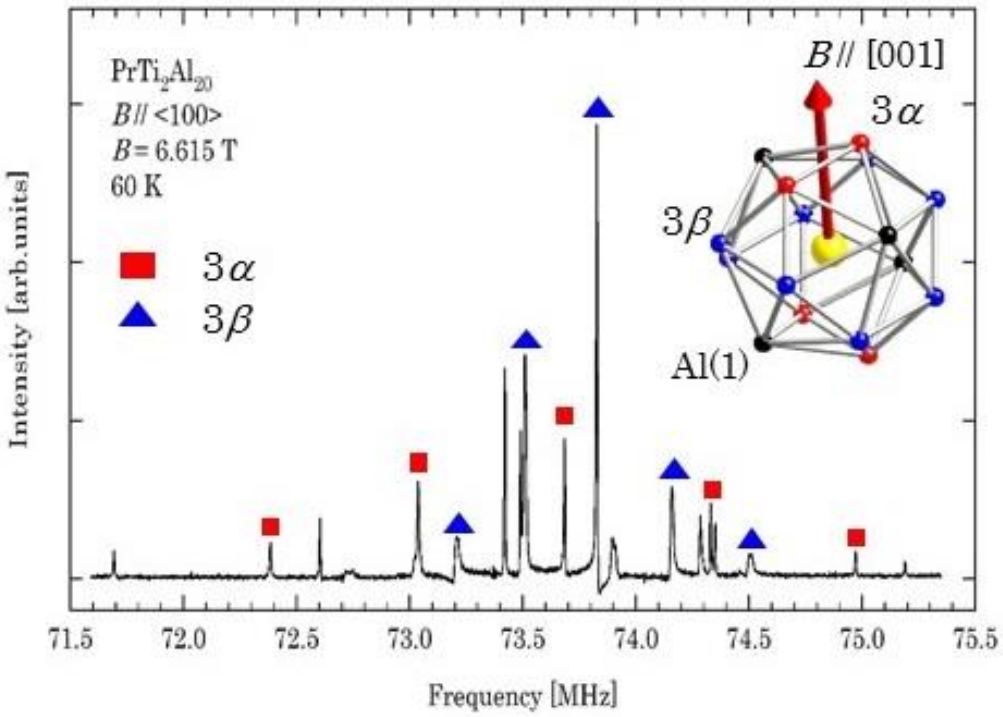


図 52 Al(3)の<100>方向に磁場を印加した時のサイト決定

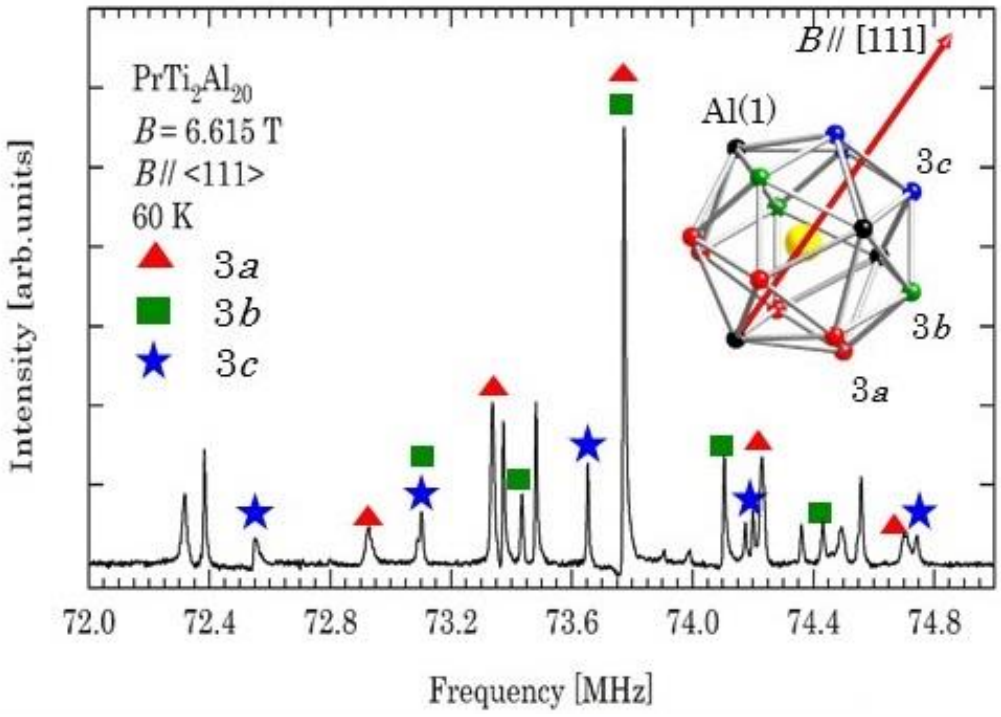


図 53 Al(3)の<111>方向に磁場を印加した時のサイト決定

3.3 Knight シフト

この節では Al(3)の各サイトにおける Knight シフトの温度依存性と、超微細結合定数について述べる。

図 54 は<111>方向に 6.615 T の磁場を印加した時の Knight シフトの温度依存性である。赤丸が 3a サイト、緑四角が 3b サイト、青三角が 3c サイトのシフトの値を示す。全体の温度依存性の傾向を述べる。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 55 は<100>方向に 6.615 T の磁場を印加した時の Knight シフトの温度依存性である。赤丸が 3αサイト、青三角が 3βサイトの値である。全体の温度依存性の傾向を述べる。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 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で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。

以上の Knight シフトの値を y 軸に、磁化率の値を軸にとった *K*-χプロットを作成した。

図 56 は<111>方向に磁場を印加した時の結果である。4.2 K で傾きが変わるが、これは磁場誘起のモーメントが原因である考えられる。本来、4.2 K 以下で<111>方向に磁場を印加してもモーメントの大きさはほとんど変わらないが、磁化測定で印加方向が正確でないため余分にモーメントが誘起された。*K*-χプロットの傾きから、各サイトが持つ超微細結合定数を見積もった。3a サイト、3c サイトでのそれぞれの値は、1.957 kOe/μ_B、1.019 kOe/μ_Bである。また、3b サイトは 50 K で折れ曲がるが、その起源は現在考察中である。

図 57 は<100>方向に磁場を印加した時の結果である。10 K で傾きが変わるのが分かる。これは以下の可能性が考えられる。次の節で述べるが、秩序相の秩序変数は$\hat{O}_{20}$である。磁場を[001]方向に印加した時、分裂した結晶場基底状態の固有状態は$\hat{O}_{20}$の固有状態と同じ対称性を持つ。従って、四極子転移がクロスオーバーとなったために 10 K で傾きが変わったと考えられる。また、<111>方向に磁場を印加した時と同様に、各サイトの超微細結合定数を見積もった。3αサイト、3βサイトでのそれぞれの値は、0.982 kOe/μ_B、1.877 kOe/μ_Bである。以上の *i* サイトにおける超微細結合定数a_{hf}^{i}の結果を表 1 にまとめた。

表 1 各サイトにおける超微細結合定数

B // <111>	3a	3b	3c	*B* // <100>	3α	3β
a_{hf}^{i}[kOe/μ_B]	1.957	-	1.019		0.982	1.877

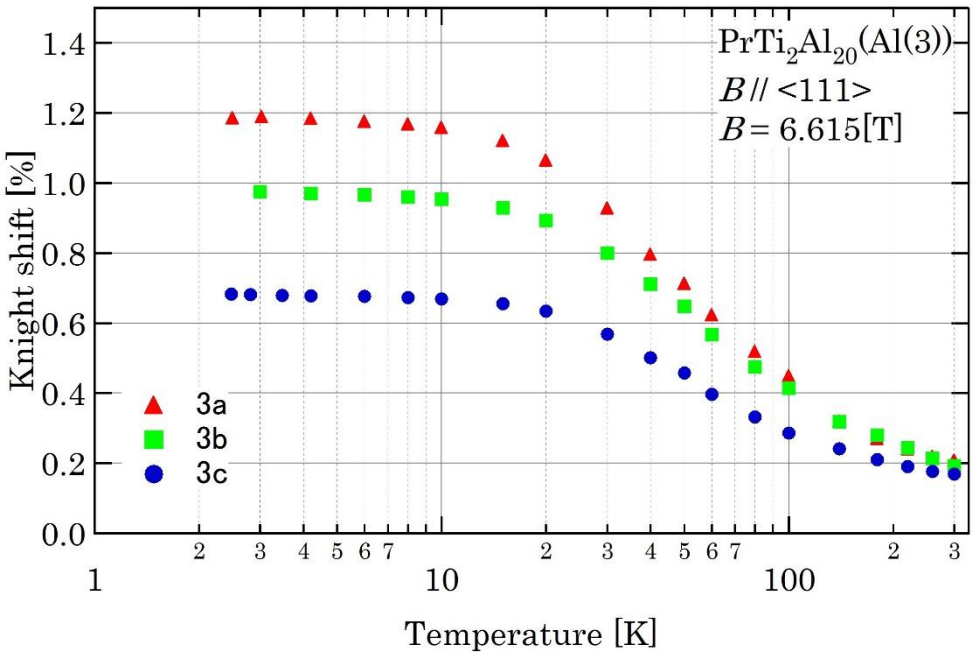


図 54 <111>方向に磁場を印加したときの各サイトの Knight シフト

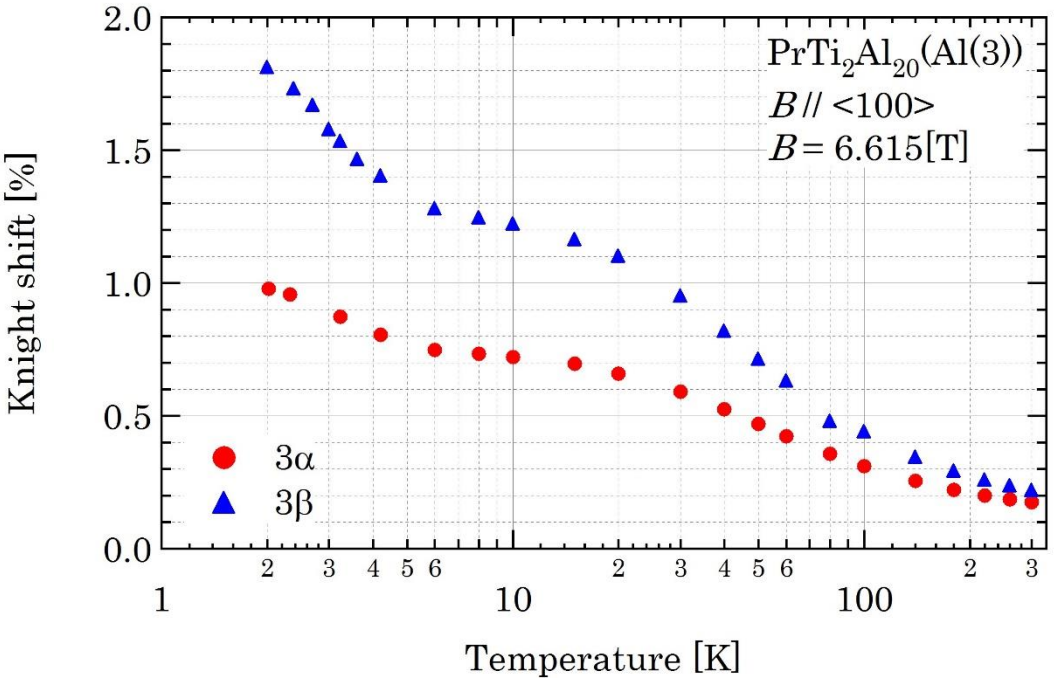


図 55 <100>方向に磁場を印加したときの各サイトの Knight シフト

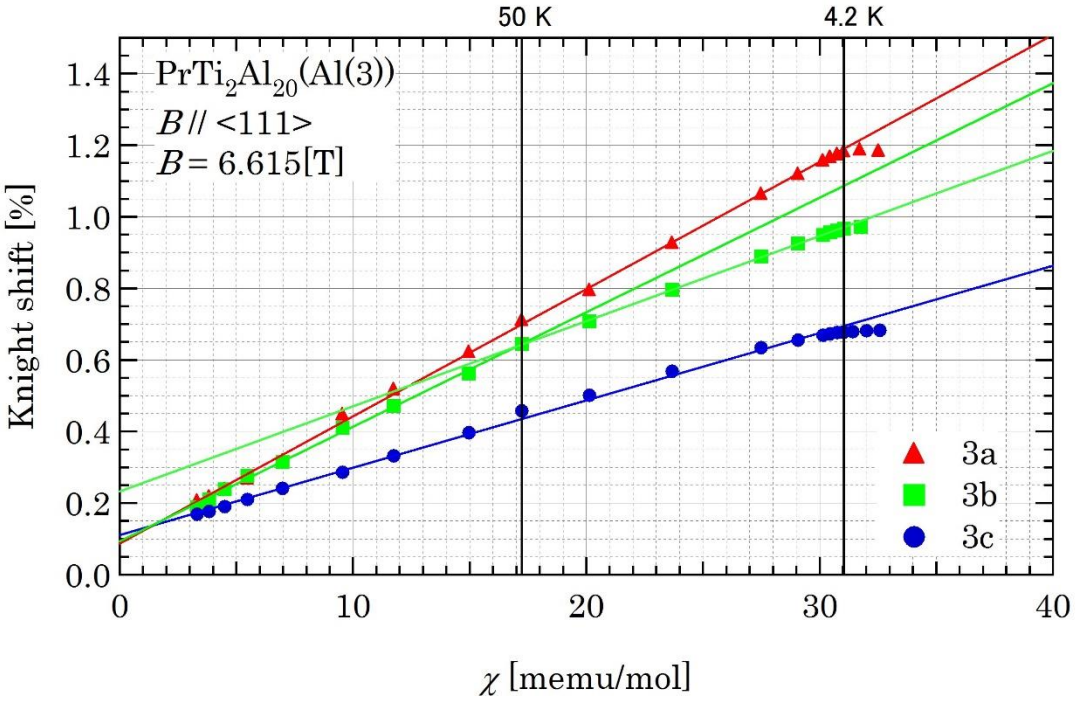


図 56 <111>方向に磁場を印加したときの K-χプロット

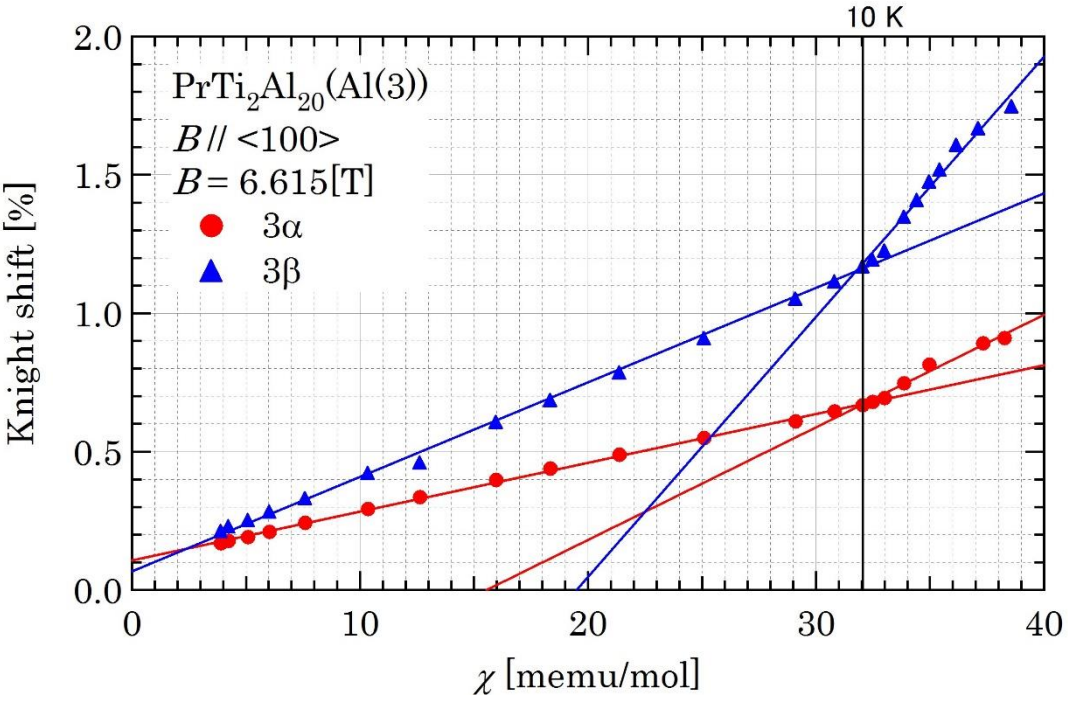


図 57 <100>方向に磁場を印加したときの K-χプロット

3.4 NMR スペクトル(四極子転移前後)

四極子秩序相内で磁場を印加すると、磁気双極子モーメントが誘起される場合がある。また、四極子転移に伴って結晶構造に歪みが生じ、電場勾配が変化する場合がある。つまり、2 K において四極子転移が生じると、NMR スペクトルは分裂する可能性がある。以下で 2 K 前後のスペクトルの変化を詳細に調べる。

3.4.1 *B* // <111>における 3c サイトの測定結果

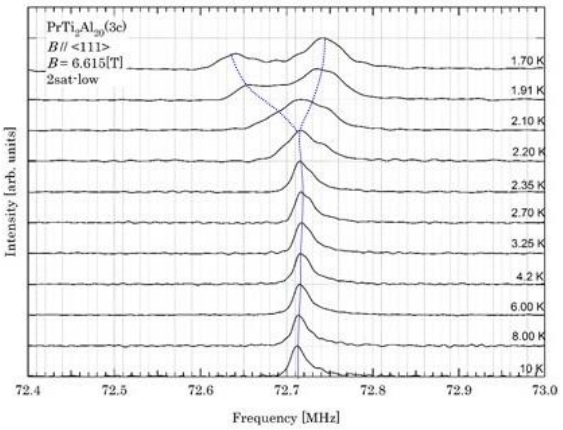


図 58 3c サイトの低周波スペクトル

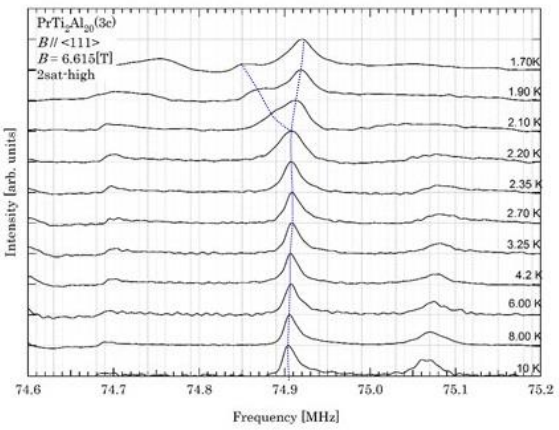


図 59 3c サイトの高周波スペクトル

転移点付近である 10 K から 1.7 K までの 3c サイトにおける NMR スペクトルの結果について述べる。図 58 は$\left|-\frac{5}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{3}{2}\right\rangle$間の共鳴で図 59 は$\left|+\frac{3}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|+\frac{5}{2}\right\rangle$間の共鳴である。6.615 T の磁場を<111>方向に印加している。10 K では一本だったスペクトルが温度の降下に伴っておよそ 2 K でスペクトルが 2 つに分裂した。$\left|-\frac{5}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{3}{2}\right\rangle$間の共鳴では、分裂したスペクトルの内、高周波側のスペクトル方が低周波側の強度より大きい。また、$\left|+\frac{3}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|+\frac{5}{2}\right\rangle$間の共鳴も同様に分裂したスペクトルは高周波側のスペクトルの方が強度が大きい。このような場合、磁気的な効果がスペクトルの分裂に対して主に寄与している。また、$\left|-\frac{5}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{3}{2}\right\rangle$と$\left|+\frac{3}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|+\frac{5}{2}\right\rangle$のスペクトルで分裂幅が異なるのは、構造歪みのような電気的な効果も含まれているためである。以下では、まず超微細結合テンソルについて考察し、次に四極子秩序相に磁場を印加したときの誘起モーメントによる内部磁場について解析する。

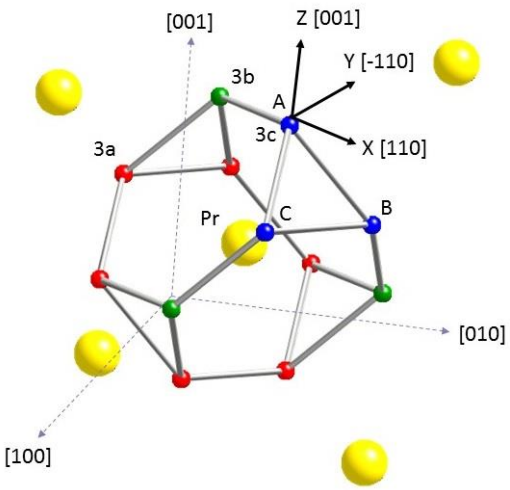


図 60 Pr と Al(3)の籠

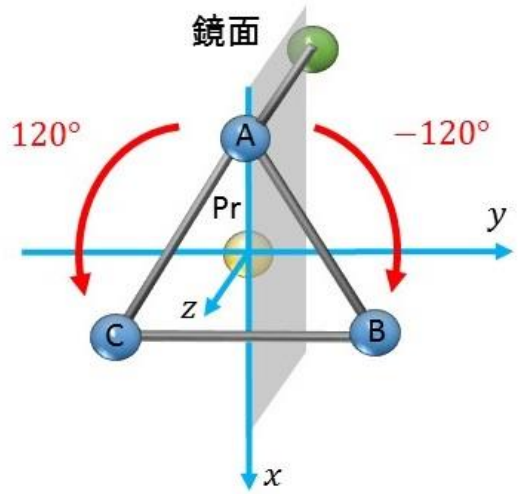


図 61 Al(3)の対称性

図 60 のように 1 個の Pr の籠は 3 つの 3c サイト(青)を含む。それぞれ A、B、C とする。A は 3b サイトとの結合方向と Pr 原子を含む面に鏡面を持つ。まずは、図 60 のように鏡面に垂直方向を Y 軸、[111]方向を Z 軸としたときの XYZ 軸で、A における超微細結合テンソルについて考える。Pr の籠は互いに十分離れているので最隣接の Pr の効果のみを考える。このとき、超微細結合テンソル$\tilde{A}^{A}_{step1}$は、鏡面操作に対するハミルトニアンの不変性より次のように 4 つの成分で書くことができる。

$$\tilde{A}^{A}_{step1} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & A_{xz} \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ A_{xz} & 0 & A_{zz} \end{pmatrix} \tag{63}$$

A から B 又は C に移るには、Pr 原子が持っている[111]方向の 3 回回転軸を使用するのが都合がいい。この操作を行うために、XYZ 座標系から図 61 の xyz 軸座標系への変換について考える。これは、Y 軸周りに$\theta = Cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right)$だけ回転すれば良い。テンソルの変換より、xyz 座標系の A における超微細テンソルは次式のようになる。

$$\tilde{A}^{A}_{step2} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & A_{xz} \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ A_{xz} & 0 & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{A_{xx} - 2\sqrt{2}A_{xz} + 2A_{zz}}{3} & 0 & \frac{\sqrt{2}A_{xx} - A_{xz} - \sqrt{2}A_{zz}}{3} \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}A_{xx} - A_{xz} - \sqrt{2}A_{zz}}{3} & 0 & \frac{A_{xx} + 2\sqrt{2}A_{xz} + 2A_{zz}}{3} \end{pmatrix}$$

$$\equiv \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \tag{64}$$

ところで、Pr 原子は[111]方向に 3 回回転軸を持っている。この対称操作を使って[111]方向を軸として$\pm 120°$回すことで、A の座標系で B と C の超微細結合テンソル$\tilde{A}^{B}_{hf}$、$\tilde{A}^{C}_{hf}$を記述することができる。

$$\tilde{A}^{B}_{hf} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(a+3b) & \frac{\sqrt{3}}{4}(-a+b) & -\frac{1}{2}d \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(-a+b) & \frac{1}{4}(3a+b) & \frac{\sqrt{3}}{2}d \\ -\frac{1}{2}d & \frac{\sqrt{3}}{2}d & c \end{pmatrix} \tag{65}$$

$$\tilde{A}^{C}_{hf} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(a+3b) & \frac{\sqrt{3}}{4}(a-b) & -\frac{1}{2}d \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(a-b) & \frac{1}{4}(3a+b) & -\frac{\sqrt{3}}{2}d \\ -\frac{1}{2}d & -\frac{\sqrt{3}}{2}d & c \end{pmatrix} \tag{66}$$

付録 C に A、B、C の超微細結合テンソルを結晶軸の座標系で載せた。

表 2 四極子秩序変数と誘起双極子モーメント

磁場の印加方向	四極子秩序変数	誘起双極子モーメント
[001]	$\hat{O}_{20}$	$\hat{J}_z$
	$\hat{O}_{22}$	−
[111]	$\hat{O}_{20}$	$2\hat{J}_z - \hat{J}_x - \hat{J}_y$
	$\hat{O}_{22}$	$\hat{J}_x - \hat{J}_y$

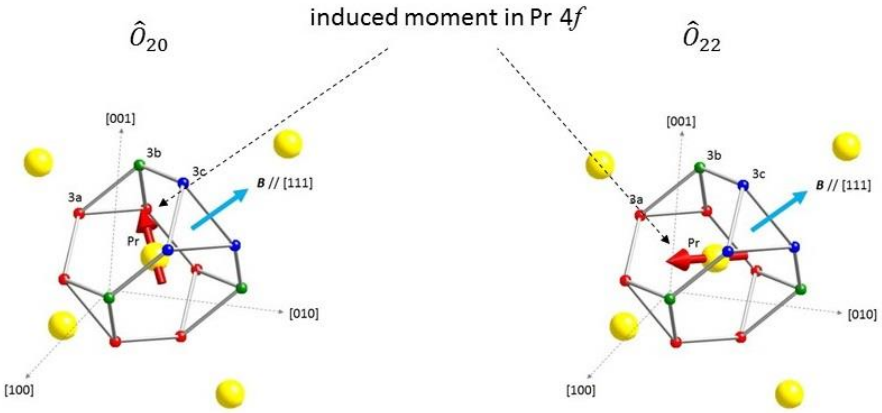


図 62 誘起双極子モーメントの方向

四極子秩序相において磁場を印加した場合、磁気双極子モーメントが誘起される場合がある[15, 29, 30]。$PrTi_2Al_{20}$ の場合、結晶場基底状態が持つ四極子の自由度は$\hat{O}_{20}$と$\hat{O}_{22}$の 2 通りある。それぞれの場合について磁場を印加した時の誘起磁気双極子モーメントについて表 2 にまとめた。ただし、結晶軸の座標系で記述している。特に[111]方向に磁場を印加した場合、$\hat{O}_{20}$と$\hat{O}_{22}$で 2 通りの[111]方向に対する垂直成分が誘起される(図 62)。

図 61 に示した座標系で、$\hat{O}_{20}$と$\hat{O}_{22}$が秩序変数である場合に[111]方向に磁場を印加した時の内部磁場をそれぞれ求める。ただし、十分強い磁場中では磁場の印加方向、すなわち赤字で示した z 方向の内部磁場のみがスペクトルの分裂には重要である。

秩序変数が$\hat{O}_{20}$の場合について考える。このとき、誘起双極子モーメントは$\vec{M} = \left(-\frac{M}{\sqrt{6}} \quad -\frac{M}{\sqrt{6}} \quad \frac{2M}{\sqrt{6}}\right)$と書くことができる。A、B、C が感じる内部磁場$\vec{B}_{in}$は$\vec{B}_{in} = \tilde{A}_{hf}\vec{M}$よりそれぞれ次のようになる。

$$\vec{B}_{in}^{A} = (-Ma \quad 0 \quad -Md) \tag{67}$$

$$\vec{B}_{in}^{B} = \left(-\frac{M}{4}(a+3b) \quad \frac{\sqrt{3}}{4}M(-a+b) \quad \frac{M}{2}d\right) \tag{68}$$

$$\vec{B}_{in}^{C} = \left(-\frac{M}{4}(a+3b) \quad \frac{\sqrt{3}}{4}M(a-b) \quad \frac{M}{2}d\right) \tag{69}$$

次に、秩序変数が$\hat{O}_{22}$の場合について考える。このとき、誘起双極子モーメントは$\vec{M} = \left(\frac{M}{\sqrt{2}} \quad -\frac{M}{\sqrt{2}} \quad 0\right)$と書くことができる。A、B、C が感じる内部磁場$\vec{B}_{in}$はそれぞれ次のようになる。

$$\vec{B}_{in}^{A} = (0 \quad -Mb \quad 0) \tag{70}$$

$$\vec{B}_{in}^{B} = \left(\frac{\sqrt{3}}{4}M(a-b) \quad -\frac{M}{4}(3a+b) \quad -\frac{\sqrt{3}}{2}Md\right) \tag{71}$$

$$\vec{B}_{in}^{C} = \left(\frac{\sqrt{3}}{4}M(-a+b) \quad -\frac{M}{4}(3a+b) \quad \frac{\sqrt{3}}{2}Md\right) \tag{72}$$

反強四極子秩序相の場合は、符号が逆転した誘起双極子モーメントも存在する。以上を考慮して、スペクトルの分裂数を表 3 にまとめた。強四極子秩序相(FQ)と反四極子秩序相(AFQ)の 2 通りの場合と、秩序変数が$\hat{O}_{20}$と$\hat{O}_{22}$の場合の計 4 通りについて考えた。

表 3 3c サイトのスペクトルの分裂数

	$\hat{O}_{20}$	$\hat{O}_{22}$
FQ	2	3
AFQ	4	3

よって $PrTi_2Al_{20}$ の秩序相は、強四極子秩序相で秩序変数は$\hat{O}_{20}$であるとスペクトルの分裂は説明することができる。

次に、誘起双極子モーメントの大きさを見積もる。方法は次のようにする。まず、スペクトルの分裂は誘起双極子モーメントの効果に加えて電気的な効果も寄与している。これらの効果のうち、誘起双極子モーメントの効果の大きさを考える。次に、式(67)~(69)から誘起双極子モーメントによる分裂幅は$\frac{3}{2}\gamma Md$であるので、dを求めることでMを見積もる。γは ^{27}Al の磁気回転比である。

図 63(a)のように 2 つのスペクトルが存在しているとする。これらのスペクトルが電気的な効果と磁気的な効果により分裂したとする。電気的な効果は、NMR の章の電気四重極相互作用に対応する。二次摂動の効果を無視した場合、一般にスペクトルは中心周波数は変わらずに左右対称に等間隔で分裂する。従って、電気的な効果のみがスペクトルの分裂に寄与している場合は、図 63(b)のように中心に鏡面があるように対称的に分裂する。一方、磁気的な効果は Zeeman 相互作用に対応する。磁場の大きさに比例して、エネルギー準位の分裂幅は大きくなる。従って、磁気的な効果のみがスペクトルの分裂に寄与している場合は、図 63(c)のように平行移動したように分裂する。これらの効果が合わさっている場合について考える。図 63(b) (c)のように文字を定義すると、低周波側のスペクトルの分裂幅は$(f_b -$

$f_a)+(\upsilon_b-\upsilon_a)$となる。また、高周波側のスペクトルの分裂幅は$(f_b-f_a)-(\upsilon_b-\upsilon_a)$となる。従って、低周波側の分裂幅と高周波側の分裂幅の和を 2 で割れば磁気的な効果が得られる。

以上の考察により、$\left|-\frac{5}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{3}{2}\right\rangle$と$\left|+\frac{3}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|+\frac{5}{2}\right\rangle$のスペクトルの分裂幅を使って誘起双極子モーメントによる分裂幅を求めた。

次に$\tilde{A}_{hf}^{A}$を求める。NMR の章の超微細相互作用の節で求めた式(19)を使って、iサイトにおける超微細結合定数a_{hf}^{i}と超微細結合テンソルの成分で次の連立方程式が成り立つ。但し、3a サイト、3b サイト、3αサイト、3βサイトの超微細結合テンソルは付録に載せた。

$$\begin{cases} \frac{1}{3}\left(2A_{xx}+2\sqrt{2}A_{xz}+A_{zz}\right)=a_{hf}^{3c} \\ \frac{1}{3}\left(2A_{xx}-2\sqrt{2}A_{xz}+A_{zz}\right)=a_{hf}^{3b} \\ \frac{1}{2}\left(2A_{yy}+A_{zz}\right)=a_{hf}^{3a} \\ A_{zz}=a_{hf}^{3\alpha} \\ \frac{1}{2}\left(A_{xx}+A_{yy}\right)=a_{hf}^{3\beta} \end{cases} \tag{73}$$

表 1 にまとめた超微細結合定数を使ってこの連立方程式を解くと、次式のような A の超微細結合テンソルを得る。但し、座標系は図 60 で定義したものを書く。

$$\tilde{A}_{hf}^{A}=\begin{pmatrix} 1.31 & 0 & -0.19 \\ 0 & 2.44 & 0 \\ -0.19 & 0 & 0.98 \end{pmatrix}\left[{}^{kOe}/_{\mu_B}\right] \tag{74}$$

以上を踏まえて、M~$0.24\mu_B$となった。

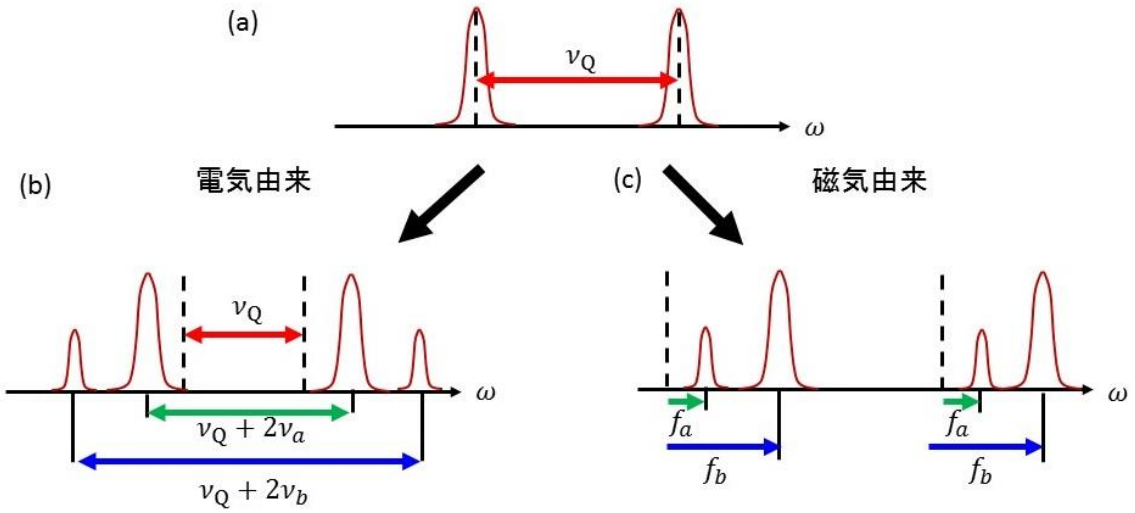


図 63 スペクトルの分裂の様子

3.4.2 B // <111>における 3a サイトと 3b サイトの測定結果

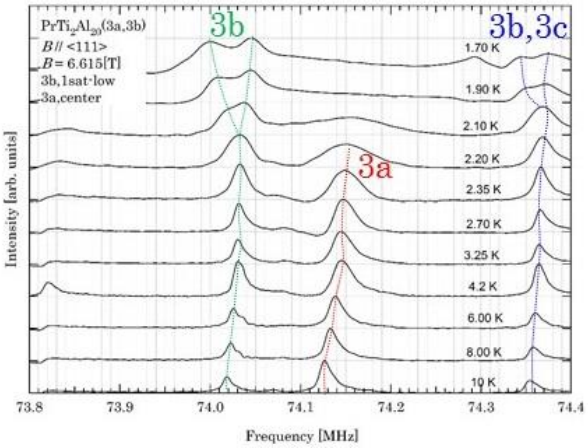


図 64 3a サイトと 3b サイトのスペクトル

図 64 は 3a サイトの$\left|-\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|+\frac{1}{2}\right\rangle$間の NMR スペクトルと 3b サイトの$\left|-\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|+\frac{1}{2}\right\rangle$間の NMR スペクトルである。10 K から 1.70 K までの温度範囲で測定した。6.615 T の磁場を<111>方向に印加している。3b サイトについて、10 K では一本だったスペクトルが温度の降下に伴っておよそ 2 K でスペクトルが 2 つに分裂した。また、3a サイトは線幅が広がり、分離が困難となった。3c サイトの解析と同様にして、3a サイトと 3b サイトに対して内部磁場の解析を行った。各秩序変数に対してのスペクトルの分裂は表 4 と表 5 にまとめた。

表 4 3a サイトのスペクトルの分裂数

	$\hat{O}_{20}$	$\hat{O}_{22}$
FQ	3	3
AFQ	6	6

表 5 3b サイトのスペクトルの分裂数

	$\hat{O}_{20}$	$\hat{O}_{22}$
FQ	2	3
AFQ	4	3

3b サイトの結果について、強四極子秩序相で秩序変数は$\hat{O}_{20}$であるとスペクトルの分裂は説明することができる。

3.4.3 B // <100>における 3αサイトと 3βサイトの測定結果

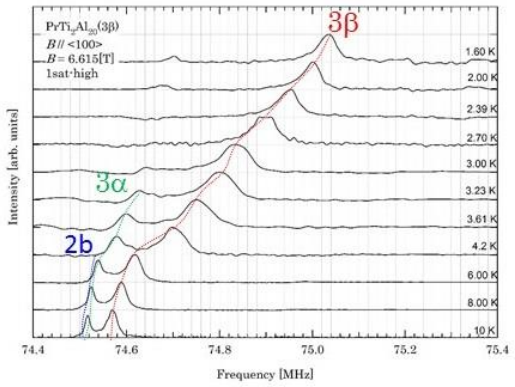


図 65 3βサイトのスペクトル

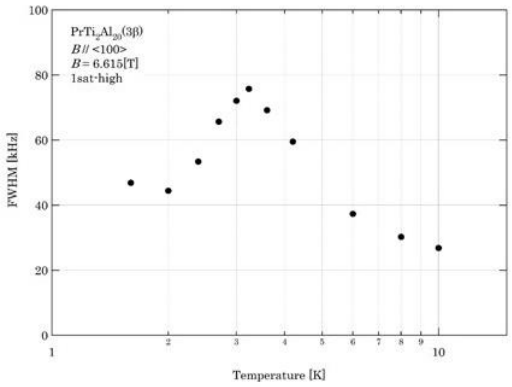


図 66 3βサイトの半値幅

図 65 は 3βサイトの$\left|+\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|+\frac{3}{2}\right\rangle$間の NMR スペクトルである。10 K から 1.60 K までの温度範囲で測定した。6.615 T の磁場を<100>方向に印加している。1.6 K と 10 K のスペクトルに分裂はない。

図 66 は図 65 のスペクトルの半値幅(FWHM)の温度依存性を表している。温度の降下に伴って、スペクトルの半値幅は 3 K 付近まで大きくなり、その後、半値幅は小さくなっている。同じ傾向は 3αサイトでも見られる(図 67、図 68)。

次に 3b サイトの$\left|-\frac{3}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|-\frac{1}{2}\right\rangle$間の NMR スペクトルと$\left|+\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow \left|+\frac{3}{2}\right\rangle$間の NMR スペクトルを比較する(図 69)。4.2 K は高周波側に、2.39 K は低周波側にどちらもスペクトルが尾を引いている。これは、磁気的な効果によるものである。ところで、秩序変数が$\hat{O}_{20}$である場合、秩序相において[001]方向に磁場を印加すると、誘起双極子モーメントが磁場に平行に誘起される。秩序相では、誘起モーメントの分だけスペクトルはよりシフトする。仮に、図 63 の温度範囲で秩序相と無秩序相が共存していると考えると、以下の理由で図 62 は説明できる。温度の降下に伴って秩序相が発達すると、誘起モーメントの効果でシフトしたスペクトルの強度は大きくなる。一方、無秩序相は減衰し、スペクトルの強度は小さくなる。その結果として、半値幅が 3 K 付近で最も大きくなった。

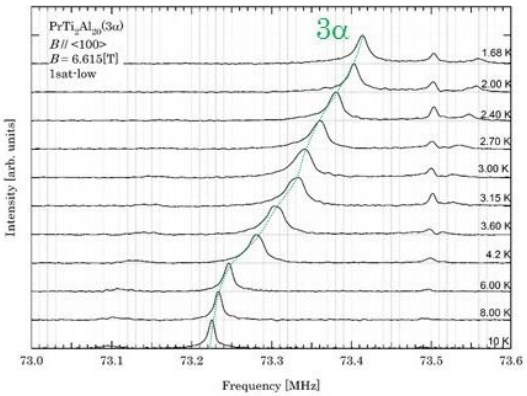


図 67 3αサイトのスペクトル

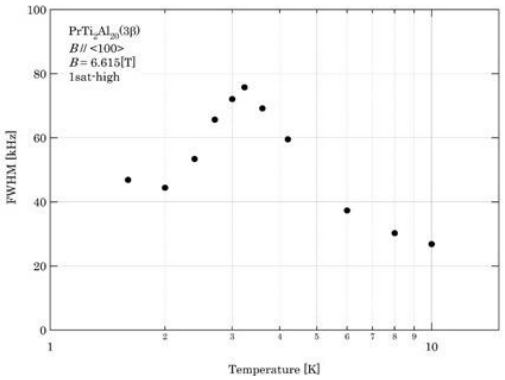


図 68 3αサイトの半値幅

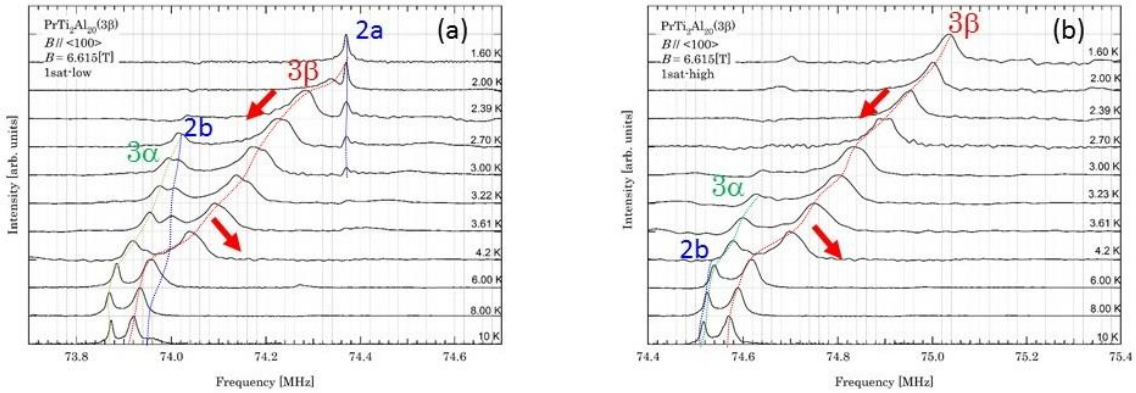


図 69 3βサイトのスペクトルの比較

3.5 核磁気緩和率

Tokunaga らが<111>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[18]。今回、<111>方向および<100>方向で様々なサイトについてより詳細に核磁気緩和率の振る舞いを調べた。

図 70 は 3a、3b、3c サイトの核磁気緩和率の温度依存性を表している。6.615 T の磁場を<111>方向に印加した。また、温度は 1.5 K から 300 K までの範囲で測定した。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。

図 71 は 3α、3βサイトの核磁気緩和率の温度依存性を表している。3α、3βサイトの核磁気緩和率の温度依存性を表している。6.615 T の磁場を<111>方向に印加した。また、温度は 1.5 K から 300 K までの範囲で測定した。30 K 以上では、<111>方向に磁場を印加した時と同様に、温度の降下に伴って緩和率は減少している。30 K 以下では 4.2 K まで緩和率はほぼ一定である。4.2 K 以下では再び減少している。

図 72 は 3c サイトの先行研究の緩和率の測定結果である。3.0 T から 8.5 T までの磁場を<111>方向に印加している。また、図 73 は我々が測定した 3c サイトの結果である。4.005 T、6.615 T、11.014 T の磁場を<111>方向に印加した。先行研究の結果と我々の結果はほぼ一致している。

緩和率の磁場依存性の詳細を調べるために、3αサイトと 3c サイトについて、3.22 K と 6.00 K で緩和率の磁場依存性を測定した(図 74、図 75)。4.0 T から 11.1 T までの磁場の範囲で測定した。3c サイトでは、磁場の増加に伴って緩和率も増加している。また、3αサイトでは、8 T 以上で 6.00 K では磁場の増加に伴って一定となる傾向にあるのに対して、3.22 K では減少している。

これらの緩和率の起源について、現在 2 つの可能性を考えている。一つ目は電気四極子の揺らぎに付随して、磁気双極子が揺らいでいる可能性である。このとき、緩和率は磁場の二乗に比例し、先行研究の測定した磁場依存性は説明できる。しかし、我々の測定結果の<100>方向に磁場を印加した時の結果を説明することはできない。二つ目の可能性は、磁気八極子が揺らいでいる可能性である。以下ではそれぞれの可能性について考察する。

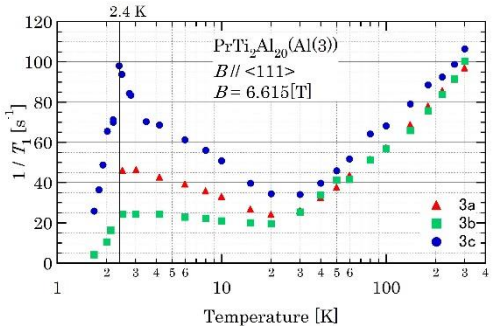


図 70 磁場を<111>方向に印加したときの緩和率

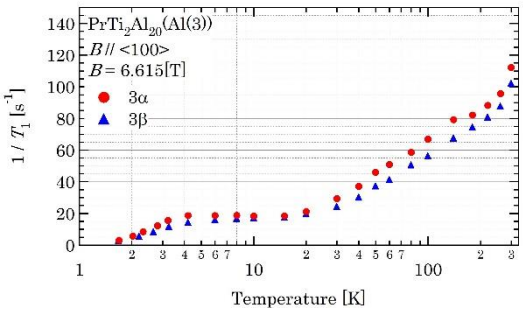


図 71 磁場を<100>方向に印加した時の緩和率

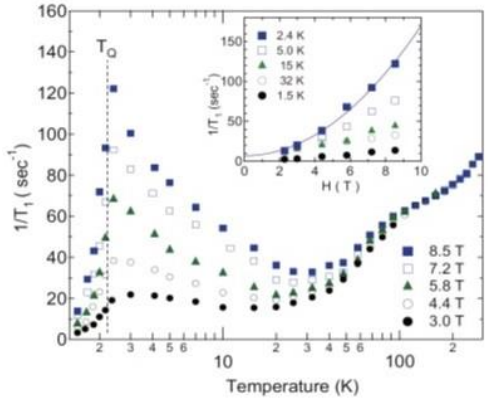


図 72 先行研究の緩和率[18]

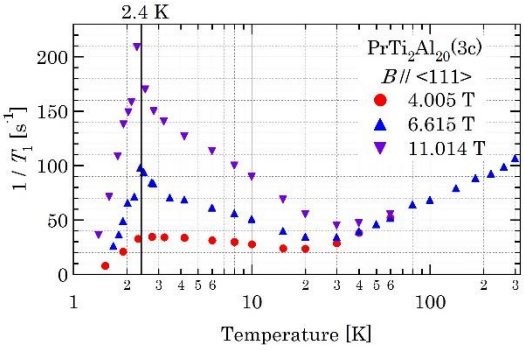


図 73 3c サイトの緩和率の温度依存性

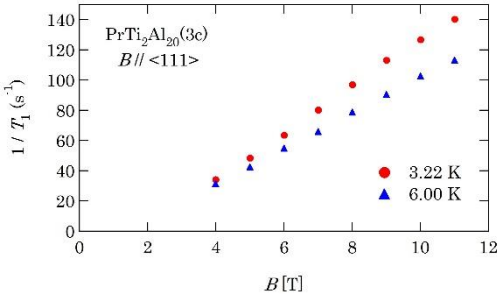


図 74 3c サイトの緩和率の磁場依存性

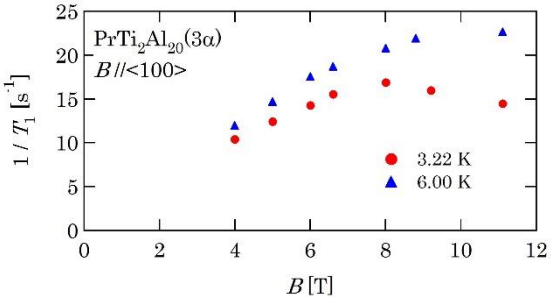


図 75 3αサイトの緩和率の磁場依存性

3.5.1 四極子揺らぎの相関関数

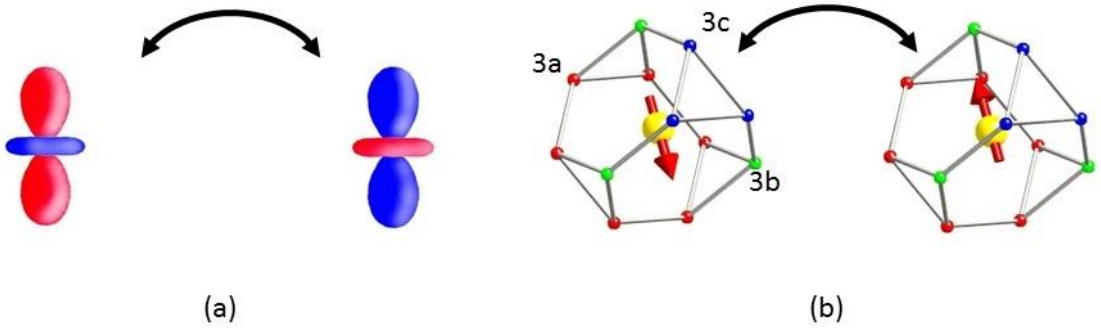


図 76 四極子揺らぎの概略図

電気四極子モーメントの揺らぎに付随して、磁気双極子モーメントが揺らぐことで核の緩和機構に寄与するというモデルについて考察する。

まずは直感的にこの緩和機構を理解するために図 76 を示す。(a)は$\hat{O}_{20}$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。$\hat{O}_{20}$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、(a)のような状態間で揺らいでいる場合、(b)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$\hat{O}_i$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$\vec{J}$は次のように書くことができる。

$$\vec{J} = \vec{n} \cdot \mu O_i \tag{75}$$

μは定数で、O_iは四極子演算子$\hat{O}_i$の期待値である。このとき、超微細結合テンソル$\tilde{A}$を使って超微細磁場$\vec{B}_{hf}$は次のように書くことができる。

$$\vec{B}_{hf}(t) = \tilde{A} \cdot \vec{n} \cdot \mu O_i(t) \tag{76}$$

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。

$$\langle \vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle = \left\{\left(\vec{\alpha}^{\dagger} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{n}\right)^2 + \left(\vec{\beta}^{\dagger} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{n}\right)^2\right\}\mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle \tag{77}$$

以下では Al の各サイトについて式(77)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$\langle \vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_i$として、式(77)、式(73)、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。以下に示すのは$\hat{O}_{20}$が 2 つの状態間で揺らいでいる場合の

結果である。

$$\langle \vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3a} = \left(\frac{3}{2}A_{xx}^2 + 2A_{xz}^2 + \frac{1}{6}A_{yy}^2 + \frac{2}{3}A_{yy}A_{zz} + \frac{2}{3}A_{zz}^2\right)\mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle$$
$$= 5.883 \times \mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle \quad (78)$$

$$\langle \vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3b}$$
$$= \left(\frac{1}{6}A_{xx}^2 + \frac{2\sqrt{2}}{3}A_{xx}A_{xz} + \frac{4}{3}A_{xz}^2 + \frac{3}{2}A_{yy}^2 + \frac{2}{3}A_{yy}A_{zz} + \frac{4\sqrt{2}}{3}A_{xz}A_{zz}\right.$$
$$\left. + \frac{2}{3}A_{zz}^2\right)\mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle$$
$$= 10.205 \times \mu^2\langle O_i(t)O_i(0)\rangle \quad (79)$$

$$\langle \vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3c}$$
$$= \left(\frac{1}{6}A_{xx}^2 - \frac{2\sqrt{2}}{3}A_{xx}A_{xz} + \frac{4}{3}A_{xz}^2 + \frac{3}{2}A_{yy}^2 + \frac{2}{3}A_{xx}A_{zz} - \frac{4\sqrt{2}}{3}A_{xz}A_{zz}\right.$$
$$\left. + \frac{2}{3}A_{zz}^2\right)\mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle$$
$$= 11.391 \times \mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle \quad (80)$$

$$\langle \vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3\alpha} = \left(\frac{1}{2}A_{xx}^2 + \frac{3}{2}A_{xz}^2 + \frac{1}{2}A_{yy}^2 + A_{zz}^2\right)\mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle$$
$$= 4.865 \times \mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle \quad (81)$$

$$\langle \vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3\beta} = \left(A_{xx}^2 + A_{yy}^2 + A_{zz}^2\right)\mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle$$
$$= 7.725 \times \mu^2\langle O_i(\tau)O_i(0)\rangle \quad (82)$$

各サイトにおける相関関数の比は 3a：3b：3c = 1.0：1.7：1.9、3α：3β = 1.0：1.6 となった。図 77 と図 78 は 3b サイトと 3βサイトの 1/T_1 を 1 とした時の各サイトの比を表している。計算値である式(78)~(82)とは一致しなかった。

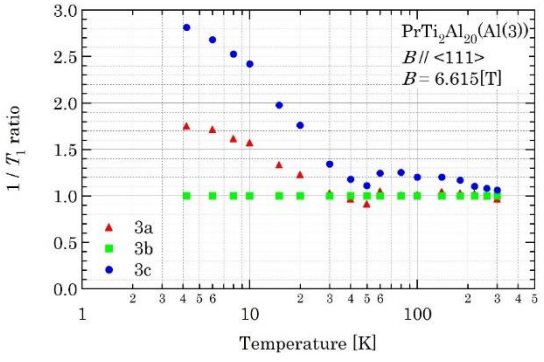


図 77 磁場を<111>方向に印加した時の緩和率の比

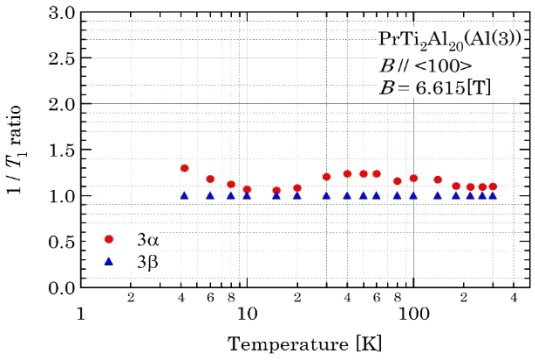


図 78 磁場を<100>方向に印加した時の緩和率の比

3.5.2 八極子揺らぎの相関関数

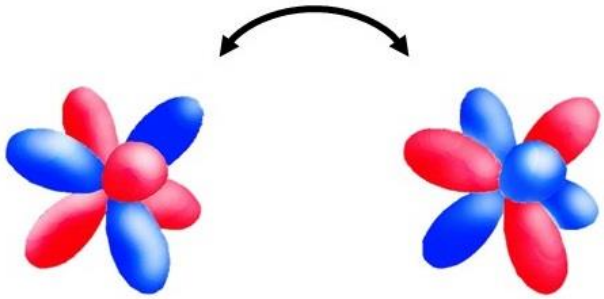


図 79 八極子揺らぎの概略図

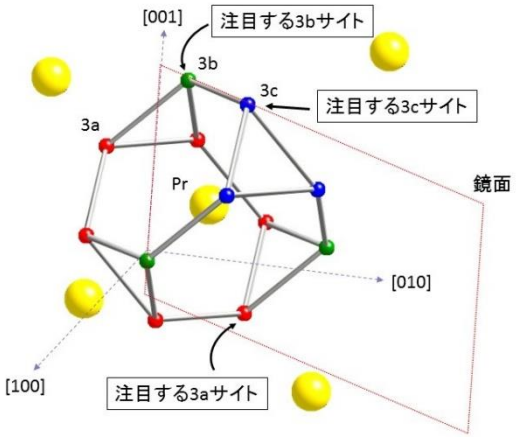


図 80 磁場を<111>方向に印加した時の注目した Al サイト

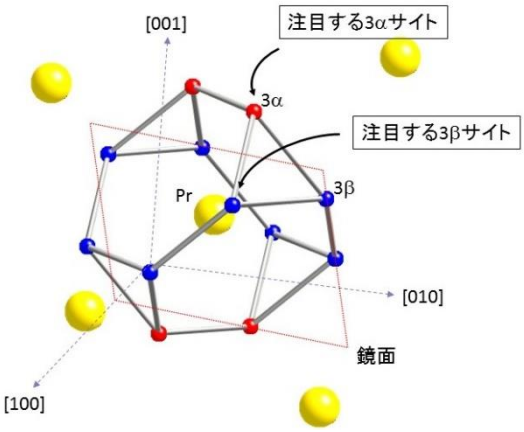


図 81 磁場を<100>方向に印加した時の注目した Al サイト

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 79 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偏極を表している。

T_{xyz}の揺らぎが緩和機構に寄与している場合の、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、式(77)と同様にして次のようになる。

$$\langle \vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle = \left\{\left(\vec{\alpha}^{\dagger}\cdot A\vec{n}\right)^2 + \left(\vec{\beta}^{\dagger}\cdot A\vec{n}\right)^2\right\}\mu^2\langle T_{xyz}(\tau)T_{xyz}(0)\rangle \qquad (83)$$

ここで、Aはテンソルではなく定数である。

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$\vec{J}$を使って次のように書かれる。

$$T_{xyz} = J_xJ_yJ_z + J_yJ_zJ_x + J_zJ_xJ_y - J_xJ_zJ_y - J_yJ_xJ_z - J_zJ_yJ_x \qquad (84)$$

また、鏡映に対する磁気双極子モーメントの対称性について考える。図 80 に示した 3c サイトに注目する。[1 -1 0]鏡映面上に 3c サイトはある。J_zとJ_x+J_yは鏡映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、鏡映によりJ_xは$-J_y$、J_yは$-J_x$、J_zは$-J_z$になる。以上を考慮すると、T_{xyz}は偶パリティであることが分かる。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。T_{xyz}と$\vec{I}$の相互作用H_oは対称操作に対して不変であるようにそれぞれの結合が制限され、次式となる。

$$H_o=-\gamma\hbar A\left(I_x-I_y\right)T_{xyz} \tag{85}$$

式(85)からT_{xyz}が 3c サイトに作る内部磁場は[1 -1 0]方向であることが分かる。

図 80 に示した 3b サイトに注目する。先の 3c サイトに対して Pr 原子が持つ 4 回回映軸を使って180°だけ回転操作を行えば、3c サイトは 3b サイトに移る。従って、注目している 3b サイトが感じる内部磁場は[-1 1 0]方向である。

図 80 に示した 3a サイトに注目する。先の 3c サイトに対して Pr 原子が持つ 4 回回映軸を使って90°だけ回転操作を行えば、3c サイトは 3a サイトに移る。従って、注目している 3b サイトが感じる内部磁場は[1 1 0]方向である。

図 81 に示した 3αサイトに注目する。先の 3c サイトと同じサイトなので感じる内部磁場の方向は[1 -1 0]方向である。

図 81 に示した 3βサイトに注目する。図のように[1 0 -1]鏡映面が存在し、この鏡面を使った鏡映操作で先の 3αサイトは 3βサイトに移る。従って、感じる内部磁場の方向は[0 1 -1]方向である。

以上の考察により、式(83)を使ってiサイトにおける横揺らぎの相関関数の和を$\langle\vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_i$を各サイトについて 3.5.1 節と同様にして計算した。

$$\langle\vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3a}=\frac{1}{3}A^2\mu^2\langle T_{xyz}(\tau)T_{xyz}(0)\rangle \tag{86}$$

$$\langle\vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3b}=A^2\mu^2\langle T_{xyz}(\tau)T_{xyz}(0)\rangle \tag{87}$$

$$\langle\vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3c}=A^2\mu^2\langle T_{xyz}(\tau)T_{xyz}(0)\rangle \tag{88}$$

$$\langle\vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3\alpha}=A^2\mu^2\langle T_{xyz}(\tau)T_{xyz}(0)\rangle \tag{89}$$

$$\langle\vec{B}_{hf}(\tau)\vec{B}_{hf}(0)\rangle_{3\beta}=\frac{1}{2}A^2\mu^2\langle T_{xyz}(\tau)T_{xyz}(0)\rangle \tag{90}$$

各サイトの相関関数の比は 3a：3b：3c = 1.0：3.0：3.0、3α：3β= 2.0：1.0 となり、図 77 と図 78 の結果と計算値は一致しなかった。

今回行った四極子揺らぎのモデルと八極子揺らぎのモデルのそれぞれの計算結果と実験結果は一致しなかった。この緩和の機構の解明は今後の重要な課題である。

第 4 章　結論

本研究では、四極子秩序相をもつ籠状化合物 $PrTi_2Al_{20}$ について、単結晶を用いた ^{27}Al-NMR 測定を行った。

60 K の無秩序相で、<100>方向と<111>方向に磁場を印加して、各サイトの共鳴線の位置を調べた。各共鳴線の位置から、実空間と対応したサイト決定に成功した。

四極子転移前後で<111>方向に磁場を印加した時、スペクトルの分裂が観測された。この分裂は、秩序相が強四極子秩序で、秩序変数が$\hat{O}_{20}$であると説明することができる。

四極子転移前後で<100>方向に磁場を印加した時、スペクトルの半値幅は 3 K をピークとする温度依存性を持つことが観測された。これは、無秩序相と秩序相が共存していると考えると説明することができる。

核磁気緩和率の温度依存性について、<111>方向に磁場を印加した時、先行研究と同じ結果を得た[18]。緩和率は磁場に対して異方性を持ち、その起源は 2 つの可能性が考えられる。一つ目は電気四極子の揺らぎに付随して、磁気双極子が揺らいでいる可能性である。このとき、緩和率は磁場の二乗に比例し、先行研究の測定した磁場依存性は説明できる。しかし、我々の測定結果の<100>方向に磁場を印加した時の結果を説明することはできない。二つ目の可能性は、磁気八極子が揺らいでいる可能性である。以上の可能性については今後の課題である。

付録 A 結晶軸を軸とした 3a サイトの超微細結合テンソル

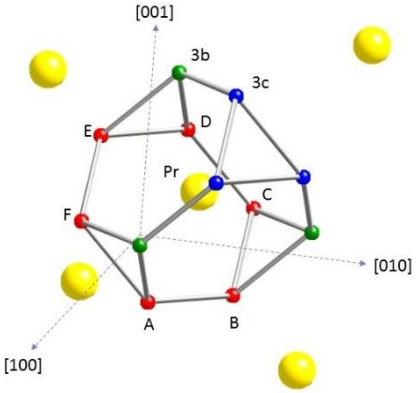


図 82 3a サイトのラベル

3a サイトのラベルを図 82 のようにする。3a サイトのラベルiにおける超微細結合定数$\tilde{A}_{hf}^{i}$は、結晶軸の座標で次のように書くことができる。ただし、基準は 3.4.1 節で使用したサイトと同様である。

$$\tilde{A}_{hf}^{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & A_{zz} \end{pmatrix} \tag{91}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{B} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & A_{zz} \end{pmatrix} \tag{92}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{C} = \begin{pmatrix} A_{zz} & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) \end{pmatrix} \tag{93}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{D} = \begin{pmatrix} A_{zz} & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) \end{pmatrix} \tag{94}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{E} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & A_{zz} & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) \end{pmatrix} \tag{95}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{F} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & A_{zz} & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{2}(-A_{xx}+A_{yy}) & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) \end{pmatrix} \tag{96}$$

付録 B 結晶軸を軸とした 3b サイトの超微細結合テンソル

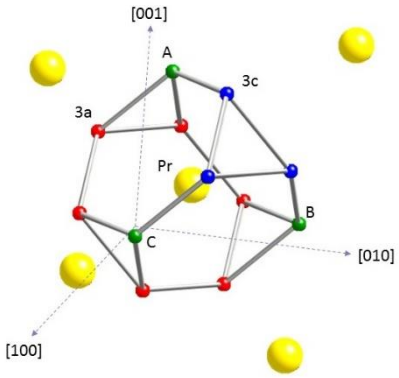


図 83 3b サイトのラベル

3b サイトのラベルを図 83 のようにする。3b サイトのラベルiにおける超微細結合定数$\tilde{A}_{hf}^{i}$は、結晶軸の座標で次のように書くことができる。ただし、基準は 3.4.1 節で使用したサイトと同様である。

$$\tilde{A}_{hf}^{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & A_{zz} \end{pmatrix} \tag{97}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{B} = \begin{pmatrix} A_{zz} & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) \end{pmatrix} \tag{98}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{C} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & A_{zz} & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) & -\frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) \end{pmatrix} \tag{99}$$

付録 C 結晶軸を軸とした 3c サイトの超微細結合テンソル

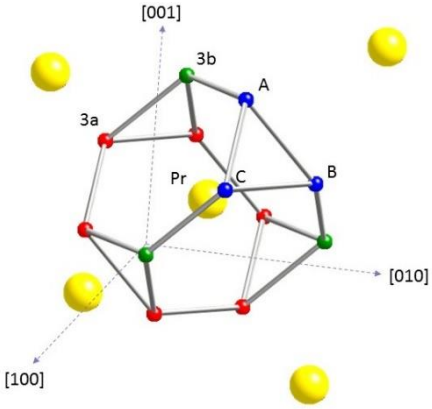


図 84 3c サイトのラベル

3c サイトのラベルを図 84 のようにする。3c サイトのラベルiにおける超微細結合定数$\tilde{A}_{hf}^{i}$は、結晶軸の座標で次のように書くことができる。ただし、基準は 3.4.1 節で使用したサイトと同様である。

$$\tilde{A}_{hf}^{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & A_{zz} \end{pmatrix} \tag{100}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{B} = \begin{pmatrix} A_{zz} & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) \end{pmatrix} \tag{101}$$

$$\tilde{A}_{hf}^{C} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & A_{zz} & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} \\ \frac{1}{2}(A_{xx}-A_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}A_{xz} & \frac{1}{2}(A_{xx}+A_{yy}) \end{pmatrix} \tag{102}$$

参考文献

1. J.P. Franck, F.D. Manchester, and D.L. Martin, *The Specific Heat of Pure Copper and of Some Dilute Copper+Iron Alloys Showing a Minimum in the Electrical Resistance at Low Temperatures*. Vol. 263. 1961. 494-507.
2. J. Kondo, Progress of Theoretical Physics, **32**,1 (1964), 37-49
3. F. Steglich, et al., Physical Review Letters, **43**,25 (1979), 1892-1896
4. K. Miyake, S. Schmitt-Rink, and C. Varma, Physical Review B, **34**,9 (1986), 6554-6556
5. H.R. Ott, et al., Physical Review Letters, **50**,20 (1983), 1595-1598
6. G. Stewart, et al., Physical Review Letters, **52**,8 (1984), 679-682
7. S. Nakatsuji, et al., Nat Phys, **4**,8 (2008), 603-607
8. D. Cox, Physical Review Letters, **59**,11 (1987), 1240-1243
9. F. J. Ohkawa, Journal of the Physical Society of Japan, **52**,11 (1983), 3897-3906
10. K. Matsubayashi, et al., Physical Review Letters, **109**,18 (2012),
11. K. Matsubayashi, et al., Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013), **3**,3 (2014),
12. A. Sakai, K. Kuga, and S. Nakatsuji, Journal of the Physical Society of Japan, **81**,8 (2012), 083702
13. A. Sakai and S. Nakatsuji, Journal of Physics: Conference Series, **391**, (2012), 012058
14. A. Sakai and S. Nakatsuji, Journal of the Physical Society of Japan, **80**,6 (2011), 063701
15. T.J. Sato, et al., Physical Review B, **86**,18 (2012),
16. M. Koseki, et al., Journal of the Physical Society of Japan, **80**,Suppl.A (2011), SA049
17. M. Matsunami, et al., Physical Review B, **84**,19 (2011),
18. Y. Tokunaga, et al., Physical Review B, **88**,8 (2013),
19. 瀧川仁, 物性研究, **93**,6 (2010), 782-815
20. C.P. スリクター, *磁気共鳴の原理*. 1998: シュプリンガーフェアラーク東京.
21. E.L. Hahn, Physical Review, **80**,4 (1950), 580-594
22. A.L. Fetter and J.D. Walecka, *多粒子系の量子論*. 1911: マグロウヒルブック.
23. 朝山邦輔, *遍歴電子系の核磁気共鳴*. 物性科学選書. 2002, 東京: 裳華房.
24. E.R. Andrew and D.P. Tunstall, Proceedings of the Physical Society, **78**,1 (1961), 1
25. A. Narath, Physical Review, **162**,2 (1967), 320-332
26. A. Suter, et al., Journal of Physics: Condensed Matter, **10**,26 (1998), 5977
27. K.R. Lea, M.J.M. Leask, and W.P. Wolf, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **23**,10 (1962), 1381-1405

28. W.J. Sabine Niemann, Journal of solid state chemistry, **114**, (1995),
29. R. Shiina, H. Shiba, and P. Thalmeier, Journal of the Physical Society of Japan, **66**,6 (1997), 1741-1755
30. 鬼丸孝博, 物性研究, **97**,4 (2012), 764-790

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 2 年間はあっという間でした。振り返えると、最先端の研究に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。博士課程に進むにあたり、より一層努力をしていく所存であります。

初めに、中辻先生、中辻研の辻本真規さんには、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す。ありがとうございました。

指導教官の瀧川仁先生には NMR について何も知らなかった私に懇切丁寧に基礎から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。

助教授の吉田誠博士には、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、根気強く毎日私と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、物理の基礎的な考え方を不勉強な私にいつも丁寧に教えて頂きました。いつも、武田さんの鋭い意見には感銘を受けています。また、今後の私の人生に役立つ貴重な意見を頂きました。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私の研究に対する意見など、色々と気にかけて頂きました。いつでも真剣に私の話を聴いて頂ける姿勢には精神的な支えとなりました。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。博士課程も共に進みますが、これからも切磋琢磨して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。これからも研究室ブログを頑張って下さい。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。ありがとうございました。

新物質部門の同期である榊原研の笠原君、中辻研の鈴木君は、関東に来ての初めてできた他研究室の友人でした。研究室の垣根を越えて議論する重要性を教えて頂きました。物理関係以外にも共に過ごした時間はかけがえのない財産です。ありがとうございました。

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。