

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 27 年度

修士論文

正方格子物質  $AMoOPO_4Cl$  ( $A=Rb,K$ ) の  
磁気構造とスピンドYNAMICS

2016 年 1 月 26 日提出  
指導教員 瀧川 仁 教授

中村 夏菜子





# 目次

## 第1章 序論

1.1	量子揺らぎとフラストレーション	1
1.2	二次元正方格子フラストレーション	3
1.3	$A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$ ( $A=\text{Rb},\text{K}$ ) の基礎物性	7
1.3.1	結晶構造	7
1.3.2	磁化率	9
1.3.3	磁化曲線	12
1.3.4	比熱	12
1.4	研究目的	13

## 第2章 NMR

2.1	共鳴原理	14
2.2	超微細磁場	16
2.2.1	超微細磁場	16
2.2.2	超微細結合テンソルとナイトシフト	16
2.2.3	磁気秩序相における NMR スペクトル	18
2.3	核スピン-格子緩和時間 $T_1$	20
2.4	スピンエコー法	23
2.4.1	スピンエコー法	23
2.4.2	$T_1$ の測定	25

## 第3章 測定

3.1	試料	28
3.2	測定装置	28
3.3	測定	29

## 第4章 実験結果と考察

4.1	粉末試料を用いた $^{31}\text{P}$ -NMR 測定	30
4.1.1	$^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル	30
4.1.2	粉末パターンの解析及び超微細結合定数の決定	31
4.1.3	$^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの磁場依存性	34
4.1.4	核磁気緩和率 $1/T_1$	36
4.2	RbMoOPO <sub>4</sub> Cl 単結晶試料を用いた $^{31}\text{P}$ -NMR 測定	38
4.2.1	$^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル	38
4.2.2	$^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの磁場依存性	48
4.2.3	スピンプロップ転移	51
4.2.4	核磁気緩和率 $1/T_1$	61

第5章	まとめ	75
-----	-----	----

## 参考文献

## 謝辞

# 第1章 序論

## 1.1 量子揺らぎとフラストレーション

磁性体において、スピン間に働く相互作用は長距離秩序の形成を促し、強磁性状態や反強磁性状態に代表される磁気秩序相が現れる。ところが、スピンの量子揺らぎや相互作用の競合によって、長距離秩序の形成が妨げられると、非自明な磁気状態が実現することが期待される。

スピン自由度に生じる量子効果は、スピン間に働く相互作用の束縛が小さい、低次元系で顕著になる。このため、一次元や二次元格子といった低次元格子系は様々なタイプの量子磁性が実現する系として興味を持たれる。さらに、相互作用の競合は多様な基底状態を実現させる。これは、相互作用の競合がスピンの安定配置を一つに決めることを妨げ、磁氣的にフラストレートした状態を実現させるためである。例えば、図 1.1 に示すように、正三角形の頂点にスピンを置くことを考える。相互作用として反強磁性的な最近接相互作用のみを考え、上向きか下向きしかとることのできないイジングスピンを考える。頂上のスピンを上向き、左下のスピンを下向きに固定すると、3つ目のスピンは上下どちらを向いてもどちらかのスピンと逆を向くことができず、基底状態に縮退が残る。また、図 1.2 に示すように  $J_1$  が強磁性で  $J_2$  が反強磁性である一次元鎖では、 $J_1$  と  $J_2$  が競合し、一意な基底状態をとることができない。フラストレーションが生ずる場合は、前者のような最近接相互作用しか働いていないが格子の幾何学的構造のために相互作用に競合が起こる場合と後者のようにスピン間に最近接相互作用以外の長距離相互作用が働くことによる場合が考えられる。

量子性の強い低次元格子系では、このようなフラストレーションによる揺らぎと量子揺らぎが相まって、スピン液体状態、**valence bond crystals**、スピネマチック相など新奇な状態が発現すると期待されている[1.2]。

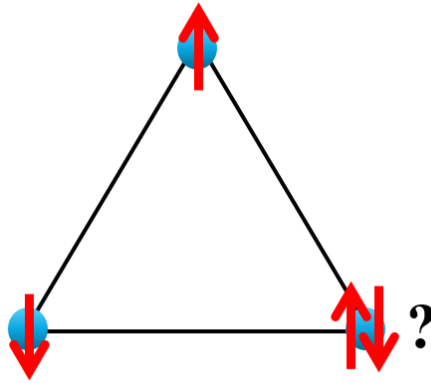


図 1.1：三角格子上に置かれたスピン

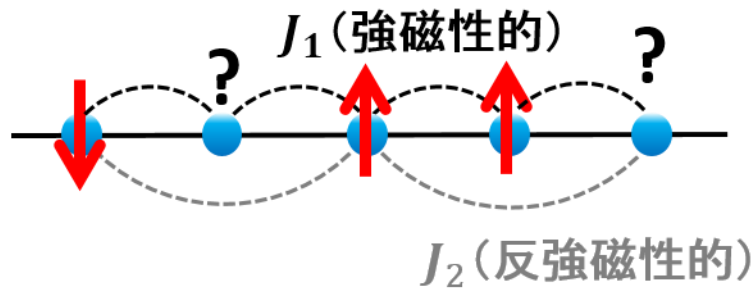


図 1.2： $J_1$  強磁性・ $J_2$  反強磁性一次元鎖の模式図

## 1.2 二次元正方格子フラストレーション

正方格子上に並んだスピンについて最近接相互作用のみを考えた場合、三角格子のようなフラストレーションは生じない。しかし、図 1.3(a)に示すように正方格子上で最近接相互作用  $J_1$  と次近接相互作用  $J_2$  が働く場合、相互作用ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{nm} S_i \cdot S_j + J_2 \sum_{nmn} S_i \cdot S_j \quad (1.1)$$

で表され、磁気フラストレーションが生じる。例えば、 $J_1$  と  $J_2$  が共に反強磁性的な相互作用の場合、図 1.3(b)に示すように、左上と右上のスピンを配置すると、左下のスピンの向きを決定することができない。また、このフラストレーションは  $J_1$  が強磁性的な相互作用である場合にも生じる。

$S = 1/2$  フラストレート正方格子は、磁氣的にフラストレートした低次元量子スピン系の 1 つとして興味を持たれて研究が行われており、相互作用の符合やそれらの比によって様々な磁気状態が実現することが理論的に予想されている[3]。図 1.4 に B.Schmidt らが提案した相図を示す。 $J_1$  と  $J_2$  がともに反強磁性的な相互作用の場合は、図 1.5 に示すように、 $J_2/J_1 < 0.4$  では Néel 反強磁性状態 (NAF) をとり、 $0.7 < J_2/J_1$  では、ストライプ状に磁気モーメントがそろった Collinear な反強磁性状態 (CAF) をとる。 $0.4 < J_2/J_1 < 0.7$  では、 $J_1$  と  $J_2$  が競合して基底状態に縮退を生じ、ギャップのないスピン液体状態が現れること[4,5]やダイマー状態をとること[6]など様々な予想がされているが、未だ確証は得られていない。また、最近では、 $J_1$  が強磁性的であれば磁化飽和近傍でスピンネマティック相が現れることも提案されている[7]。

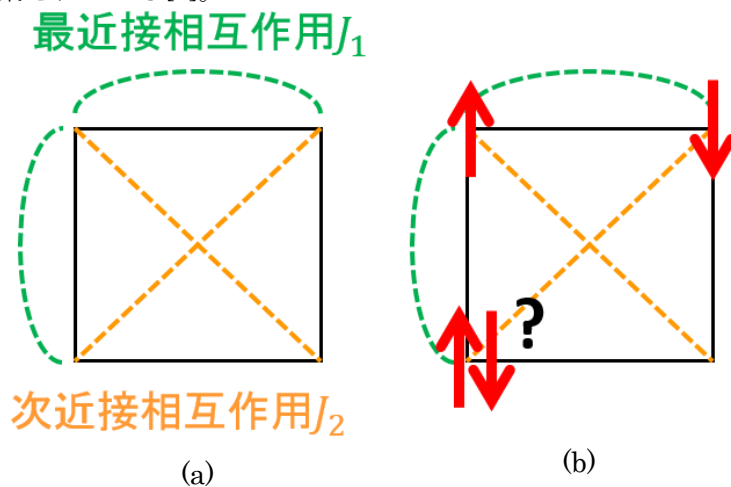


図 1.3:  $J_1$ - $J_2$  フラストレート正方格子の模式図

(a) 最近接相互作用  $J_1$  と次近接相互作用  $J_2$  の位置関係

(b) 反強磁性的な相互作用  $J_1$  と  $J_2$  の競合する様子



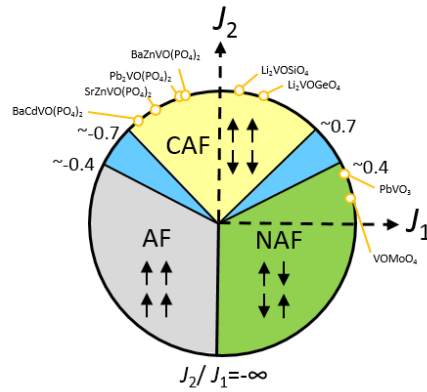


図 1.4:  $J_1$ - $J_2$ フラストレート正方格子の相図

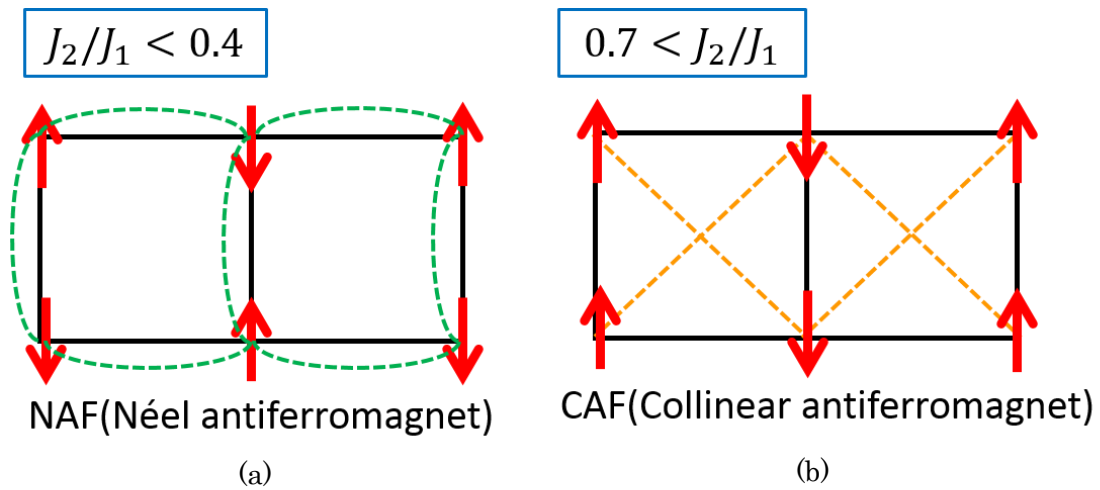


図 1.5:  $J_1$ と $J_2$ が反強磁性的な相互作用の場合、正方格子がとりうる秩序状態

(a) 最近接相互作用 $J_1$ が大きい場合、NAFをとる

(b) 次近接相互作用 $J_2$ が大きい場合、CAFをとる

表 1.1: 今まで研究が行われてきた  $S = 1/2$  フラストレート正方格子の相互作用

物質名	$J_1$ (K)	$J_2$ (K)	$J_2/J_1$
LiVoSiO <sub>4</sub>	0.56	6.3	11
LiVoGeO <sub>4</sub>	0.82	4.1	5
Pb <sub>2</sub> VO(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-6	9.8	-1.64
BaCdVO(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-3.6	3.2	-0.9
BaZnVO(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-5.0	9.3	-1.9
SrZnVO(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-8.3	8.9	-1.1
PbVO <sub>3</sub>	203	77	0.38

このようなスピンモデルで記述される現実の物質として、 $\text{LiVOMO}_4$  ( $M=\text{Si,Ge}$ ) [8,9,10],  $AA'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  ( $AA'=\text{Pb}_2,\text{BaCd},\text{BaZn},\text{SrZn}$ ) [11,12,13,14,15,16],  $\text{PbVO}_3$  [17],  $\text{VOMoO}_4$  [18] などの研究が行われてきた。磁化率の測定によって、これらの物質の  $J_1$  と  $J_2$  の大きさが評価され、表 1.1 にまとめられたような値を示すことが明らかになった。図 1.4 の相図上に各物質を配置すると、CAF や NAF の領域に位置し、NMR 測定や中性子測定によって、実際にこれらの物質群の基底状態が理論予想と合致していることが示されている。これらの物質はすべて  $\text{V}^{4+}\text{O}_5$  ピラミッドと  $\text{MO}_4$  四面体 ( $M=\text{Si,Ge,P}$ ) から構成される  $\text{VOMO}_4$  層をもち、 $\text{V}^{4+}$  が  $S=1/2$  を担う。 $\text{V}^{4+}$  の  $3d$  電子の電子配置は結晶場によって決まる。図 1.6(a) の示すように磁性イオンを取り囲む電子配置が正八面体構造の場合は、5 つの  $d$  軌道は 2 つの  $e_g$  軌道と 3 つの  $t_{2g}$  軌道に分裂し、 $t_{2g}$  軌道である  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  が縮退している。図 1.6(b) に示すように、対称中心を持つヤーンテラー歪みにより軌道縮退が解ける場合、 $t_{2g}$  軌道は  $d_{xy}$  と二重に縮退した  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  の二つに分裂する。上記の物質群では、 $\text{V}^{4+}$  が対称中心を持たない  $\text{VO}_5$  ピラミッドを形成するので、5 つの  $d$  軌道の中で  $d_{xy}$  軌道のエネルギーが最も低くなり、 $d^1$  電子の場合、 $d_{xy}$  軌道を占有すると考えられる [19,20]。  $d_{xy}$  軌道は  $\text{VOMO}_4$  層内に広がるため、スピン間相互作用は、二次元性を示すことが期待される。また、 $\text{V}^{4+}$  の  $d_{xy}$  軌道は、図 1.7 に示すように、 $\text{O}^{2-}$  の  $p$  軌道との  $\pi$  結合を介して最近接  $\text{V}^{4+}$  の  $d_{xy}$  軌道と結びつくため、 $J_1$  が弱く、 $J_2$  の効果が無視できなくなる [19]。そのため、原子の位置関係や格子長などにより  $J_1$  と  $J_2$  の比は大きく変化し、基底状態として、CAF や NAF をとる物質が存在する。

本研究はこのスピンモデルを実現する新しい候補物質である  $\text{AMoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb,K}$ ) をとりあげる。 $\text{AMoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb,K}$ ) は  $4d^1$  電子を持つ  $\text{Mo}^{5+}$  が磁性を担っており、バナジウム系化合物と類似の層状構造をもち、 $\text{Mo}$  が  $\text{MoO}_5$  ピラミッドを形成するため、バナジウム系化合物と同様にスピンの相互作用は二次元性を示すことが期待される。バナジウム系化合物は磁性イオンが  $3d^1$  電子を持つ  $\text{V}^{4+}$  であるのに対して、 $\text{AMoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb,K}$ ) は磁性イオンが  $4d^1$  電子を持つ  $\text{Mo}^{5+}$  であることからバナジウム化合物と異なる物性が期待される。

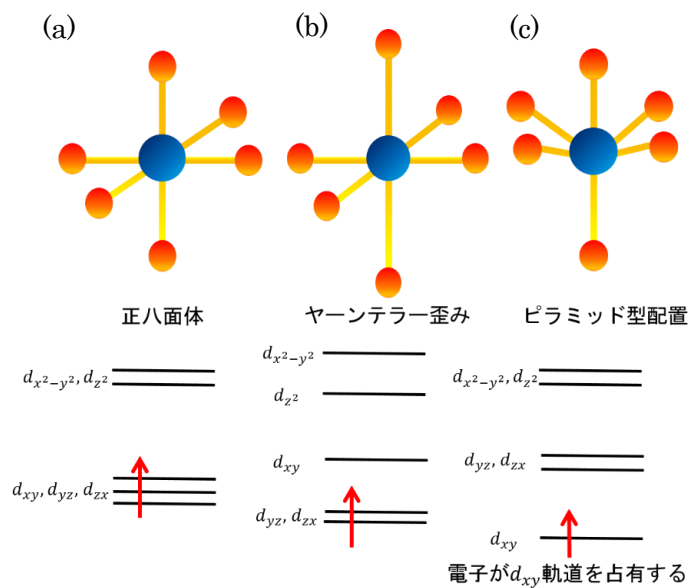


図 1.6：電子配置と  $d$  軌道のエネルギーの関係  
 (a) 正八面体型の場合  
 (b) ヤーンテラー歪みを起こした場合  
 (c) ピラミッド型の場合

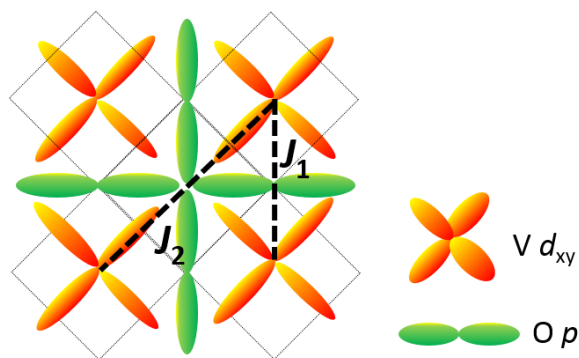


図 1.7：バナジウム系化合物における  
 $V^{4+}$  の  $d_{xy}$  軌道と  $O^{2+}$  の  $p$  軌道の位置関係

## 1.3 $AMoOPO_4Cl$ ( $A=Rb,K$ ) の基礎物性

### 1.3.1 結晶構造

$AMoOPO_4Cl$  ( $A=Rb,K$ ) [21]は空間群  $P4/nmm$  に属する正方晶の結晶構造を持つ。表 1.2 に原子位置座標を示す。300 K で格子定数は  $RbMoOPO_4Cl$  が  $a = b = 6.455(5) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.4612(8) \text{ \AA}$  であり、 $KMoOPO_4Cl$  が  $a = b = 6.4340(5) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.2715(9) \text{ \AA}$  である。 $RbMoOPO_4Cl$  は低温まで結晶構造が変わらないが、 $KMoOPO_4Cl$  は 100 K において  $P4/nmm$  から単斜晶である  $C2/m$  に構造転移を起こし、100 K 以下では完全な正方格子にはならない。90 K における  $KMoOPO_4Cl$  の格子定数は  $a = 9.0916(10) \text{ \AA}$ 、 $b = 9.0921(10) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.2468(8) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90.057(2)$  である。両物質ともに、 $MoO_5Cl$  八面体と  $PO_4$  四面体が交互に並ぶ。磁性イオンは  $S = 1/2$  を持った  $Mo^{5+}$  イオンである。 $c$  軸方向から見ると  $Mo^{5+}$  イオンが正方格子を形成しており、図 1.9(a) に示すように  $J_1$ - $J_2$  の相互作用が磁性を理解する上で重要な役目を担うと考えられる。ただし、図 1.9(b) に示すように、 $Mo$  は  $P$  の存在する平面に対して交互に上下するため、 $Mo$  は完全には同一平面上には存在しない。それでも、 $Mo$  と  $P$  が形成する層の間には非磁性イオンである  $Rb$  または  $K$  が存在しているため、スピン間相互作用は高い二次元性を示すと予想される。

表 1.2 :  $AMoOPO_4Cl$  ( $A=Rb,K$ ) の原子位置座標[21]

Atom	Site	x	y	z
$RbMoOPO_4Cl$				
Mo	2c	0.25	0.25	0.0885
Cl	2c	0.25	0.25	0.436
P	2a	0.25	0.75	0.0
K	2b	0.25	0.75	0.5
O(1)	2c	0.25	0.25	-0.137
O(2)	8i	0.25	0.561	0.130
$KMoOPO_4Cl$				
Mo	2c	0.25	0.25	0.0936
Cl	2c	0.25	0.25	0.4495
P	2a	0.25	0.75	0.0
Rb	2b	0.25	0.75	0.5
O(1)	2c	0.25	0.25	-0.132
O(2)	8i	0.25	0.5617	0.1292

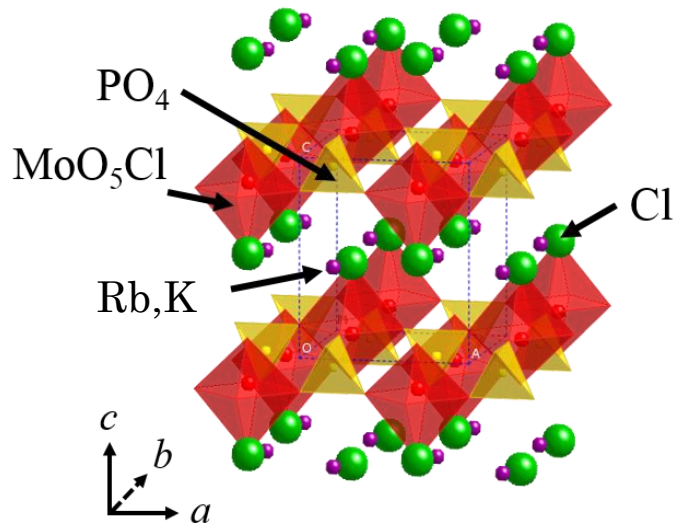


図 1.8 :  $A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A = \text{Rb, K}$ ) の結晶構造

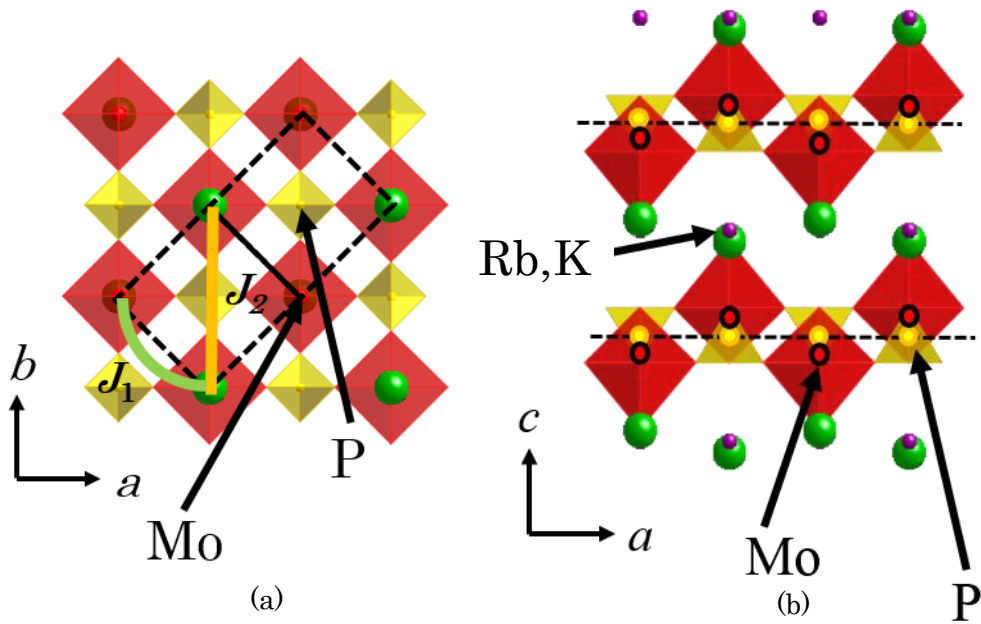


図 1.9 :  $A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A = \text{Rb, K}$ ) の結晶構造

- (a)  $c$  軸方向から見た結晶構造 (b)  $b$  軸方向から見た結晶構造  
 (a)の破線は Mo が形成する正方格子を示している。  
 (b)の破線は P が存在する平面を示している。

### 1.3.2 磁化率

$B = 1.0 \text{ T}$ において単結晶試料を用いて測定された  $\text{AMoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb}, \text{K}$ ) の磁化率を図 1.10 に示す。高温領域では、磁化率に異方性は見られず、キュリー・ワイス的な振る舞いをする。キュリー・ワイスフィットによりワイス温度を評価すると、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $\theta \cong 35 \text{ K}$ 、 $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $\theta \cong 26 \text{ K}$  を得る。温度を下げていくと、低次元磁性体特有のブロードなピークが  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $27 \text{ K}$ 、 $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $21 \text{ K}$  で観測され、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $9 \text{ K}$ 、 $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $7 \text{ K}$  において、 $c$  軸方向の磁化率に折れ曲がりが見られる。この温度以下では磁化率は異方的であり、後述するように比熱に異常が観測されることから、磁気転移を起こしていると考えられる。温度の減少に伴い、 $B//c$  では磁化率が増加し、 $B//ab$  では磁化率が減少していくため、スピンの  $ab$  面内を向く反強磁性秩序が実現していると考えられる。

$\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $100 \text{ K}$  以上、 $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $120 \text{ K}$  以上の温度領域で、フラストレーションのない  $S = 1/2$  のハイゼンベルク正方格子スピン系における磁化率の温度依存性の理論式  $\left( \chi(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4k_B T} \left[ 1 + \left( \frac{J}{k_B T} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{J}{k_B T} \right)^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{J}{k_B T} \right)^3 + \frac{1}{64} \left( \frac{J}{k_B T} \right)^4 \right]^{-1} + \chi_0 \right)$  [22] を用いて磁化率のフィッティングを行うと表 1.3 に示すようなパラメータを得る。図 1.10 にはフィッティングの様子を示した。フィッティングから得た有効磁気モーメントは  $\mu_{\text{eff}} \cong 1.7 \mu_B$  である。この値は、 $S = 1/2$  の有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 1.63 \mu_B$  とほぼ一致する。また、フィッティングによって得られた最近接相互作用  $J$  の値は、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  は  $J \cong 27 \text{ K}$ 、 $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  は  $J \cong 24 \text{ K}$  である。ただし、 $J$  は正の場合、反強磁性的な相互作用を示す。この値は磁気転移温度と大きく異なっているため、フラストレーション効果により秩序が抑制されていると予想される。そこで、 $J_1$ - $J_2$  フラストレート正方格子における磁化率の高温展開の理論式 [23] を用いてフィッティングが行われた。得られた  $J_1$  と  $J_2$  の値は、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  は  $J_1 = -1 \text{ K}$ 、 $J_2 = 29 \text{ K}$ 、 $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  は  $J_1 = -2 \text{ K}$ 、 $J_2 = 19 \text{ K}$  である。ただし、 $J_1$  の相互作用は正と負のどちらの場合でもフィッティングできるため、強磁性的な相互作用と反強磁性的な相互作用のどちらの可能性も考えられる。いずれにしても  $J_2$  は  $J_1$  に比べて十分大きく、B. Schmidt らの提案した相図 (図 1.4) 上では、CAF 相の中央に位置することが予想される。一方、N. Shannon ら [24] はワイス温度と磁化率が極大値をとる温度の比から  $J_1$  と  $J_2$  の比を見積もることができるという理論的な提案をしている。これを元に  $J_1$  と  $J_2$  の比を見積もると、本物質群では  $\theta_{\text{CW}}/T_\chi \cong 1.25$  であるから、図 1.11 に示すように、 $\phi = \tan^{-1}(J_2/J_1) = 0.05, 0.4$  となり、 $J_2/J_1$  が  $0.15$ 、もしくは、 $3.0$  とする可能性がある。 $J_1$  と  $J_2$  がこのような値をとると、図 1.12 に示すように、B. Schmidt らの相図より、NAF、もしくは、CAF 構造をとることが予想される。

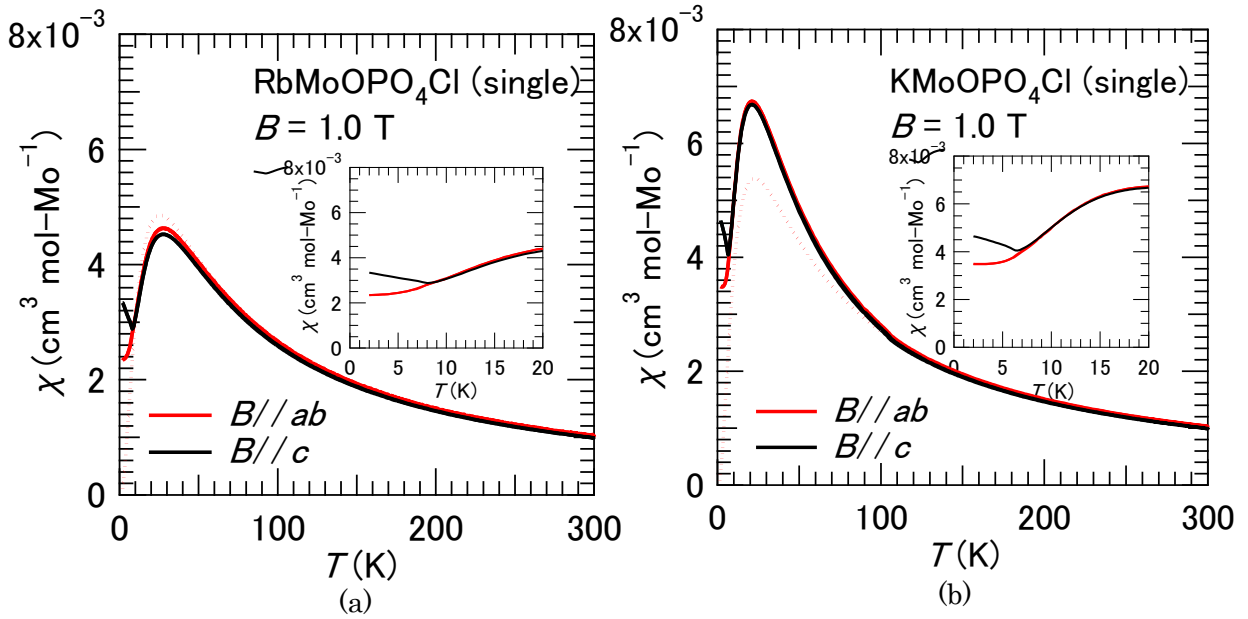


図 1.10 :  $B = 1.0$  T における  $AMoOPO_4Cl$  ( $A=Rb,K$ ) の磁化率

(a)  $RbMoOPO_4Cl$  (b)  $KMoOPO_4Cl$

挿入図は低温部分を拡大した図である。点線はフラストレーションのない  $S=1/2$  のハイゼンベルク正方格子スピ系における磁化率の温度依存性の理論式を用いたフィッティングを示す。

表 1.3 : フラストレーションのない  $S=1/2$  ハイゼンベルク正方格子の式を用いたフィッティングの結果

**RbMoOPO<sub>4</sub>Cl** (100-300 K)

$B//ab$	$B//c$
$\chi_0 = -5.8 \times 10^{-5}$ emu/mol $\mu_{\text{eff}} = 1.69\mu_B$ $J = 27$ K	$\chi_0 = -9.0 \times 10^{-5}$ emu/mol $\mu_{\text{eff}} = 1.69\mu_B$ $J = 28$ K

**KMoOPO<sub>4</sub>Cl** (120-300 K)

$B//ab$	$B//c$
$\chi_0 = -4.4 \times 10^{-5}$ emu/mol $\mu_{\text{eff}} = 1.67\mu_B$ $J = 24$ K	$\chi_0 = -7.1 \times 10^{-5}$ emu/mol $\mu_{\text{eff}} = 1.66\mu_B$ $J = 24$ K

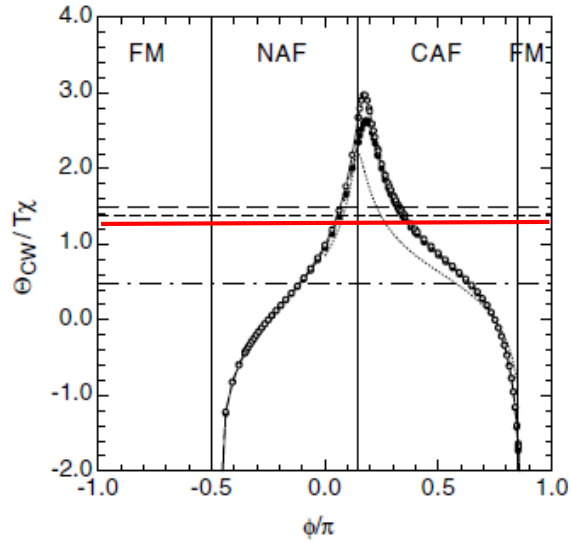


図 1.11 : N.Shannon らが提案した  $\theta_{cw}/T_\chi$  と  $\phi$  の関係図[24]  
 $\theta_{cw}$  はキュリー温度、 $T_\chi$  は磁化率の最大値をとる温度、 $\phi = \tan^{-1}(J_2/J_1)$  を示す。赤線は  $AMoOPO_4Cl$  ( $A=Rb,K$ ) :  $\theta_{cw}/T_\chi \cong 1.25$  の線を示す。

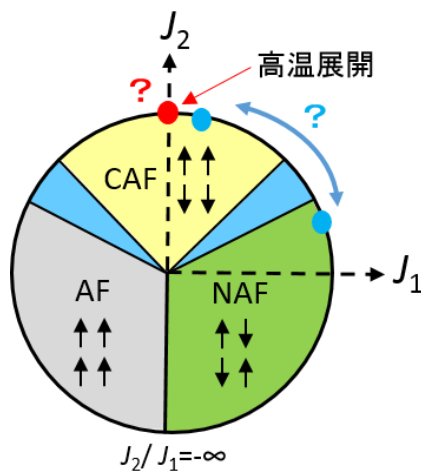


図 1.12 :  $J_1$ - $J_2$  フラストレート正方格子の相図と  
 理論研究から予想される  $AMoOPO_4Cl$  ( $A=Rb,K$ ) 相図上での位置



### 1.3.3 磁化曲線

単結晶試料を用いて測定された  $A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb},\text{K}$ ) の 1.8 K での磁化曲線を図 1.13 に示す。両物質ともに、 $B//c$  の下では、印加磁場と磁化が比例関係にある。一方、 $B//a$  の下では、1 T 付近で磁化の折れ曲がりが見測された。 $ab$  面内に異方性はないと考えられるので、この折れ曲がりには  $ab$  面内に、磁場を印加した時の磁気構造の変化を示唆するものである。

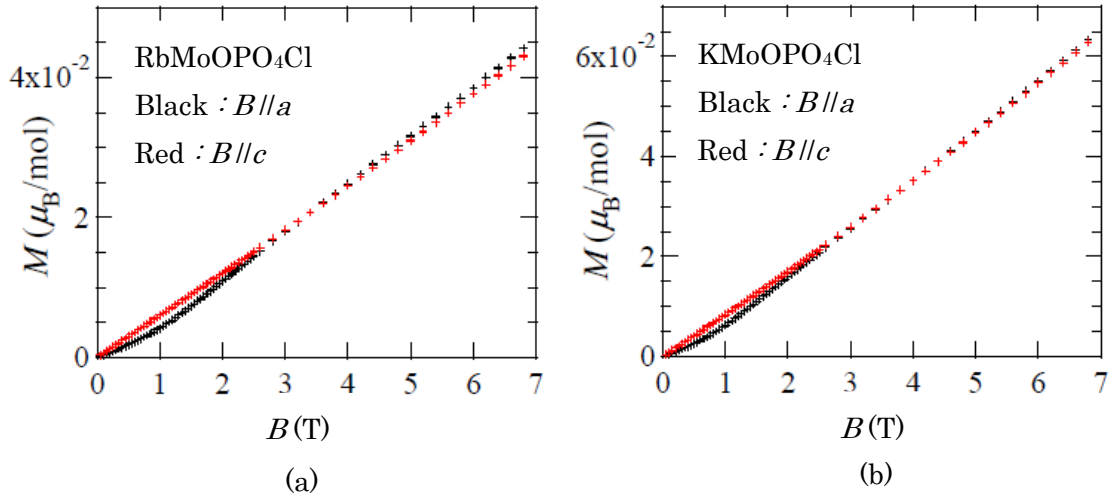


図 1.13 :  $A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb},\text{K}$ ) の磁化曲線

(a)  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  (b)  $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$

### 1.3.4 比熱

単結晶試料を用いて測定された  $A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb},\text{K}$ ) の比熱を図 1.14 に示す。ゼロ磁場下において、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  では 8 K、 $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  では 6 K に磁気秩序を反映する折れ曲がりが見測される。 $c$  軸方向に磁場を印加すると、この異常は顕著になり、さらに、印加磁場を増加させていくと高温にシフトする。

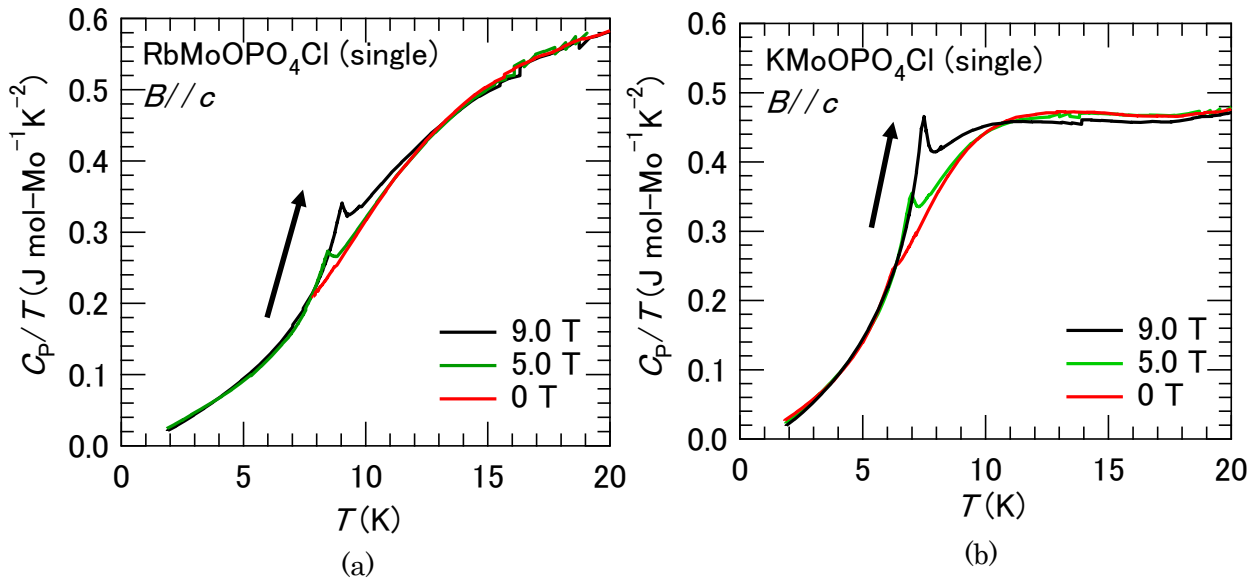


図 1.14 :  $A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb},\text{K}$ ) の比熱

(a)  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  (b)  $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$

## 1.4 研究目的

本研究で対象とした  $AMoOPO_4Cl$  ( $A=Rb,K$ ) は  $S = 1/2$  の系であり、スピンの相互作用が二次元性を示し、フラストレーション効果が期待されることから、 $J_1$ - $J_2$  フラストレート正方格子スピン系のモデル物質として期待される。比熱と磁化率の測定から低温で磁気転移をすることが確認されるが、マクロな測定からは詳しい磁気構造は明らかにされていない。また、 $J_1$  と  $J_2$  の比から理論的に磁気構造が予想できるが、 $J_1$  と  $J_2$  の比の見積もりにモデル依存性があるため、磁気構造の予想は自明ではない。本研究の目的は微視的な磁性探索の手段である核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて、低温での詳しい磁気構造およびスピンドYNAMIXの解明することである。

## 第2章 NMR[25.26]

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

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

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

### 2.1 共鳴原理

原子核の核スピンを  $\vec{I}$  とすると、核の磁気モーメント  $\vec{\mu}_n$  は次のように表される。

$$\vec{\mu}_n = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

$\gamma$  は核磁気回転比と呼ばれ、原子核により異なる値をとる。ここで、核スピ  $\vec{I}$  を持つ原子核に対して大きさが  $B_0$  の静磁場  $\vec{B}$  を  $z$  方向にかけると、原子核と磁場とのゼーマン相互作用により、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_z = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (2.2)$$

となる。とりうるエネルギーは

$$E = -\gamma \hbar B_0 m \quad (m = I, I-1, \dots, -I) \quad (2.3)$$

である。すなわち、磁場によって縮退していた  $(2I+1)$  個の状態は、等間隔  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$  を持つゼーマン準位に分裂する。これらの準位間の遷移を起こさせるために  $B_1 \cos \omega_0 t$  なる振動磁場を用いる。この振動磁場と核スピンの相互作用は

$$\mathcal{H}' = -\gamma \hbar B_1 I_x \cos \omega_0 t \quad (2.4)$$

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

$$\hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0 \quad (2.5)$$

となり、振動磁場の振動数は

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.6)$$

で与えられる。この共鳴周波数のことをラーモア周波数という。核スピン  $I = 1/2$  の場合を例にとると、図のようにエネルギー準位間隔  $\gamma\hbar B_0$  と等しいエネルギー  $\hbar\omega_0$  を持つ電磁波を照射すると、磁場方向を向いた核磁気モーメントはエネルギーを吸収して反転し、エネルギーが高い準位へ遷移する。この現象を核磁気共鳴という。

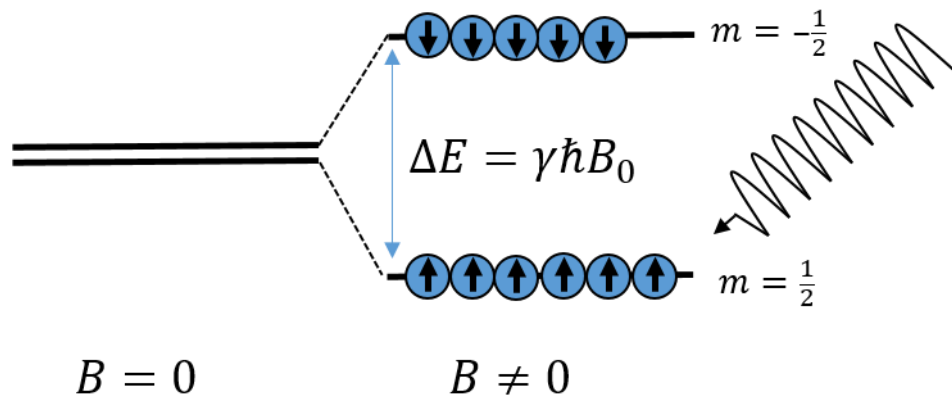


図 2.1:  $I = 1/2$  のゼーマン分裂

## 2.2 超微細相互作用

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

### 2.2.1 超微細磁場

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

$$\mathcal{H}_{hf} = -\overrightarrow{\mu}_n \cdot \overrightarrow{B}_{hf} = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \overrightarrow{B}_{hf} \quad (2.7)$$

となる。また、超微細磁場は以下のように熱平均値と揺らぎの成分からなる。

$$\overrightarrow{B}_{hf}(t) = \langle \overrightarrow{B}_{hf} \rangle + \delta \overrightarrow{B}_{hf}(t) \quad (2.8)$$

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

### 2.2.2 超微細結合テンソルとナイトシフト

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

$$\begin{aligned} \overrightarrow{B}_{hf} &= \vec{A} \vec{m} \\ &= \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.9)$$

と表せる。ここで $\vec{A}$ は、超微細結合テンソルと呼ばれる 2 階のテンソル量である。

次に、超微細磁場と共鳴周波数の関係について説明する。外部磁場の大きさが  $B_0$  のとき、相互作用のない孤立した核スピン系での共鳴条件は  $\omega_0 = \gamma B_0$  である。しかし、電子系と相互作用している核スピン系では、外部磁場に加えて超微細磁場を受けるため、共鳴条件は  $\omega_0$  からずれる。超微細磁場の外部磁場に平行な成分が共鳴条件に寄与するため、物質中での共鳴条件は

$$\omega = \omega_0 + \gamma \langle \vec{B}_{hf} \rangle \cdot \frac{\vec{B}_0}{B_0} \quad (2.10)$$

となる。 $\omega_0$  からの相対的なずれは、非磁性、非金属物質の場合ではケミカルシフト、金属の場合ではナイトシフトと呼ばれ

$$K \equiv \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \langle \vec{B}_{hf} \rangle \cdot \frac{\vec{B}_0}{B_0^2} \quad (2.11)$$

と定義する。ここで、電子のスピン磁気モーメントの帯磁率は、

$$\chi^s = \frac{g\mu_B \langle \vec{S}_z \rangle N_A}{B_0} \quad (2.12)$$

と表される。

よって、電子のスピン磁気モーメントによるシフトは

$$\begin{aligned} K_s &= \langle \vec{B}_{hf} \rangle \cdot \frac{\vec{B}_0}{B_0^2} \\ &= \frac{\vec{B}_0}{B_0^2} \cdot \left( \vec{A}_{hf} \cdot \frac{\vec{B}_0}{B_0} \right) \frac{\chi^s}{\mu_B N_A} \end{aligned} \quad (2.13)$$

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

$$\chi = \chi^s(T) + \chi^{\text{orb}} + \chi^{\text{dia}} \quad (2.14)$$

である。

ナイトシフトは、帯磁率に比例することから

$$\begin{aligned} K &= K^s(T) + K^{\text{orb}} + K^{\text{dia}} \\ &= A_{\text{hf}}^s \chi^s(T) + A_{\text{hf}}^{\text{orb}} \chi^{\text{orb}} + A_{\text{hf}}^{\text{dia}} \chi^{\text{dia}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

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

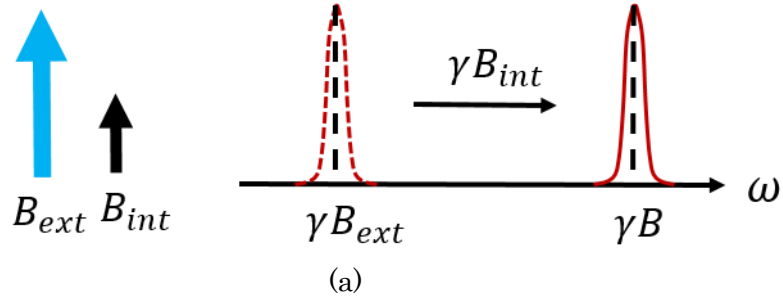
$$A_{\text{hf}}^s = \mu_B N_A \frac{dK^s}{d\chi^s} \quad (\text{G}/\mu_B) \quad (2.16)$$

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

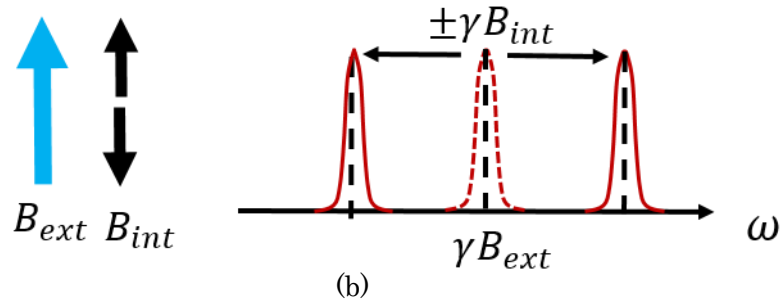
### 2.2.3 磁気秩序相における NMR スペクトル

磁気秩序状態においては自発磁気モーメントからの静的な超微細磁場が存在するので、外部磁場をかけなくても共鳴信号を観測することが一般に可能である。共鳴条件は  $\omega = \gamma B_{\text{hf}}$  で与えられる。磁気構造が格子と整合する（コメンシュレートである）ときは、NMR スペクトルは有限個の離散的なピークからなる。スピン構造に関する情報を得るためには、一般に色々な方向に磁場をかけてスペクトルの変化を見ることが必要である。単結晶試料に対するケースを示す。外部磁場と超微細磁場が両方ある場合の共鳴条件は式(2.10)で与えられる。まず、外部磁場が超微細磁場と平行な場合、強磁性であれば超微細磁場の符号に応じて正または負にシフトする（図 2.2(a)）。2 副格子反強磁性の場合は超微細磁場の方向が 2 種類あるので、共鳴線は 2 本に分裂する（図 2.2(b)）。また、外部磁場が超微細磁場と垂直である場合、共鳴周波数は  $\gamma \sqrt{B_{\text{ext}}^2 + B_{\text{hf}}^2}$  で与えられ共鳴線は常に正にシフトする（図 2.2(c)）。

① FM order



② AFM order ( $B_{int} // B_{ext}$ )



③ AFM order ( $B_{int} \perp B_{ext}$ )

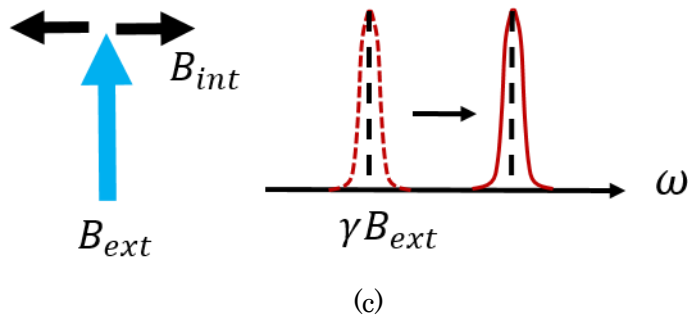


図 2.2:磁気秩序状態における単結晶 NMR スペクトル  
 (a) 強磁性状態、外部磁場と超微細磁場が平行な場合  
 (b) 反強磁性状態、外部磁場と超微細磁場が平行な場合  
 (c) 反強磁性状態、外部磁場と超微細磁場が垂直な場合



## 2.3 核スピン-格子緩和時間 $T_1$

この節では、電子系の動的情報を与える核スピン-格子緩和時間  $T_1$  について説明する。熱平衡状態にある核スピン系に対して磁場の大きさや方向を変えると、核スピン系はある時間をもって熱平衡状態へ到達する。この現象を核磁気緩和といい、熱平衡状態へ到達するまでの特性時間を緩和時間という。

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

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

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

$$\mathcal{H}' = -\gamma\hbar I \cdot \delta\vec{B} \quad (2.17)$$

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

$$W_{m,\xi \rightarrow m+1,\xi'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, \xi' | -\gamma\hbar \vec{I} \cdot \delta\vec{H} | m, \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar\omega_0) \quad (2.18)$$

となる。

ここで以下の関係式を用いて

$$I_{\pm} \equiv I_x \pm iI_y, \delta B_{\pm} \equiv \delta B_x \pm i\delta B_y \quad (2.19)$$

$$I_x \delta B_x + I_y \delta B_y = \frac{1}{2}(I_+ \delta B_- + I_- \delta B_+) \quad (2.20)$$

$$I_+ |m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |m+1\rangle \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} W_{m,\xi \rightarrow m+1,\xi'} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, \xi' | -\gamma \hbar \vec{l} \cdot \delta \vec{B} | m, \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar\omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, \xi' | -\gamma \hbar (I_x \delta B_x + I_y \delta B_y + I_z \delta B_z) | m, \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar\omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma \hbar}{2}\right)^2 | \langle m+1 | I_+ | m \rangle \langle \xi' | \delta B_- | \xi \rangle |^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar\omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma \hbar}{2}\right)^2 \{I(I+1) - m(m+1)\} |\langle \xi' | \delta B_- | \xi \rangle|^2 \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar\omega_0) \end{aligned} \quad (2.22)$$

また、 $\delta$ 関数の定義式より

$$\begin{aligned} \delta(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar\omega_0) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(E_{\xi'} - E_{\xi} + \hbar\omega_0)t} \\ &= \frac{1}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\{(E_{\xi'} - E_{\xi})/\hbar + \omega_0\}t} \end{aligned} \quad (2.23)$$

したがって、

$$\begin{aligned} W_{m,\xi \rightarrow m+1,\xi'} &= \left(\frac{\gamma \hbar}{2}\right)^2 \{I(I+1) \\ &\quad - m(m+1)\} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\langle \xi' | \delta B_- | \xi \rangle|^2 e^{-i\{(E_{\xi'} - E_{\xi})/\hbar + \omega_0\}t} \end{aligned} \quad (2.24)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{W_{m \rightarrow m+1}}{I(I+1) - m(m+1)} &= \frac{\gamma^2 \sum_{\xi, \xi'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi' | \delta B_- | \xi \rangle \langle \xi | \delta B_+ | \xi' \rangle e^{-i\{(E_{\xi'} - E_{\xi})/\hbar + \omega_0\}t} e^{-E_{\xi'}/kT}}{4 \sum_{\xi, \xi'} e^{-E_{\xi'}/kT}} \\ &= \frac{\gamma^2 \sum_{\xi'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi' | \delta B_- \delta B_+ | \xi' \rangle e^{-i\{(E_{\xi'} - E_{\xi})/\hbar + \omega_0\}t} e^{-E_{\xi'}/kT}}{4 \sum_{\xi'} e^{-E_{\xi'}/kT}} \\ &= \frac{\gamma^2 \sum_{\xi'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi' | e^{i\mathcal{H}_{el}t/\hbar} \delta B_- e^{-i\mathcal{H}_{el}t/\hbar} \delta B_+ | \xi' \rangle e^{i\omega_0 t} e^{-E_{\xi'}/kT}}{4 \sum_{\xi'} e^{-E_{\xi'}/kT}} \\ &= \frac{\gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{\xi'} \langle \xi' | \delta B_-(t) \delta B_+(0) | \xi' \rangle e^{-E_{\xi'}/kT} e^{i\omega_0 t}}{4 \sum_{\xi'} e^{-E_{\xi'}/kT}} \\ &= \frac{\gamma^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta B_+(t) \delta B_-(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる。

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

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1} &\equiv \frac{W_{m \rightarrow m+1} + W_{m+1 \rightarrow m}}{I(I+1) - m(m+1)} \\ &= \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\langle \frac{\delta B_-(t)\delta B_+(0) + \delta B_+(t)\delta B_-(0)}{2} \right\rangle \cos \omega_0 t \\ &= \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \{\delta B_-(t)\delta B_+(0)\} \rangle \cos \omega_0 t\end{aligned}\quad (2.26)$$

ただし、

$$\{AB\} \equiv \frac{AB + BA}{2}\quad (2.27)$$

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

## 2.4 スピンエコー法

### 2.4.1 スピンエコー法

本研究では NMR 測定にスピンエコー法を用いた。原子核同士や原子核とその周りと相互作用のない孤立した核スピンの磁場下  $B_0$  での運動を考える。核磁気モーメント  $\mu_n$  の和である巨視的な核磁化を  $\vec{M}$  とすれば、その運動方程式は

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_n \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (2.28)$$

と表せる。ここで、回転座標系を導入する。実験室系  $(x, y, z)$  に対して一定の角速度で回転している回転座標系  $(x', y', z')$  に移して考える。 $\vec{\omega}$  をその方向が回転軸に平行で大きさが角速度に等しいベクトルとして定義すると、回転座標系での運動方程式は、

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_n \vec{M} \times \left( \vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma_n} \right) \quad (2.29)$$

と記述できる。回転系における磁化の運動は、静磁場  $\vec{B}_0$  に見かけの磁場  $\frac{\vec{\omega}}{\gamma_n}$  が加わった有効磁

場  $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma_n}$  の下での運動に等しい。特に、 $\vec{\omega} = -\gamma_n \vec{B}_0$  と選ぶと磁化は回転系で静止する。

実験室系に戻ると磁化は磁場の周りを角速度  $-\gamma_n B_0$  で回転することになる。これはラーモアの歳差運動と呼ばれる。

次に、外部磁場に垂直な振動磁場  $B_1(t) = B_1 \cos \omega t$  (実験室系) を加える。同じように回転座標系で考えると運動方程式は

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_n \vec{M} \times \left( \vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma_n} \vec{k}' + B_1 \vec{i}' \right) \quad (2.30)$$

と書ける ( $\vec{i}', \vec{k}'$  は  $x', z'$  の座標の単位ベクトル)。特に  $\vec{\omega} = -\gamma_n \vec{B}_0$  と選ぶと有効磁場は  $B_1 \vec{i}'$  のみであり、核磁気モーメントは回転座標系の  $y'z'$  面内を歳差運動する。このときの角速度は  $\gamma_n B_1$  であるから、 $B_1$  を印加している時間を  $t$  とすると核磁気モーメントは  $\theta = \gamma_n B_1 t$  だけ回転する。特に  $\theta = 90^\circ$  となるパルスを  $\frac{\pi}{2}$  パルス、 $\theta = 180^\circ$  となるパルスを  $\pi$  パルスという。

ここから、スピネコー法について説明する。

- (1) まず、熱平衡状態にある磁化 $\vec{M}$ (a)に $x'$ 方向の $\frac{\pi}{2}$ パルスを印加する。これによって、核磁気モーメントは $y'$ 方向に倒れる(b)。実験室系に戻れば  $xy$  面内をモーメントが歳差運動しているため、コイルに誘導起電力が発生する。
- (2) 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、時間的にも揺らいでいるために、ここ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。この $\pi/2$ パルス後に観測される信号は自由誘導減衰 (Free Induction Decay, FID) と呼ばれる。
- (3) 十分に時間がたった後には、磁化の $x'y'$ 成分の位相が一様に分布し、FID 信号が消失する(c)。そこで、 $\pi/2$ パルスから時間 $\tau$ たったときに $\pi$ パルスを加えると核磁気モーメントは $x'$ まわりに $180^\circ$ 回転する(d)。
- (4)  $\pi$ パルス後に時間 $\tau$ だけ経過すると $y'$ 軸の負の向きに位相が再びそろい、その後は FID の時と同様に位相が乱れていく。スピネコーでは位相が再結像した時点からの信号を取り込む。

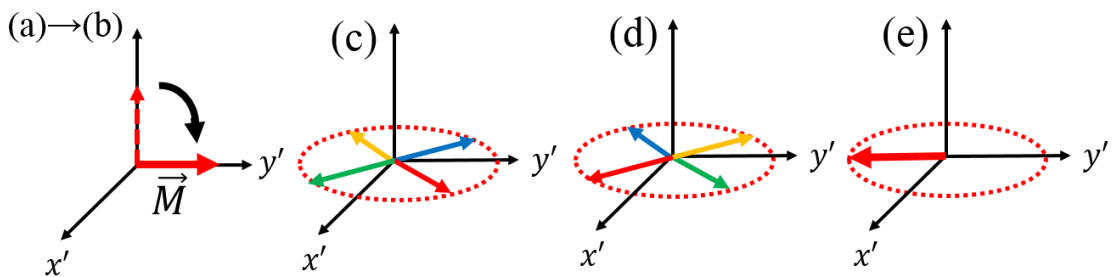


図 2.3 スピネコーの回転座標系における模式図

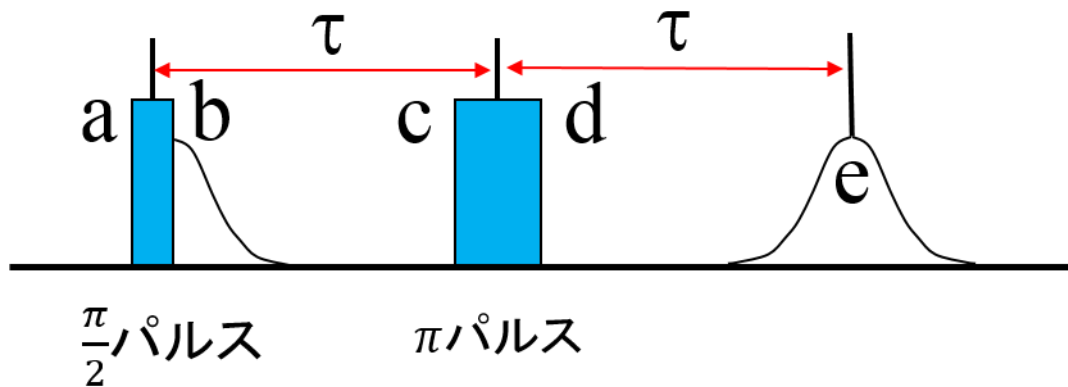


図 2.4 FID とスピンエコーの信号

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

### 2.4.2 $T_1$ の測定

スピンエコー法のようなパルス法を用いると緩和時間の測定が可能になる。実験で行ったスピン-格子緩和時間  $T_1$  測定について述べる。

Bloch は、外部磁場の下での磁気モーメントの運動方程式と巨視的な磁化  $\vec{M} = \sum \vec{\mu}_n$  の緩和機構を組み合わせて、 $\vec{M}$  の従うべき運動方程式を提案した。

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma_n(\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.31)$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma_n(\vec{M} \times \vec{B})_{x,y} + \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2.32)$$

これをブロッホ方程式という。ただし、 $T_2$  はスピン-スピン緩和時間、 $M_0$  は熱平衡状態における磁化を表す。

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

$$B_x = B_1 \cos \omega t, \quad B_y = -B_1 \sin \omega t, \quad B_z = B_{\text{ext}} \quad (2.33)$$

となり、これを(2.31)及び(2.32)に代入すると、

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma_n(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) + \frac{M_x}{T_2} \quad (2.34)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma_n(M_z B_1 \cos \omega t + M_x B_0) + \frac{M_y}{T_2} \quad (2.35)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma_n(-M_x B_1 \sin \omega t - M_y B_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.36)$$

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

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.37)$$

この微分方程式を解くと、

$$M_z = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.38)$$

が得られ、 $M_z$ は指数関数的に減衰する事が分かる。

実際に行う  $1/T_1$ の測定方法について述べる。まず、熱平衡にある核磁化に $\pi$ パルスを用いて核磁化を反転する。その後、核磁化は熱平衡値 $M_0$ に向かって回復する。 $\pi$ パルスから  $t$ だけ時間が経過した時点の磁化は符号を含めて、その時刻におけるスピネコーの強度によって知ることができる。従って、スピネコー強度を  $t$ に対してプロットすることにより、核磁化の回復曲線が得られる。この方法は **Inversion Recovery** 法と呼ばれる。 $S = 1/2$  の場合、回復曲線は単純な指数関数に従う。

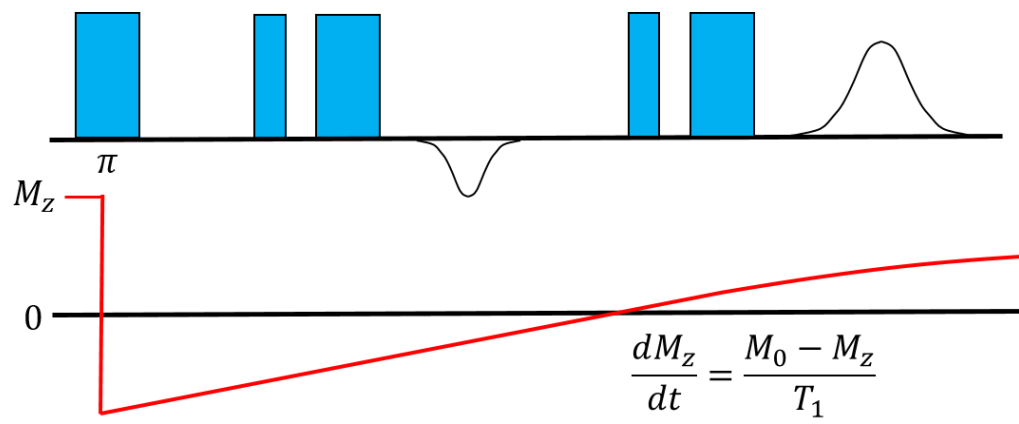


図 2.5  $1/T_1$  の測定法



## 第3章 測定

### 3.1 試料

RbMoOPO<sub>4</sub>Cl と KMoOPO<sub>4</sub>Cl の試料は、東京大学物性研究所の廣井研究室で固相合成法とフラックス法により作成された粉末試料及び単結晶試料を用いた。単結晶試料は、MoO<sub>3</sub>、Mo、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、RbCl (KCl)、NaCl を Ar 雰囲気下のグローブボックス中で、5/3 : 1/3 : 1 : 30 : 30 で混ぜて白金管に入れ、それを石英管の中に真空封入し、800 °C から 600 °C まで 50 時間かけて徐冷して作成された。RbMoOPO<sub>4</sub>Cl の単結晶試料は *ab* 面が出ている薄い平板状の単結晶であり、エッジに平行な方向に *a* 軸および *b* 軸が存在する。粉末試料は直径 3.0 mm 高さ 2.6 mm の円柱状に固められたもの、単結晶試料は大きさ 1.4 × 0.7 × 0.2 mm の薄い平板状のものを測定に用いた。

### 3.2 NMR 測定装置

NMR スペクトロメータのブロックダイアグラムを以下に示す。rf 信号発生器で発生した高周波とパルスジェネレータにより出力されたパルス信号は、モジュレータ内で混合され、パルス高周波が作られる。このパルス高周波は、アテネータで出力を調整された後、パワーアンプで増幅されコイルへと送信される。コイルからの信号は、位相敏感検波器(PSD)により位相検波され、その後、ローパスフィルターを通った信号をデジタルオシロスコープによって、デジタル化し積算する。

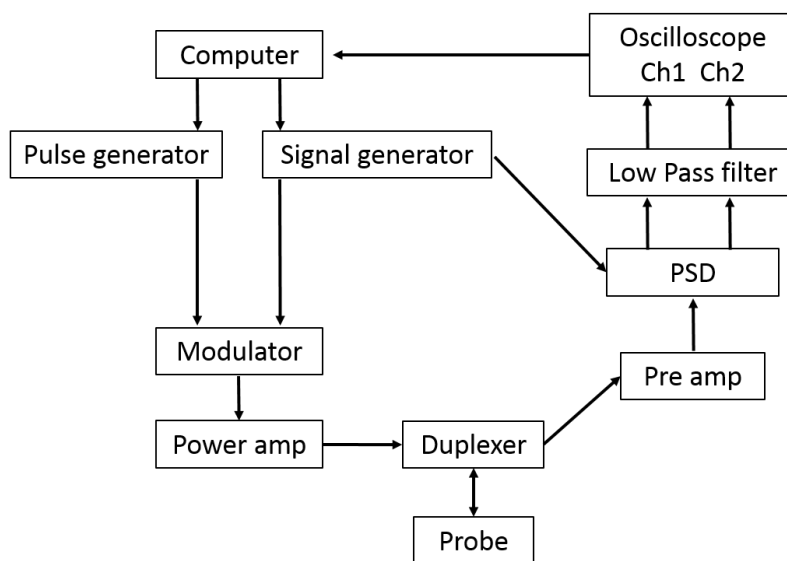


図 3.1 NMR のブロックダイアグラム

### 3.3 NMR 測定方法

RbMoOPO<sub>4</sub>Cl と KMoOPO<sub>4</sub>Cl の核磁気共鳴 (NMR) 測定を行った原子核は <sup>31</sup>P 核 (核回転比  $\gamma_n = 17.23514$  MHz/T) である。<sup>31</sup>P は磁性イオン Mo に周囲を囲まれており、磁性イオンではなく <sup>31</sup>P 核の測定を行うことで、P の周囲の Mo のスピン配置を議論することができる。

両物質の粉末試料と RbMoOPO<sub>4</sub>Cl の単結晶試料を用いて、NMR スペクトルおよび核磁気緩和率  $1/T_1$  を 12 T 可変超伝導マグネット及び 16 T 可変超伝導マグネットを用いて測定した。スペクトルは、スピンエコー信号をフーリエ変換することにより得た。核磁気緩和率  $1/T_1$  は inversion recovery 法で測定した。核磁化  $M(t)$  の緩和を single exponential function  $M(t) = M_{eq} - M_0 \exp(-t/T_1)$  を用いてフィットし、 $1/T_1$  を決定した。ここで、 $M_{eq}$  は熱平衡における核磁化である。粉末試料では、低温の磁気秩序相において single exponential function からのずれが生じたので、stretch exponential function  $M(t) = M_{eq} - M_0 \exp\{-(t/T_1)^\xi\}$  の式を用いて  $1/T_1$  を決定した。

## 第 4 章 実験結果と考察

### 4.1 粉末試料を用いた $^{31}\text{P}$ -NMR 測定

#### 4.1.1 $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル

印加磁場  $B = 2.0$  T、温度  $T = 4.2$  K ~ 300 K において  $\text{AMoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A = \text{Rb}, \text{K}$ ) の粉末試料を用いて測定した  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルを図 4.1 に示す。両物質ともに、P は結晶学的に 1 サイトである。また、核スピン  $I = 1/2$  であるので電気四重極相互作用の影響がないため、常磁性状態で 1 つのスペクトルが観測される。P サイトの持つ対称性は  $\bar{4}m2$  であり、 $c$  軸に 4 回対称軸を有しているため、シフトは軸対称の異方性を持ち、スペクトルはピークと肩構造を持つシンプルな粉末パターンを形成する。温度を下げていくと、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  では 8 K、 $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  では 6 K においてスペクトルが急激に広がる。これは、 $^{31}\text{P}$  核の受ける超微細磁場が変化したためであり、磁気転移を示すものだと考えられる。

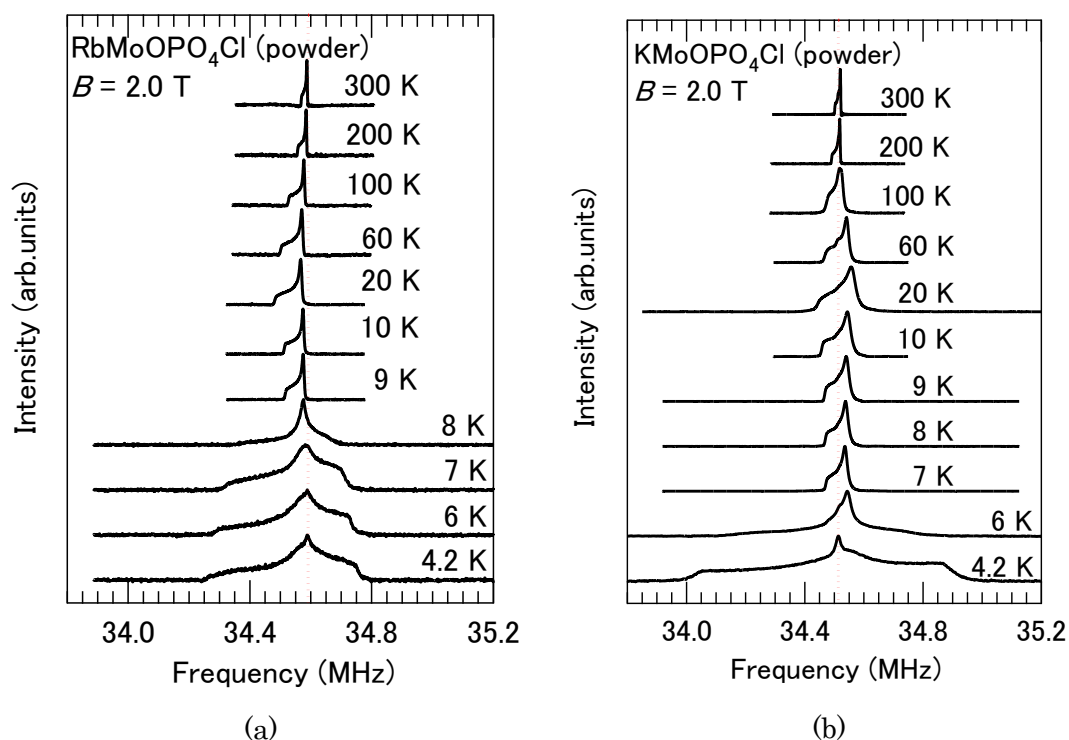


図 4.1 :  $B = 2.0$  T、4.2 ~ 300 K での  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル

(a)  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  (b)  $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$

赤い点線は  $^{31}K = 0$  の周波数を示す。

#### 4.1.2 粉末パターンの解析及び超微細結合定数の決定

P サイトの対称性は $\bar{4}m2$  であるから、 $^{31}\text{P}$  のスペクトルのシフトは等方的シフト $K_{iso}$ 、一軸異方的シフト $K_{aniso}$  を用いて表せる。この 2 つの量をパラメータとして粉末パターンを計算すると、例えば、図 4.2 に示すように、80 K での  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  の  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルを再現でき、実験で得られたスペクトルを再現するように  $K_{iso}$ 、 $K_{aniso}$  を決定すると、図 4.3 に示すような温度依存性を得る。

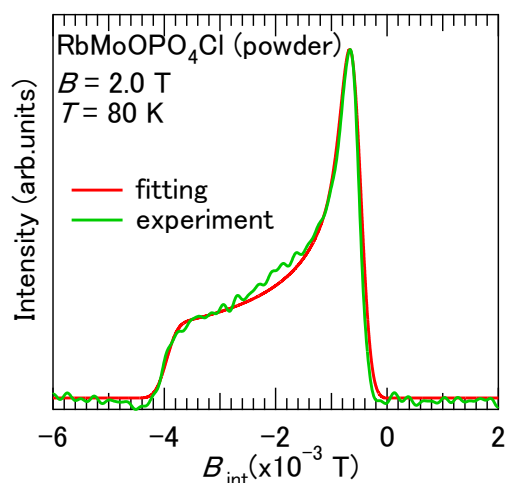


図 4.2: 計算による  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの再現  
 緑の線は実験により得たスペクトルを、赤の線は計算により再現したスペクトルを示す

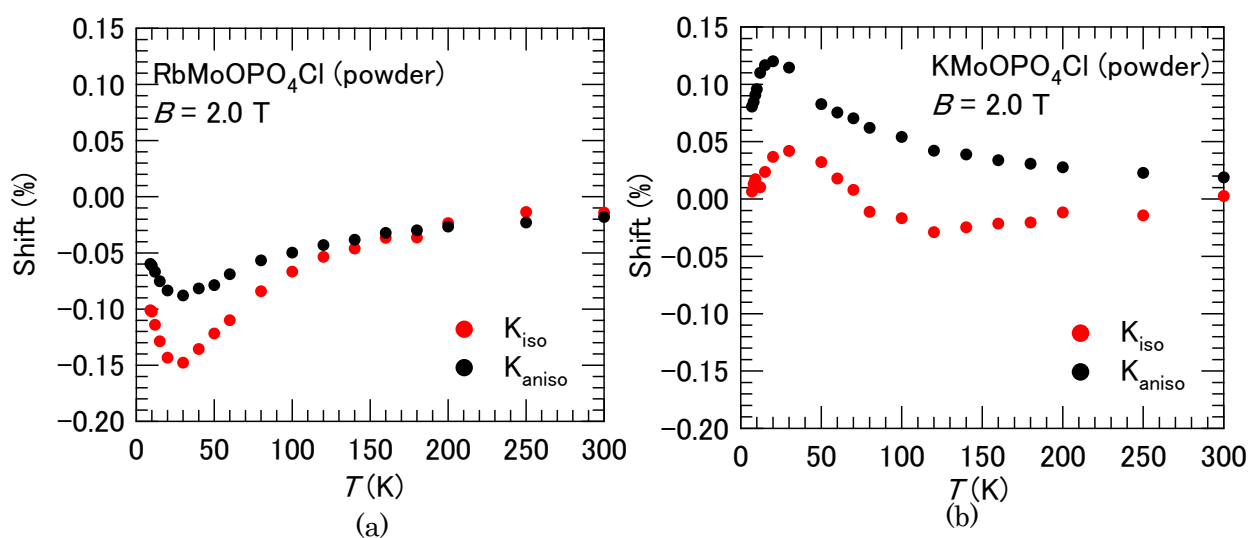


図 4.3: NMR スペクトルの  $K_{iso}$ 、 $K_{aniso}$  の温度依存性  
 (a)  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  (b)  $\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$

RbMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $K_{iso}$  と  $K_{aniso}$  は、高温領域で温度の降下に伴い、値が下がり、30 K で極値をとる。  $-K_{iso}$  と  $-K_{aniso}$  は、磁化率と同様の振る舞いを示している。一方、KMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $K_{aniso}$  は、高温領域で温度降下に伴い、値が上がり、20 K で極値をとる。RbMoOPO<sub>4</sub>Cl と KMoOPO<sub>4</sub>Cl でシフトの正負が違ふのは、超微細結合定数の符号が異なるためである。KMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $K_{iso}$  は  $K_{aniso}$  と同様の温度依存性を示すが、100 K で折れ曲がりが見られる。

図 4.4 に示すように温度を内部変数として  $K_{iso}$ 、 $K_{aniso}$  と  $\chi$  の関係をプロットした。RbMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $K_{iso}$ 、 $K_{aniso}$  および KMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $K_{aniso}$  は  $\chi$  と全温度領域で比例関係を示すが、KMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $K_{iso}$  はやはり、折れ曲がりが見られる。これは構造転移が起こり、<sup>31</sup>P と Mo の間の超微細結合に変化が現れたためだと考えられる。実際、X 線測定によって、100 K で構造転移が起こることが明らかにされ、低温で空間群が  $C2/m$  に落ちることが示された。

図 4.4 の  $K - \chi$  プロットを  $K = A\chi + K_0$  によってフィットし、直線の傾きから超微細結合定数の等方的成分  $A_{iso}$  と異方的成分  $A_{aniso}$ 、

RbMoOPO<sub>4</sub>Cl

$$A_{iso} = -(2310 \pm 87) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.1)$$

$$A_{aniso} = -(1150 \pm 20) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.2)$$

KMoOPO<sub>4</sub>Cl

$$A_{iso} = (-700 \pm 72) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.3)$$

$$A_{aniso} = (1240 \pm 42) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.4)$$

を得た。ただし、KMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $A_{iso}$  は  $120 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  の温度領域でフィッティングを行った。

超微細結合定数の  $c$  軸に平行成分  $A_{\parallel}$  と  $c$  軸に垂直成分  $A_{\perp}$  は、 $A_{iso}$ 、 $A_{aniso}$  と以下の関係がある。

$$A_{iso} = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3} \quad (4.5)$$

$$A_{aniso} = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{3} \quad (4.6)$$

そこで(4.1)～(4.4)を用いて RbMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $A_{\parallel}$ 、 $A_{\perp}$  を評価すると

RbMoOPO<sub>4</sub>Cl

$$A_{\perp} = -(1200 \pm 107) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.7)$$

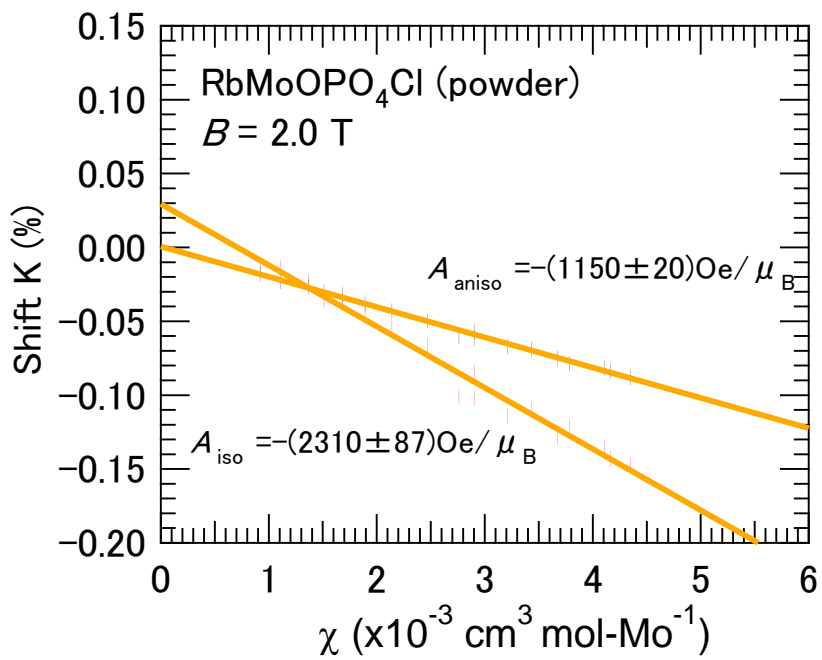
$$A_{\parallel} = -(4600 \pm 127) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.8)$$

KMoOPO<sub>4</sub>Cl

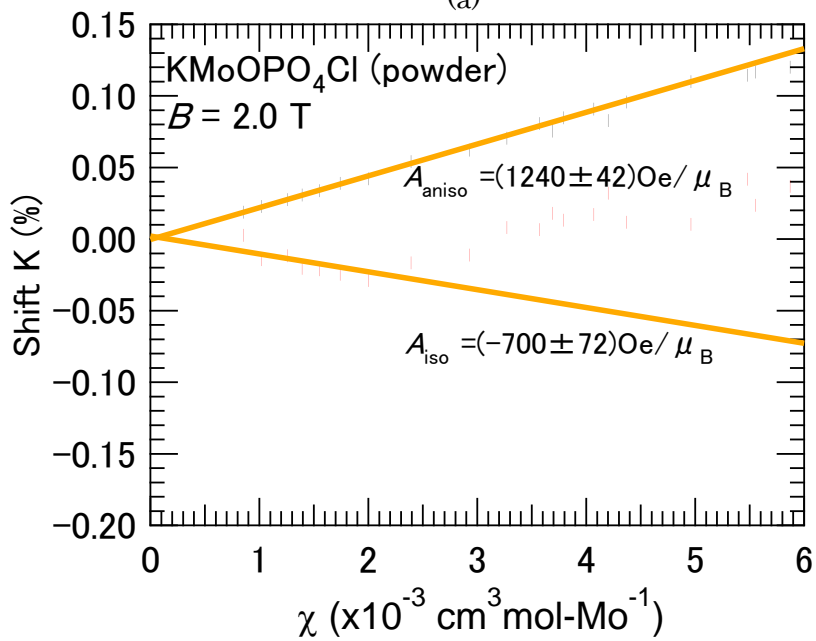
$$A_{\perp} = (-1900 \pm 114) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.9)$$

$$A_{\parallel} = (1780 \pm 156) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.10)$$

を得る。



(a)



(b)

図 4.4:  $K - \chi$  プロット

(a) RbMoOPO<sub>4</sub>Cl (b) KMoOPO<sub>4</sub>Cl

### 4.1.3 $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの磁場依存性

$\text{AMoOPO}_4\text{Cl}$  ( $A=\text{Rb},\text{K}$ ) は、磁化率と比熱に転移温度の磁場依存性が見られる。そこで、低温まで正方格子が保たれている  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  の粉末試料を用いて、印加磁場  $B = 0.8, 5.0 \text{ T}$  の下で  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルを測定した。NMR スペクトルの温度依存性を図 4.5 に示す。図 4.1 で示した  $B=2.0 \text{ T}$  におけるスペクトルと同様に、高温ではシフトが磁化率と同様の温度依存性を示し、 $B = 0.8 \text{ T}, 5.0 \text{ T}$  のどちらの磁場でも  $B=2.0 \text{ T}$  と同じ  $8 \text{ K}$  で磁気転移を示唆するスペクトルの広がり観測された。従って、NMR スペクトルでは印加磁場の大きさによる  $1 \text{ K}$  以上の磁気転移温度の変化は観測できなかった。

磁気秩序相において NMR スペクトルの形状を比較すると明らかな磁場依存性が確認できた。  $4.2 \text{ K}$  での NMR スペクトルを図 4.6 に示す。  $B = 0.8 \text{ T}$  では、矩形状のスペクトルが観測されたが、  $B=2.0 \text{ T}, B=5.0 \text{ T}$  では、これと異なりピークや肩構造を持つスペクトルが観測された。このスペクトル形状の変化は、  $^{31}\text{P}$  の受ける超微細磁場の分布が変化したことを示唆しており、印加磁場の増加によりスピフロップ転移が起きたことが予想される。

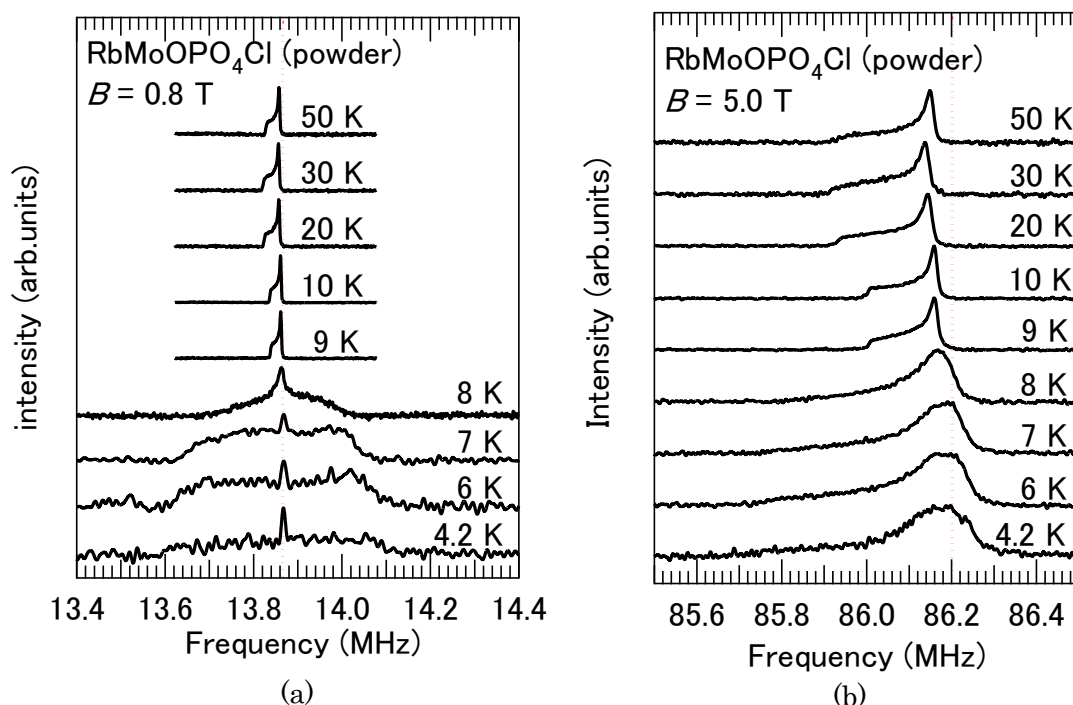


図 4.5 :  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  粉末試料における NMR スペクトルの温度依存性

(a)  $B = 0.8 \text{ T}$  (b)  $B = 5.0 \text{ T}$

赤い点線は  $^{31}\text{K} = 0$  の周波数を示す。

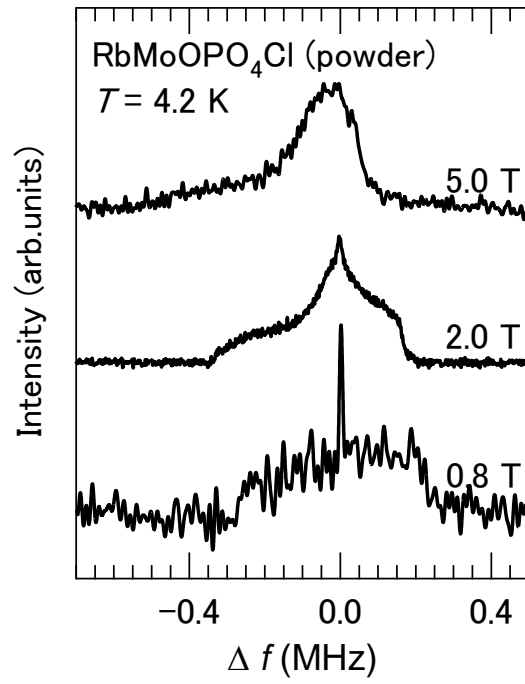


図 4.6 : 4.2 K での NMR スペクトルの磁場依存性  
 $\Delta f = \nu_{res} - \gamma B$ を示す。



#### 4.1.4 核磁気緩和率 $1/T_1$

$B = 2.0$  T の下で、 $AMoOPO_4Cl$  ( $A = Rb, K$ ) の粉末試料を用いて測定した核磁気緩和率  $1/T_1$  の温度依存性を図 4.7 に示す。両物質とも高温領域では、ほぼ一定の値をとる。 $RbMoOPO_4Cl$  と  $KMoOPO_4Cl$  の高温での値の違いは、超微細結合定数の大きさの違いに由来するものだと考えられる。温度を下げていくと、 $RbMoOPO_4Cl$  では 100 K、 $KMoOPO_4Cl$  では 40 K から  $1/T_1$  が減少するが、10 K 以下で上昇に転じ、 $RbMoOPO_4Cl$  では 8 K、 $KMoOPO_4Cl$  では 6 K に向けて磁気転移を反映する臨界発散が観測された。臨界発散より十分高温側で観測された  $1/T_1$  の減少は反強磁性正方格子スピン系に特徴的な挙動である[16,17]。また、臨界発散を示す温度は NMR スペクトルの線幅が広がり始める温度と一致している。

次に、 $RbMoOPO_4Cl$  の  $1/T_1$  の磁場依存性を図 4.8 に示す。12 K 以上の温度領域では磁場依存性は見られないが、転移を示す臨界発散はそれぞれ 0.8 T : 8 K、2.0 T : 8 K、5.0 T : 9 K で観測され、印加磁場の増加による転移温度の高温側へのシフトが観測された。

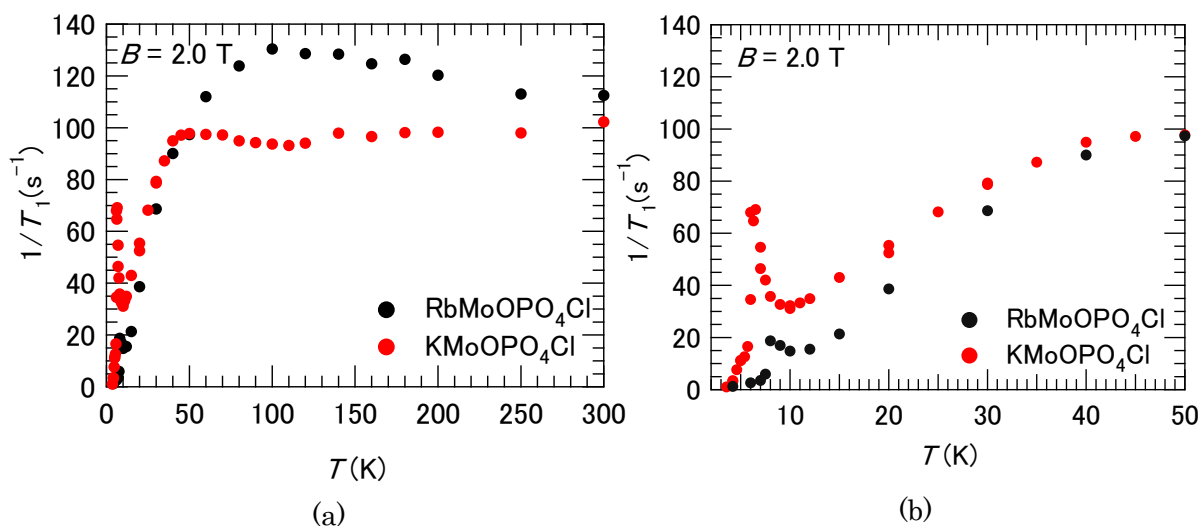


図 4.7: 核磁気緩和率  $1/T_1$  の温度依存性  
(a) 4.2 K~300 K での  $1/T_1$  (b) 4.2 K~50 K での  $1/T_1$

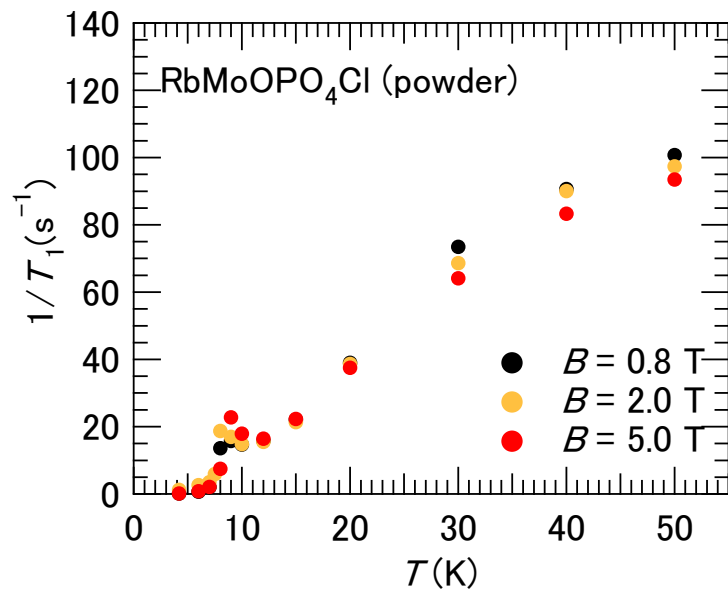


図 4.8 : RbMoOPO<sub>4</sub>Cl の粉末試料での  $1/T_1$  の磁場依存性

## 4.2 単結晶試料を用いた $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$ の $^{31}\text{P}$ -NMR 測定

$\text{KMoOPO}_4\text{Cl}$  は 100 K 付近で構造転移を起こしており、完全な正方格子を形成していない。一方で、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  は低温まで正方格子が保たれている。粉末試料を用いた実験では、自発磁化や超微細結合定数、スピンの揺らぎの異方性に関する情報が十分に得られなかった。そこで、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  の単結晶試料を用いて測定を行った。

### 4.2.1 $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル

図 4.9 に  $B = 5.0 \text{ T}$  の下で  $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  の単結晶を用いて測定した  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの温度依存性を示す。P は結晶学的に 1 サイトであるから、粉末試料と同様に常磁性相では 1 本のスペクトルが観測された。また、8 K 以下で  $B//c$  の場合、スペクトルが分裂し、 $B//ab$  の場合、スペクトルの線幅が広がった。これは反強磁性秩序を示唆する変化である。磁気秩序相では、2 種類の異なる超微細磁場を受ける  $^{31}\text{P}$  サイトが現れるため、スペクトルが 2 つに分裂したものと考えられる。 $B//ab$  の場合にスペクトルの明確な分裂が見えなかったのは、2 種類の  $^{31}\text{P}$  が受ける超微細磁場の差が小さかったためと考えられる。

$B//c$  に磁場を印加した時の転移点近傍での NMR スペクトルの温度依存性を図 4.10 に示す。低温では 2 本のスペクトルが観測されるが、8.0 - 8.1 K の狭い範囲では、3 本のスペクトルが観測された。これは、反強磁性相に対応する 2 つのスペクトルに加えて、常磁性相に対応するスペクトルが残っているためだと考えられる。このようなスペクトルが観測される原因として試料に僅かな欠陥が存在する可能性が考えられる。均一でない試料では、磁気転移温度にわずかな分布 (0.2K 程度) があると思われる。

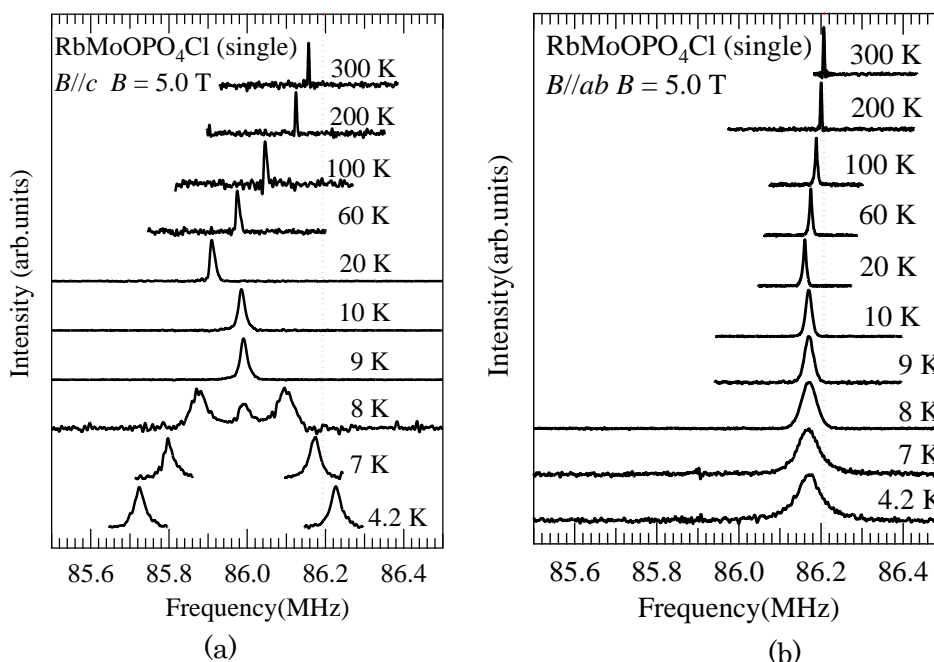


図 4.9:  $B = 5.0 \text{ T}$  における  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル

(a)  $B//c$  (b)  $B//ab$

赤い点線は  $^{31}\text{K} = 0$  の周波数を示す。

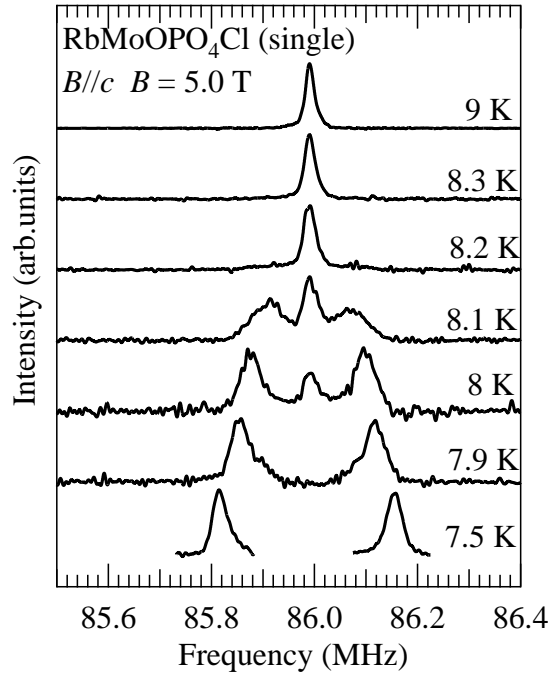


図 4.10 :  $B = 5.0 \text{ T}$  の下で磁気転移温度近傍での  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル

### 超微細結合テンソルの導入

$^{31}\text{P}$  核は隣接する Mo の電子スピンから超微細磁場  $\vec{B}_{\text{hf}}$  を受け、NMR スペクトルがシフトや分裂をする。そこで、秩序相における NMR スペクトルの振る舞いを解析するために  $\vec{B}_{\text{hf}}$  を考察する。図 4.11 に示すように、 $^{31}\text{P}$  核は 4 つの最近接の Mo から

$$\vec{B}_{\text{hf}} = \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i \quad (4.11)$$

と表せる  $\vec{B}_{\text{hf}}$  を受ける。ただし、 $A_i$  は  $^{31}\text{P}$  と  $\text{Mo}_i$  の間の超微細結合テンソル、 $\vec{m}_i$  は  $\text{Mo}_i$  の磁気モーメントを示す。ここで、超微細結合テンソルの要素を決定する。2 章 NMR の原理で説明したように超微細結合テンソルは、2 階のテンソル量で与えられ、その主軸と結晶軸は一般には異なる。しかし、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  では  $^{31}\text{P}$  サイトの持つ対称性は  $\bar{4}m2$  であり、 $c$  軸が 4 回回映対称性を有しているので主軸と結晶軸が一致する。したがって、今後の議論ではシフトの主軸も結晶軸の主軸である  $a, b, c$  軸を用いて表す。

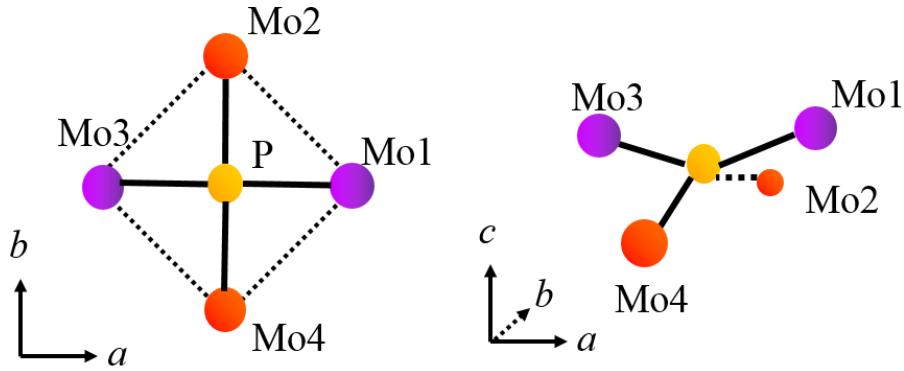


図 4.11 :  $^{31}\text{P}$  核と 4 つの最近接の Mo の位置関係  
左図は  $c$  軸方向から見た位置関係を示す。

$\text{P}$  と  $\text{Mo}_1$  の結合は  $b$  軸に垂直な鏡面上に存在するので、鏡面操作に対するハミルトニアンの不変性より、超微細結合テンソル  $A_1$  は、

$$A_1 = \begin{pmatrix} A_{aa} & 0 & A_{ac} \\ 0 & A_{bb} & 0 \\ A_{ca} & 0 & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

と表せる。

$$R = \begin{pmatrix} \cos 90^\circ & -\sin 90^\circ & 0 \\ \sin 90^\circ & \cos 90^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

とおくと、 $\text{P}$  サイトの持つ対称性 ( $\bar{4}m2$ ) から、

$$A_2 = RA_1R^{-1} = \begin{pmatrix} A_{bb} & 0 & 0 \\ 0 & A_{aa} & -A_{ac} \\ 0 & -A_{ca} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

$$A_3 = RA_2R^{-1} = \begin{pmatrix} A_{aa} & 0 & -A_{ac} \\ 0 & A_{bb} & 0 \\ -A_{ca} & 0 & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

$$A_4 = RA_3R^{-1} = \begin{pmatrix} A_{bb} & 0 & 0 \\ 0 & A_{aa} & A_{ac} \\ 0 & A_{ca} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

を得る。

一様磁化が発生している場合、 $\text{Mo}$  の磁気モーメントは同じ方向を向いているので、磁気モーメントは

$$\vec{m}_1 = \vec{m}_2 = \vec{m}_3 = \vec{m}_4 = \vec{m} \quad (4.17)$$

と表せる。従って、常磁性状態での超微細磁場を求めると

$$\begin{aligned} \vec{B}_{\text{hf}} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i \\ &= 4 \begin{pmatrix} A_{aa} \\ A_{bb} \\ A_{cc} \end{pmatrix} \cdot \vec{m} \end{aligned} \quad (4.18)$$

を得る。

### 常磁性相の解析

常磁性相での NMR スペクトルのシフト  $K = (\nu_{\text{res}} - \gamma B) / \gamma B$  の温度依存性を図 4.12 に示す。 $B \parallel ab$ 、 $B \parallel c$  どちらの磁場印加方向でも高温領域では温度の降下に伴い、 $K$  の絶対値が増大し、温度を下げていくと 30 K で極値をとり、その後、減少する。これは、 $\chi$  と同様の温度依存性である。図 4.13 に示すように  $K$  と  $\chi$  は比例関係にあり、直線の傾きから  $ab$  面方向と  $c$  軸方向の超微細結合定数、

$$A_{\perp} = (-900 \pm 61) \text{ Oe}/\mu_{\text{B}} \quad (4.19)$$

$$A_{\parallel} = (-4300 \pm 30) \text{ Oe}/\mu_{\text{B}} \quad (4.20)$$

を得た。ただし、単結晶試料の場合、試料形状に起因する反磁場が発生するため、長軸 1.4 mm × 短軸 0.7 mm × 高さ 0.2 mm の扁平楕円板を仮定して反磁場を評価し、これを考慮して超微細結合定数を得た。反磁場補正による超微細結合への影響は、 $ab$  面方向成分  $A_{\perp \text{dem}} \sim 24 \text{ Oe}/\mu_{\text{B}}$ 、 $c$  軸方向成分  $A_{\parallel \text{dem}} \sim 16 \text{ Oe}/\mu_{\text{B}}$  となり、(4.15)、(4.16) 式のエラーバーの範囲内程度の小さい量である。単結晶から得た超微細結合定数を式(4.7)、(4.8)と比較すると、 $300 \text{ Oe}/\mu_{\text{B}}$  程度の差は出るもののおおよその値は一致する。粉末試料を用いて測定した NMR スペクトルでは、線幅の広いスペクトルをフィッティングして、シフトを求めたため、フィッティングの精度により誤差が生じたと考えられる。

$A_{\perp}$ 、 $A_{\parallel}$ から超微細結合テンソルの対角項を求めることができる。式(4.18)より、 $A_{\perp} = 4A_{aa} = 4A_{bb}$ 、 $A_{\parallel} = 4A_{cc}$ であるから、

$$A_{aa} = A_{bb} = (-230 \pm 15) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.21)$$

$$A_{cc} = (-1080 \pm 8) \text{ Oe}/\mu_B \quad (4.22)$$

を得る。

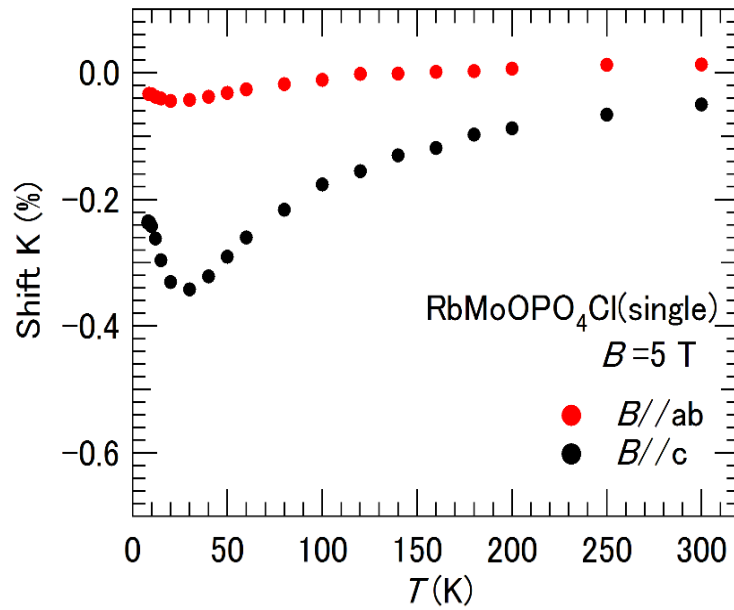


図 4.12 : NMR スペクトルのシフトの温度依存性

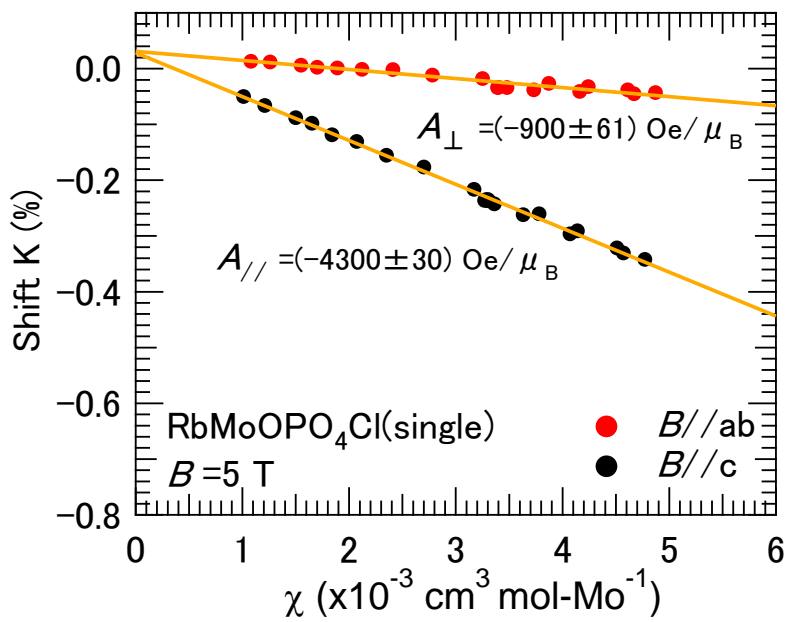


図 4.13 :  $K$ - $\chi$ プロット

## 磁気秩序相の解析

$J_1$ - $J_2$  フラストレート正方格子物質の場合、取り得る反強磁性状態は NAF と CAF が予想されている。NAF の場合は図 4.14(a) に示すように、CAF の場合は図 4.14(b) に示すように、 $^{31}\text{P}$  は異なる超微細磁場を受ける 2 種類の  $^{31}\text{P}$  サイト  $^{31}\text{P}^{(A)}$  と  $^{31}\text{P}^{(B)}$  にわかれる。それぞれの場合の  $^{31}\text{P}^{(A)}$  と  $^{31}\text{P}^{(B)}$  の受ける超微細磁場の計算を行い、実験結果との比較を行う。

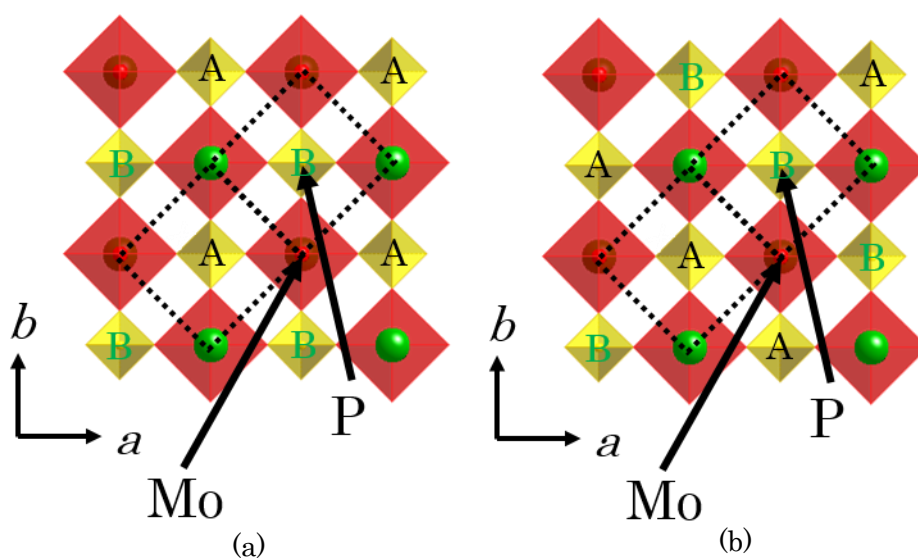


図 4.14：反強磁性相において異なる超微細磁場を受ける  $^{31}\text{P}^{(A)}$  と  $^{31}\text{P}^{(B)}$  の位置関係 (a)NAF (b)CAF  
点線は Mo が形成する正方格子を示す。

< NAF の場合 >

NAF の場合の  $^{31}\text{P}^{(A)}$  と  $^{31}\text{P}^{(B)}$  に対する Mo の磁気モーメントの位置関係を図 4.15 に示す。

$^{31}\text{P}^{(A)}$  から見た Mo1 の磁気モーメント  $\vec{m}_1^{(A)}$  を

$$\vec{m}_1^{(A)} = \vec{\sigma}^{\uparrow} = \begin{pmatrix} \sigma_a^{\uparrow} \\ \sigma_b^{\uparrow} \\ \sigma_c^{\uparrow} \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

とおくと、



$$\vec{m}_1^{(A)} = -\vec{m}_2^{(A)} = \vec{m}_3^{(A)} = -\vec{m}_4^{(A)} = \vec{\sigma}^{\uparrow} = \begin{pmatrix} \sigma_a^{\uparrow} \\ \sigma_b^{\uparrow} \\ \sigma_c^{\uparrow} \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

$$-\vec{m}_1^{(B)} = \vec{m}_2^{(B)} = -\vec{m}_3^{(B)} = \vec{m}_4^{(B)} = \vec{\sigma}^{\uparrow} = \begin{pmatrix} \sigma_a^{\uparrow} \\ \sigma_b^{\uparrow} \\ \sigma_c^{\uparrow} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

であるから、 $^{31}\text{P}^{(A)}$ と $^{31}\text{P}^{(B)}$ が受ける超微細磁場 $\vec{B}_{hf}^{(A)}$ 、 $\vec{B}_{hf}^{(B)}$ は、

$$\begin{aligned} \vec{B}_{hf}^{(A)} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i = (A_1 - A_2 + A_3 - A_4) \cdot \vec{\sigma}^{\uparrow} \\ &= 2(A_{aa} - A_{bb}) \begin{pmatrix} \sigma_a^{\uparrow} \\ -\sigma_b^{\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \vec{B}_{hf}^{(B)} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i = (-A_1 + A_2 - A_3 + A_4) \cdot \vec{\sigma}^{\uparrow} \\ &= -2(A_{aa} - A_{bb}) \begin{pmatrix} \sigma_a^{\uparrow} \\ -\sigma_b^{\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.27)$$

となる。 $ab$ 面内に異方性はないので、 $A_{aa} = A_{bb}$ とした。NAFの場合、超微細磁場が打ち消しあい、 $^{31}\text{P}$ は超微細磁場を受けないため、1本のスペクトルが観測されるはずである。しかし、測定の結果、2本のスペクトルが観測されたため、NAFでは実験結果を再現できないと考えられる。

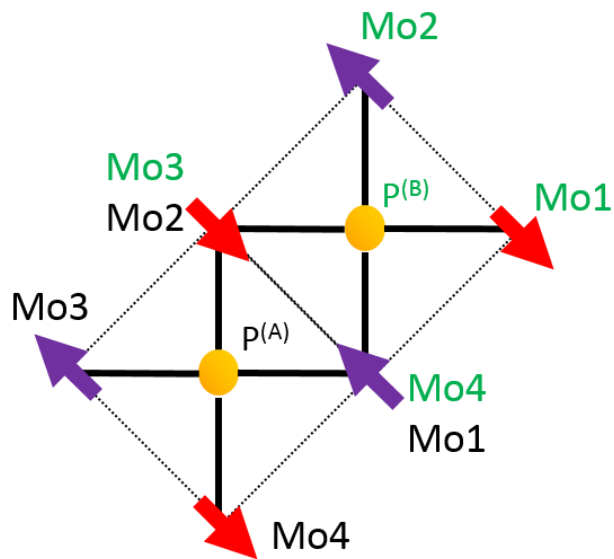


図 4.15 : NAF における  $^{31}\text{P}$  と Mo の磁気モーメントの位置関係  
 黒字は  $^{31}\text{P}(\text{A})$  から見た Mo の位置、  
 緑字は  $^{31}\text{P}(\text{B})$  から見た Mo の位置を示す。

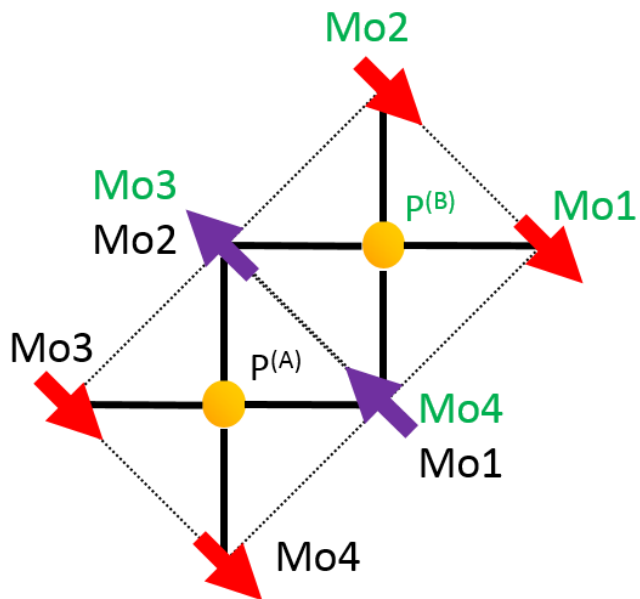


図 4.16 : CAF における  $^{31}\text{P}$  と Mo の磁気モーメントの位置関係  
 黒字は  $^{31}\text{P}(\text{A})$  から見た Mo の位置、  
 緑字は  $^{31}\text{P}(\text{B})$  から見た Mo の位置を示す。

< CAF の場合 >

NAF の場合の  $^{31}\text{P}^{(A)}$  と  $^{31}\text{P}^{(B)}$  に対する Mo の磁気モーメントの位置関係を図 4.16 に示す。

$^{31}\text{P}^{(A)}$  から見た Mo1 の磁気モーメント  $\vec{m}_1^{(A)}$  を

$$\vec{m}_1^{(A)} = \vec{\sigma}^{\text{II}} = \begin{pmatrix} \sigma_a^{\text{II}} \\ \sigma_b^{\text{II}} \\ \sigma_c^{\text{II}} \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

とおくと、

$$\vec{m}_1^{(A)} = \vec{m}_2^{(A)} = -\vec{m}_3^{(A)} = -\vec{m}_4^{(A)} = \vec{\sigma}^{\text{II}} = \begin{pmatrix} \sigma_a^{\text{II}} \\ \sigma_b^{\text{II}} \\ \sigma_c^{\text{II}} \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

$$-\vec{m}_1^{(B)} = -\vec{m}_2^{(B)} = \vec{m}_3^{(B)} = \vec{m}_4^{(B)} = \vec{\sigma}^{\text{II}} = \begin{pmatrix} \sigma_a^{\text{II}} \\ \sigma_b^{\text{II}} \\ \sigma_c^{\text{II}} \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

であるから、 $\vec{B}_{hf}^{(A)}$ 、 $\vec{B}_{hf}^{(B)}$  は、

$$\begin{aligned} \vec{B}_{hf}^{(A)} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i = (A_1 + A_2 - A_3 - A_4) \cdot \vec{\sigma}^{\text{II}} \\ &= 2A_{ca} \begin{pmatrix} \sigma_c^{\text{II}} \\ -\sigma_c^{\text{II}} \\ \sigma_a^{\text{II}} - \sigma_b^{\text{II}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \vec{B}_{hf}^{(B)} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i = (-A_1 + A_2 - A_3 + A_4) \cdot \vec{\sigma}^{\text{II}} \\ &= -2A_{ca} \begin{pmatrix} \sigma_c^{\text{II}} \\ -\sigma_c^{\text{II}} \\ \sigma_a^{\text{II}} - \sigma_b^{\text{II}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.32)$$

となる。CAF の場合、 $c$  軸方向に磁場を印加すると、 $\sigma_a^{\text{II}} \neq \sigma_b^{\text{II}}$  ならば  $^{31}\text{P}^{(A)}$  と  $^{31}\text{P}^{(B)}$  は  $c$  軸方向の異なる符号の超微細結合を受け、正と負のシフトを持った 2 本のスペクトルが観測されるはずである。この結果は  $B/c$  でのスペクトルの結果を再現する。したがって、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  の磁気構造は CAF であると考えられる。

また、 $B \parallel ab$  の場合にスペクトルの線幅が分裂しないという結果を説明するには  $^{31}\text{P}$  が受ける超微細磁場は非常に小さい必要がある。式(4.29)(4.30)から  $ab$  面内に生じる超微細磁場は  $\sigma_c$  に比例することがわかるので、磁気モーメントの  $c$  成分  $\sigma_c$  は小さく、磁気モーメントはほぼ  $ab$  面内に存在していることが考えられる。

## 4.2.2 $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの磁場依存性

磁気転移温度の磁場依存性を詳しく調べるために、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  の単結晶試料を用いて、印加磁場  $B = 0.8, 2.0, 7.0, 10, 14 \text{ T}$  の下で  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルを測定した。図 4.5 で示した  $B = 5.0 \text{ T}$  におけるスペクトルと同様に、いずれの磁場下でも、高温ではシフトが磁化率と同様の温度依存性を示す。低温では、スペクトルが分裂し、3つのピークが観測される温度領域に表 4.1 にまとめたような磁場依存性が見られた。

表 4.1: NMR スペクトルが分裂する温度の磁場依存性

$B(\text{T})$	スペクトルが分裂し始める温度 (K)	3つのスペクトルが共存する温度 (K)
0.8	7.4	7.2-7.4
2.0	7.7	7.4-7.7
5.0	8.1	8.0-8.1
7.0	8.6	8.5-8.6
10	9.0	8.9-9.0
14	9.3	9.2-9.3

$B//c$  の下で、 $^{31}\text{P}$  が受ける超微細磁場  $B_{hf}$  は、 $T_N$  以下で急激に増加する。これに伴い、2本のスペクトルの分裂幅  $\Delta\nu_{res}$  が、図 4.17 に示すように広がる。超微細磁場の大きさを  $\Delta\nu_{res}/2\gamma = B_{hf}^c$  より評価し、この温度依存性をプロットすると図 4.18 を得る。 $B_{hf}^c$  を

$$B_{hf}^c(T) = B_0 \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (4.33)$$

でフィットすると、表 4.2 に示すようなパラメータ  $T_N$ 、 $\beta$ 、 $B_0$  を得た。なお、 $0.8 \text{ T}$  では  $7.2 - 7.4 \text{ K}$ 、 $2.0 \text{ T}$  では  $7.3 - 7.6 \text{ K}$ 、 $5.0 \text{ T}$  では  $7.8 - 8.1 \text{ K}$ 、 $7.0 \text{ T}$  では  $8.3 - 8.5 \text{ K}$ 、 $10 \text{ T}$  では  $8.7 - 8.9 \text{ K}$ 、 $14 \text{ T}$  では  $8.9 - 9.2 \text{ K}$  の範囲でフィッティングを行った。

表 4.2: フィッティングから得た  $T_N$ 、 $\beta$ 、 $B_0$  の値

$B(\text{T})$	$T_N(\text{K})$	$\beta$	$B_0(\text{T})$
0.8	7.46	0.240	$1.63 \times 10^{-2}$
2.0	7.70	0.281	$1.88 \times 10^{-2}$
5.0	8.10	0.242	$1.85 \times 10^{-2}$
7.0	8.52	0.235	$1.87 \times 10^{-2}$
10	8.96	0.213	$1.79 \times 10^{-2}$
14	9.26	0.187	$1.80 \times 10^{-2}$

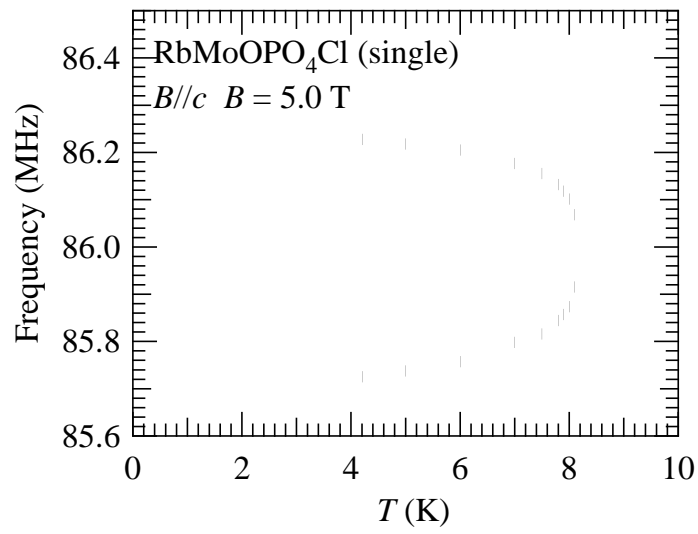


図 4.17:  $B = 5.0$  T、 $B//c$ でのスペクトル分裂の温度依存性

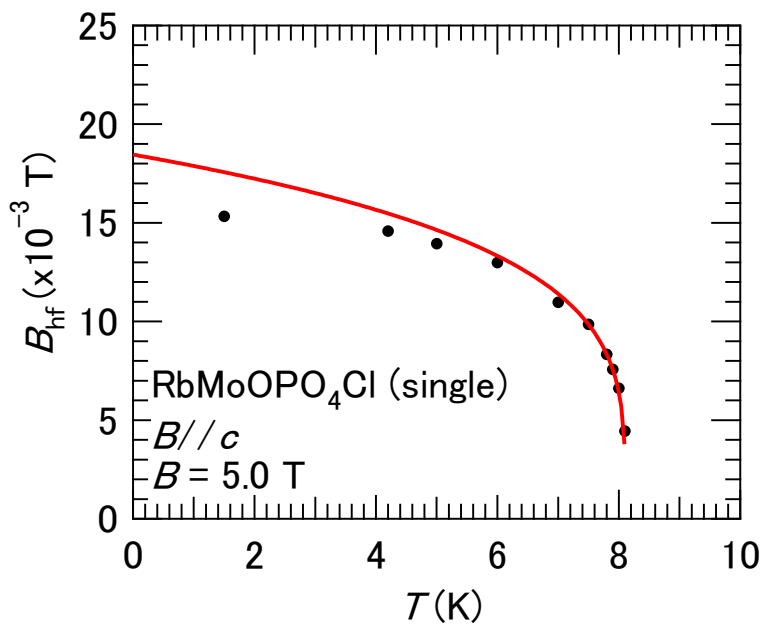


図 4.18: 超微細磁場の温度依存性  
 赤い線はフィッティングカーブを示す。

フィッティングから得た  $T_N$  の磁場依存性を図 4.19 に示す。磁場の増加に伴い、 $T_N$  は上昇しており、磁化率と比熱の結果と整合する。この振る舞いは、フラストレート正方格子スピン系や反強磁性正方格子スピン系に特徴的な振る舞いであり [14,17]、磁場により量子揺らぎが抑制され、転移温度が上昇したと考えられている。

また、表 1.3[17]にまとめた、各種磁気モデルにおける秩序変数の臨界指数 $\beta$ と比較すると、フィッティングから得られた $\beta$ は、二次元 XY 模型に示す $\beta$ に最も近い値である。ただし、転移点近傍で詳細に測定を行っていないため、フィッティングで得た  $\beta$  にはバラつきがある。

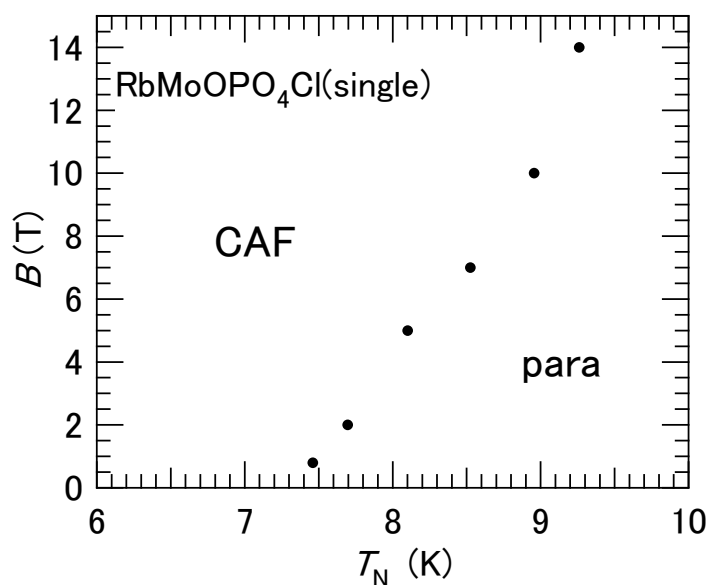


図 4.19：温度—磁場相図

表 1.3：二次元・三次元模型での臨界指数[16]

	$\beta$
3D Heisenberg	0.367,0.33,0.35
3D XY	0.345,0.31,0.33
3D Ising	0.326,0.325,0.31
2D XY	0.231
2D Ising	0.125

### 4.2.3 スピンプロップ転移

4.1.3 で示したように粉末試料を用いた測定によって、 $\text{RbMoOPO}_4\text{Cl}$  は  $B=2.0\text{ T}$  付近でスピンプロップ転移が起きることが示された。フロップの様子をより詳しく調べるために単結晶を用いた測定を行った。

#### スピンプロップ転移による超微細磁場の変化

まず、 $B//c$  および  $B//ab$  において、 $4.2\text{ K}$  で NMR スペクトルの磁場依存性を調べた。スペクトルの分裂幅、もしくは、線幅から超微細磁場  $B_{hf} = \Delta\nu_{res}/2\gamma$  を評価すると、図 4.20 に示すような依存性を得た。この条件では、 $B_{hf}$  に磁場依存性は見られなかった。次に、図 4.21 に示すように、印加磁場方向を  $\alpha = 45^\circ$  として、測定を行った。ただし、 $\alpha$  は図 4.22 に示すように  $c$  軸から  $ab$  面に向かう角度である。 $B=1.0, 2.0, 3.0, 4.0\text{ T}$  の下で測定した NMR スペクトルを図 4.23 に示す。 $B=1.0\text{ T}$  で、明瞭に 2 つに分裂しているスペクトルが、 $B=3.0\text{ T}$  以上では、ブロードな 1 つのスペクトルになる。スペクトルの分裂幅  $\Delta\nu_{res}$  より評価した  $B_{hf}$  の磁場依存性を調べると図 4.24 に示すように、 $B=1.0\sim 3.0\text{ T}$  で、 $B_{hf}$  が有意な変化を示すことが分かった。これは、スピンプロップ転移が起き、 $^{31}\text{P}$  の受ける超微細磁場が変化したためだと考えられる。スピンプロップ転移が起きたにも関わらず、 $B//c$  および  $B//ab$  で、超微細磁場の変化が観測されなかったことから以下のようなことが考えられる。

図 4.25 に示すように、 $B//c$  の場合、磁気秩序相ではほぼ  $ab$  面内に磁気モーメントが存在しているため、スピンプロップ転移が起きる前から磁気モーメントが印加磁場方向に垂直となる。したがって、印加磁場を増加させても磁気モーメントが回転せず、超微細磁場の変化は生じない。

$B//ab$  の場合、スピンプロップ転移により磁気モーメントは回転する。式(4.31), (4.32)より、CAF 相で  $^{31}\text{P}$  の受ける超微細磁場は、

$$\overrightarrow{B_{hf}^{(A)}} = 2A_{ca} \begin{pmatrix} \sigma_c \\ -\sigma_c \\ \sigma_a - \sigma_b \end{pmatrix}, \overrightarrow{B_{hf}^{(B)}} = -2A_{ca} \begin{pmatrix} \sigma_c \\ -\sigma_c \\ \sigma_a - \sigma_b \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

で表され、 $ab$  方向の超微細磁場は磁気モーメントの  $c$  成分  $\sigma_c$  に比例する。スピンプロップ転移が起きたにも関わらず、印加磁場に平行な超微細磁場が変化しないという結果は、磁気モーメントが  $c$  軸方向にフロップせず、 $ab$  面内で回転することを示していると考えられる。



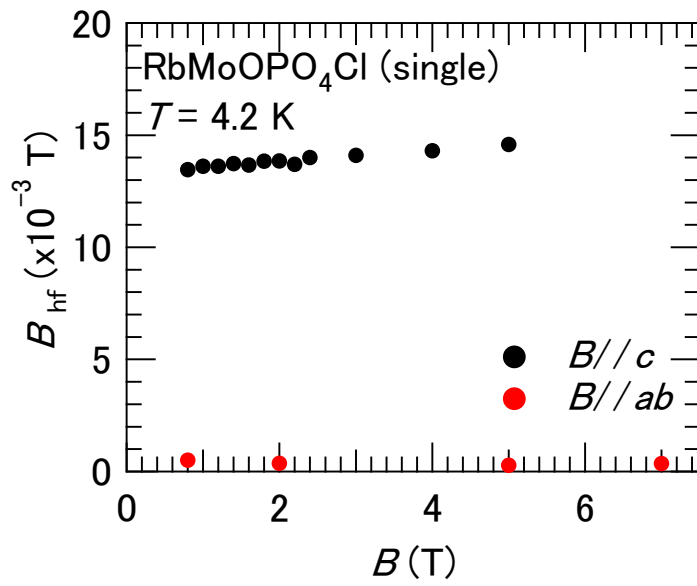


図 4.20:  $B//c$  および  $B//ab$  での、 $B_{\text{hf}}$  の磁場依存性

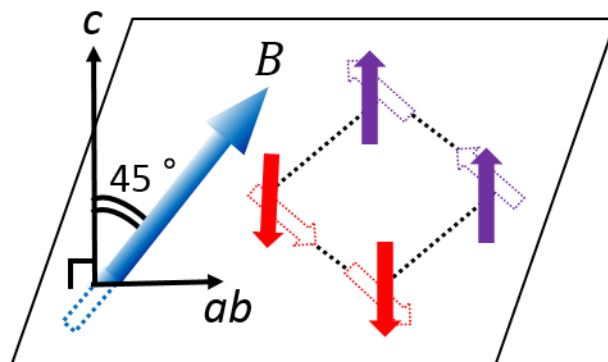


図 4.21: 磁場の印加方向

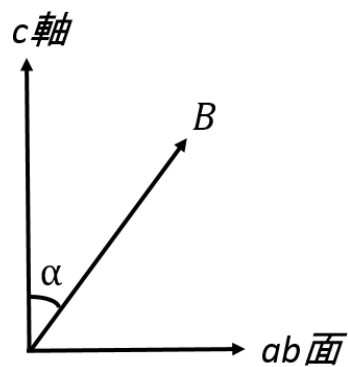


図 4.22: 角度  $\alpha$  の定義

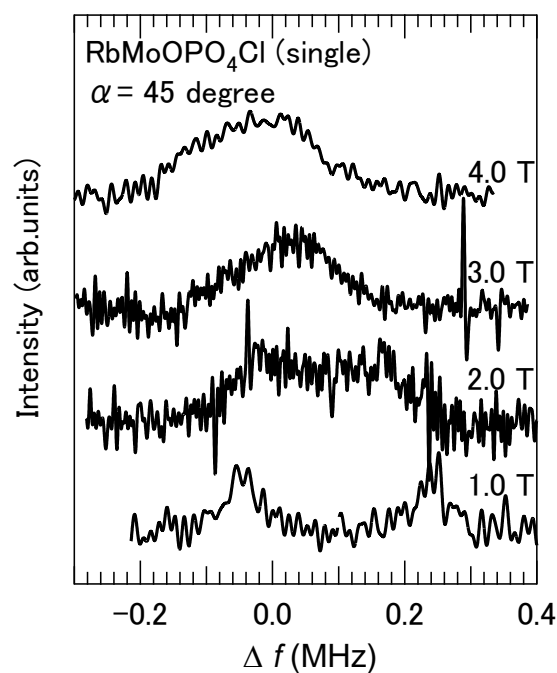


図 4.23 : 印加磁場方向  $\alpha = 45^\circ$  での NMR スペクトルの磁場依存性  $\Delta f = \nu_{res} - \gamma B$  である。

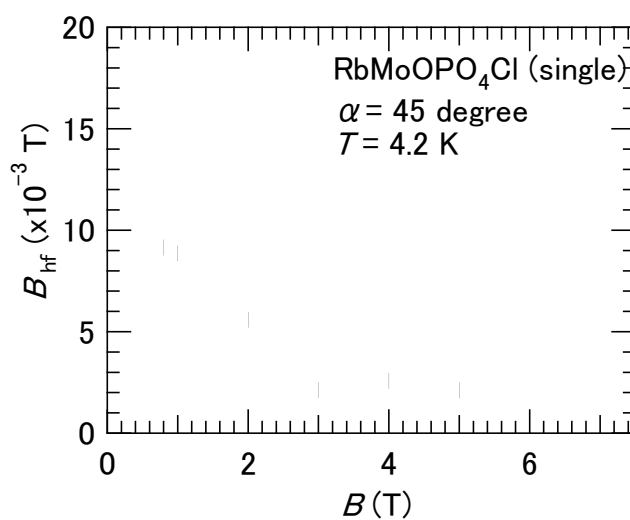


図 4.24 : 印加磁場方向  $\alpha = 45^\circ$  での  $B_{hf}$  の磁場依存性

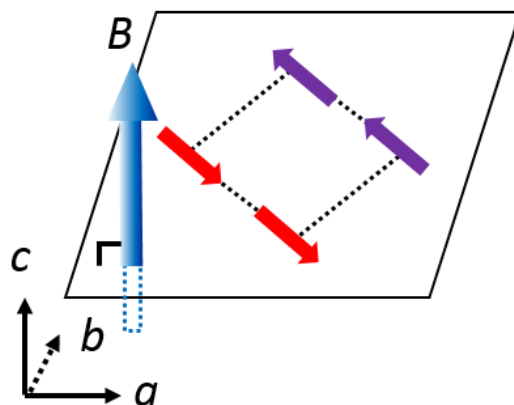


図 4.25 : 磁場の印加方向と Mo の磁気モーメントの関係

## 磁場による磁気構造の変化

フロップ相での磁気モーメントの向きを決定するため、図 4.26 に示すように、印加磁場方向を  $\alpha = 45^\circ$  に維持したまま  $B_{\text{plane}}$  が  $ab$  面内を回転するように変化させて、NMR スペクトルの測定を行った。ただし、 $B_{\text{plane}}$  は印加磁場の  $ab$  面への射影した成分である。フロップ磁場より十分大きな  $B = 5.0 \text{ T}$  の下で、 $1.5 \text{ K}$  で測定した NMR スペクトルの磁場方向依存性を図 4.27 に示す。ただし、 $1.5 \text{ K}$  では  $\text{Mo}$  の自発磁化はほとんど飽和している。縦軸の  $\phi$  は、図 4.28 に示すように  $B_{\text{plane}}$  と単結晶の短軸のなす角度である。なお、この短軸方向は X 線測定によって  $a$  軸方向であることが分かっている。スペクトルのピーク周波数は図 4.29 に示すような依存性を示し、 $\pi/2$  周期を持つことが分かる。ここで、ピーク周波数は図 4.27 の NMR スペクトルをローレンツ曲線でフィッティングして求めており、フィッティングによるエラーバーは  $\pm 10 \text{ kHz}$  程度である。このピーク周波数の周期は磁気構造が磁場によって変化しなければ、説明できない。もし、磁気構造に変化がなければ、 $^{31}\text{P}$  核が受ける超微細磁場は変わらず、超微細磁場の印加磁場方向成分が変化するため、スペクトルは  $\pi$  周期の角度依存性を持つはずである。フロップ相では磁気モーメントは磁場に垂直に傾くので、図 4.30 に示すように、 $B_{\text{plane}}$  の回転に伴い、磁気モーメントも回転し、 $^{31}\text{P}$  が受ける超微細磁場が変化することが予想される。

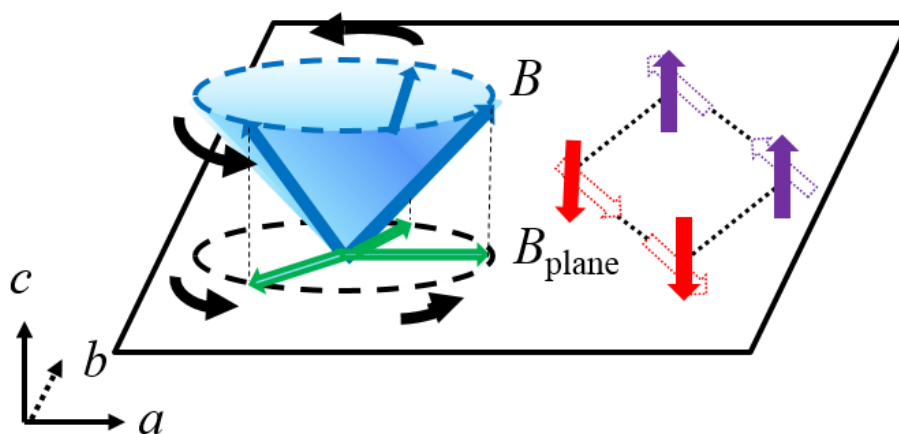


図 4.26：印加磁場の回転の模式図

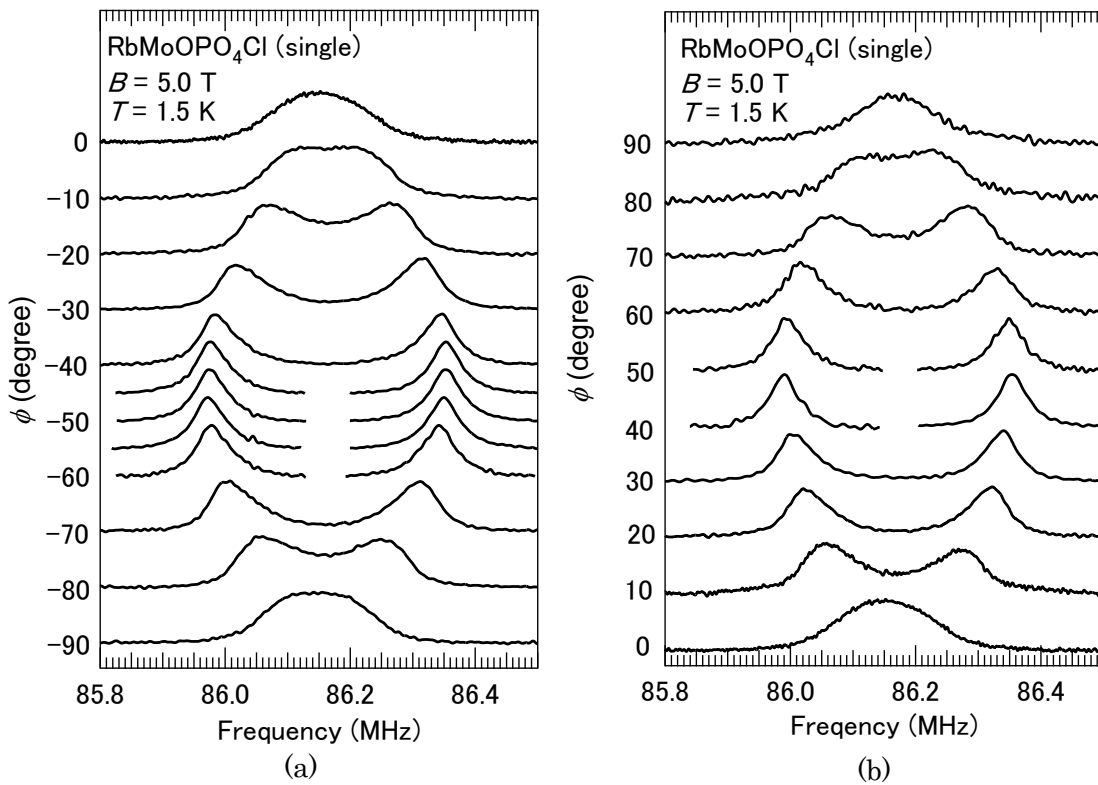


図 4.27:  $\alpha = 45^\circ$  における NMR スペクトルの印加磁場方向依性  
 (a)  $-90^\circ \sim 0^\circ$  (b)  $0^\circ \sim 90^\circ$

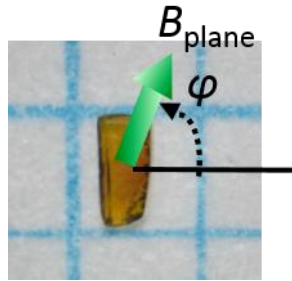


図 4.28: 試料に対する印加磁場方向の定義

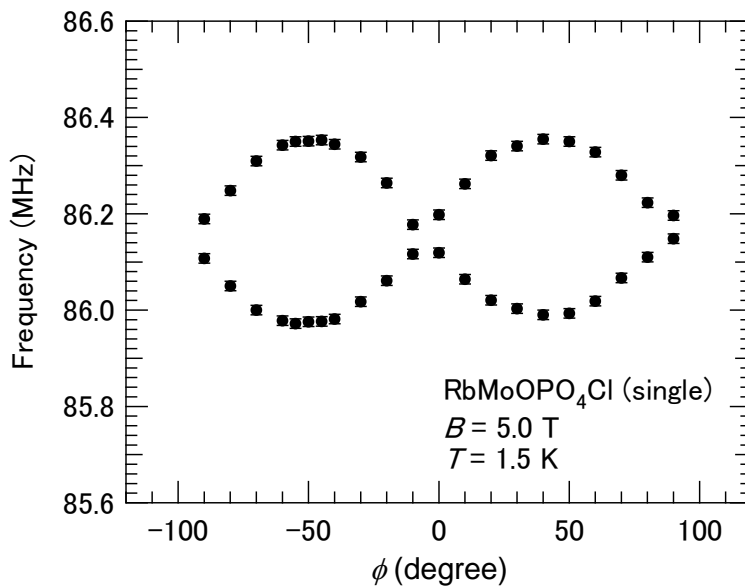


図 4.29: NMR スペクトルのピークの印加磁場方向依性

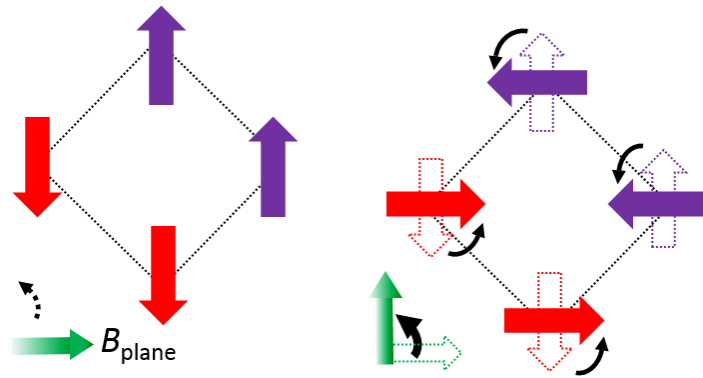


図 4.30 :  $B_{\text{plane}}$  の回転に伴う磁気モーメントの回転

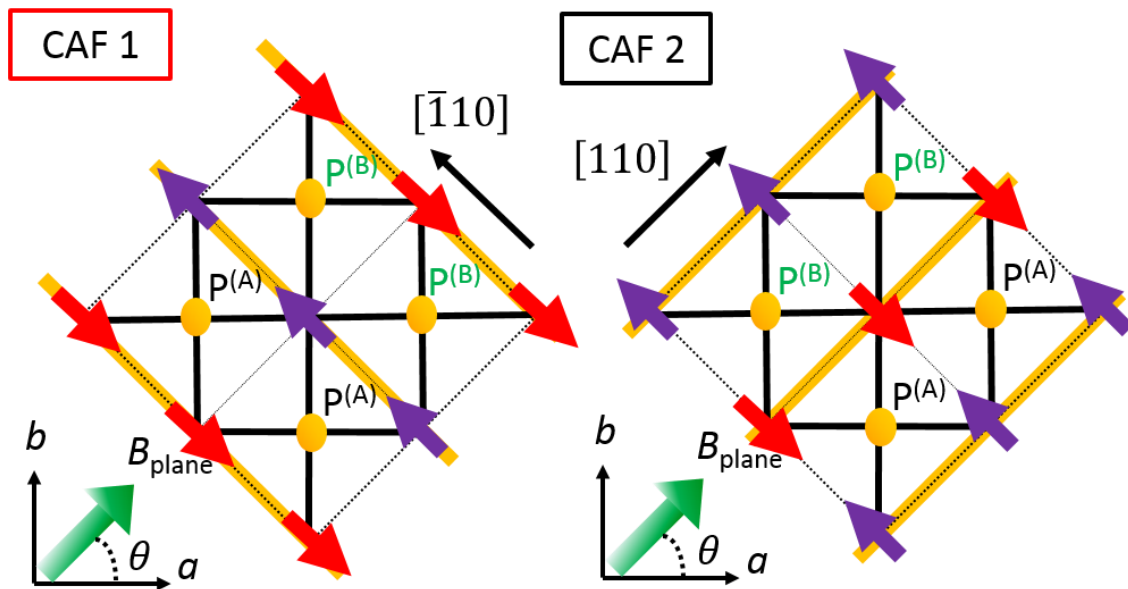


図 4.31 : CAF の取りうる 2 つの磁気構造  
(黄色の線が磁気モーメントの向きが揃うストライプを示している)

スペクトルの角度依存性について詳しく考察する。図 4.31 に示すように、CAF は、磁気モーメントの揃うストライプが  $[\bar{1}10]$  方向に平行な CAF 1 構造と磁気モーメントの揃うストライプが  $[110]$  に平行な CAF 2 構造をとり得る図 4.31 に示すように  $a$  軸から  $\theta$  傾いた方向に磁場を印加した際に、それぞれの磁気構造中で  $^{31}\text{P}$  が受ける超微細磁場の角度依存性を以下に示す。

<CAF 1 の場合>

$\vec{m}_1^{(A)} = \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_a \\ \sigma_b \\ \sigma_c \end{pmatrix}$ とおくと  $\vec{B}_{hf}^{(A)}$ 、 $\vec{B}_{hf}^{(B)}$  は、

$$\begin{aligned} \vec{B}_{hf}^{(A)} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i = (A_1 + A_2 - A_3 - A_4) \cdot \vec{\sigma} \\ &= 2A_{ca} \begin{pmatrix} \vec{\sigma}_c \\ -\vec{\sigma}_c \\ \vec{\sigma}_a - \vec{\sigma}_b \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \vec{B}_{hf}^{(B)} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i = (-A_1 + A_2 - A_3 + A_4) \cdot \vec{\sigma} \\ &= -2A_{ca} \begin{pmatrix} \vec{\sigma}_c \\ -\vec{\sigma}_c \\ \vec{\sigma}_a - \vec{\sigma}_b \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.36)$$

となる。磁場の回転により、磁気モーメントの  $ab$  成分が回転する。 $\vec{\sigma}_c$  は十分小さいことが予想されるので、超微細磁場の  $ab$  成分はスペクトルの角度依存性の原因にはならない。超微細磁場の  $c$  成分  $(B_{hf})_c$  に着目すると、 $(B_{hf})_c$  は、

$$\begin{aligned} (B_{hf}^{(A)})_c &= 2A_{ca}(\sigma_a - \sigma_b) \\ &= 4A_{ca}\{|\vec{\sigma}| \cos(\theta \pm \pi/2) - |\vec{\sigma}| \sin(\theta \pm \pi/2)\} \\ &= -2A_{ca}\{\pm|\vec{\sigma}| \sin \theta \pm |\vec{\sigma}| \cos \theta\} \\ &= \mp 2\sqrt{2}A_{ca}|\vec{\sigma}| \sin(\theta + \pi/4) \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$(B_{hf}^{(B)})_c = \pm 2\sqrt{2}A_{ca}|\vec{\sigma}| \sin(\theta + \pi/4) \quad (4.38)$$

となる。

<CAF 2 の場合>

$\vec{m}_1^{(A)} = \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_a \\ \sigma_b \\ \sigma_c \end{pmatrix}$ とおくと  $\vec{B}_{hf}^{(A)}$ 、 $\vec{B}_{hf}^{(B)}$  は、

$$\begin{aligned} \vec{B}_{hf}^{(A)} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i = (A_1 - A_2 - A_3 + A_4) \cdot \vec{\sigma} \\ &= 2 \begin{pmatrix} A_{ac}\sigma_c \\ A_{ac}\sigma_c \\ A_{ca}(\sigma_a + \sigma_b) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} \vec{B}_{hf}^{(B)} &= \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{m}_i = (-A_1 + A_2 + A_3 - A_4) \cdot \vec{\sigma} \\ &= -2 \begin{pmatrix} A_{ac}\sigma_c \\ A_{ac}\sigma_c \\ A_{ca}(\sigma_a + \sigma_b) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.40)$$

と表せる。 $(B_{hf})_c$ を計算すると、

$$(B_{hf}^{(A)})_c = \pm 2\sqrt{2}A_{ca}|\vec{\sigma}| \sin(\theta - \pi/4) \quad (4.41)$$

$$(B_{hf}^{(B)})_c = \mp 2\sqrt{2}A_{ca}|\vec{\sigma}| \sin(\theta - \pi/4) \quad (4.42)$$

を得る。

$P^{(A)}$ と  $P^{(B)}$ の受ける超微細磁場の差から、スペクトルの分裂幅を  $\Delta\nu_{res} = \gamma \left| (B_{hf}^{(A)})_c - \right.$

$\left. (B_{hf}^{(B)})_c \right|$ と評価し、それぞれの磁気構造における共鳴周波数の角度依存性を計算すると、

図 4.32 のような振舞いを得る。いずれの磁気構造が実現していても、共鳴周波数は  $\pi$  周期の角度依存性を持つはずであるが、実験では、図 4.29 に示すように  $\pi/2$  周期の角度依存性が観測されたため、どちらかの磁気構造が実現するわけではない。2つの磁気構造は、磁氣的に同じエネルギーを持つので、CAF 1 と CAF 2 が Domain を形成し、共存する可能性がある。この場合、2つの Domain から 2つずつ合計 4つのスペクトルが観測されるはずであるが、図 4.29 に示すように 2つのスペクトルが観測されたため、この場合も、実験結果を再現しない。

次に、磁場方向によって2つの磁気構造が切り替わるというモデルを考える。図 4.32 に示すように、磁気モーメントの揃うストライプが磁場に平行になるとすれば、CAF 1 から CAF 2 への切り替わりが生じる。この場合、図 4.34 に示すように  $\phi = -50, 40^\circ$  で磁気構造の切り替わりが起き、共鳴周波数は  $\pi/2$  周期を持つと考えられる。しかし、この場合、磁気構造が切り替わる部分で共鳴周波数は鋭い角度依存性を持つはずだが、ゆるやかな角度変化を示す実験結果を説明できない。また、 $\phi$  と  $\theta$  の角度は一致しているので、計算から求めた共鳴周波数と実験から得た共鳴周波数を重ねてプロットすると、図 4.34 の示すように、 $\pi/4$  位相がずれたものになる。したがって、このモデルでも実験結果を再現しない。

図 4.35 のように  $\pi/2$  周期を持つ  $\sin$  カーブだとよく実験結果を再現できる。今後、 $\pi/2$  周期を実現するモデルをさらに考察する必要がある。

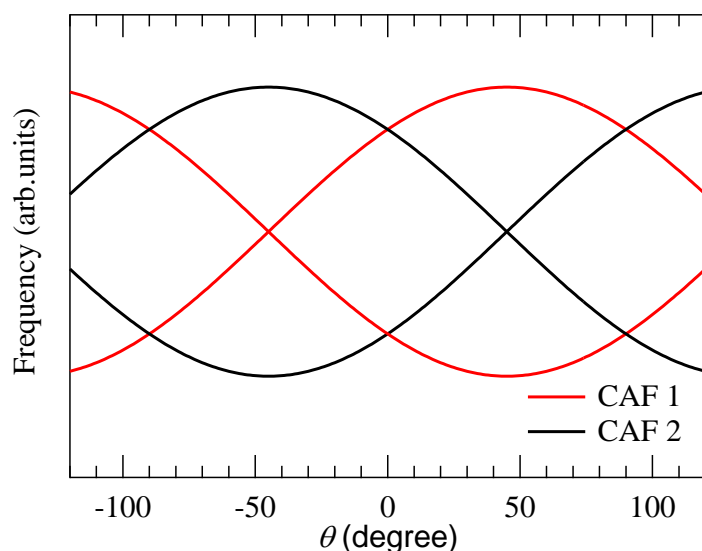


図 4.32：それぞれの磁気構造における共鳴周波数の角度依存性のモデル

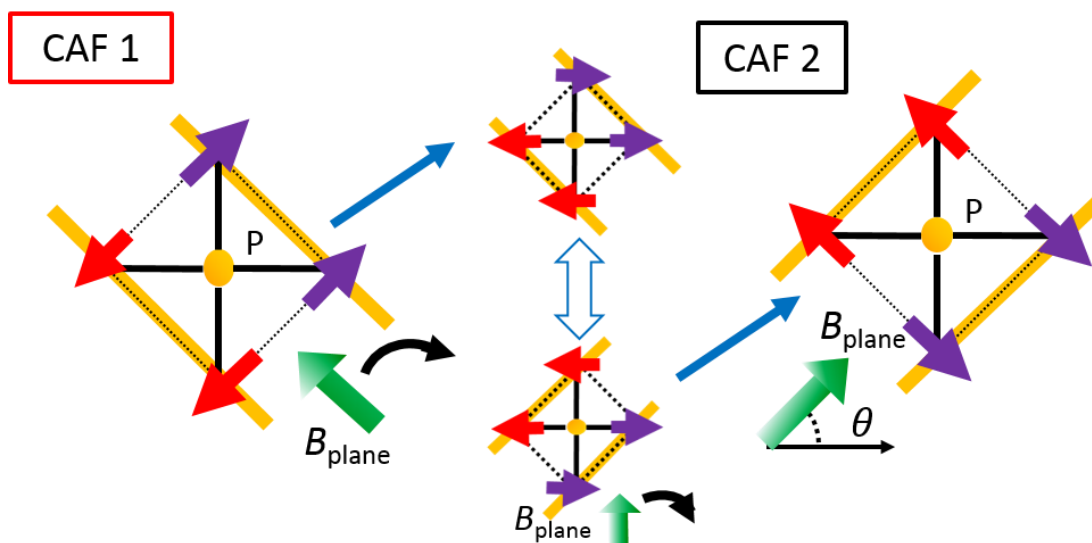


図 4.33：磁場の向きに従って、磁気構造が切り替わる様子



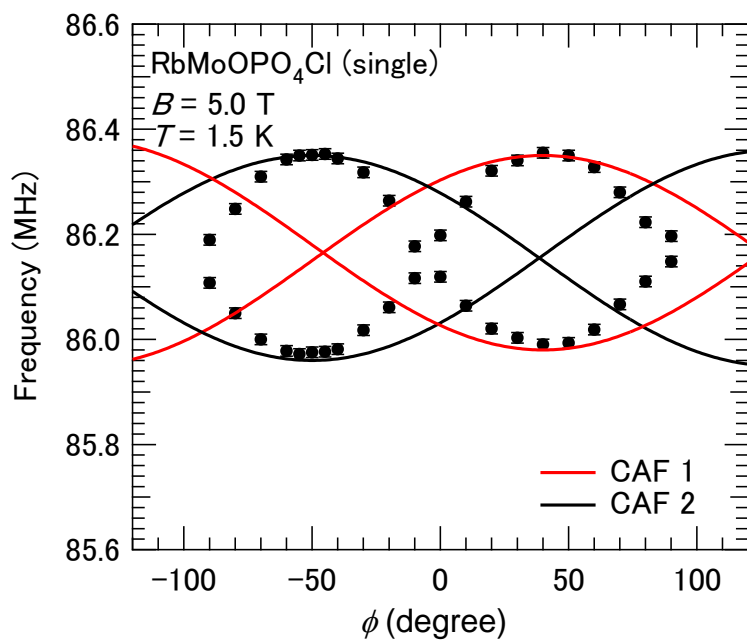


図 4.34： 共鳴周波数の角度依存性のモデルと実験結果の重ね合わせ

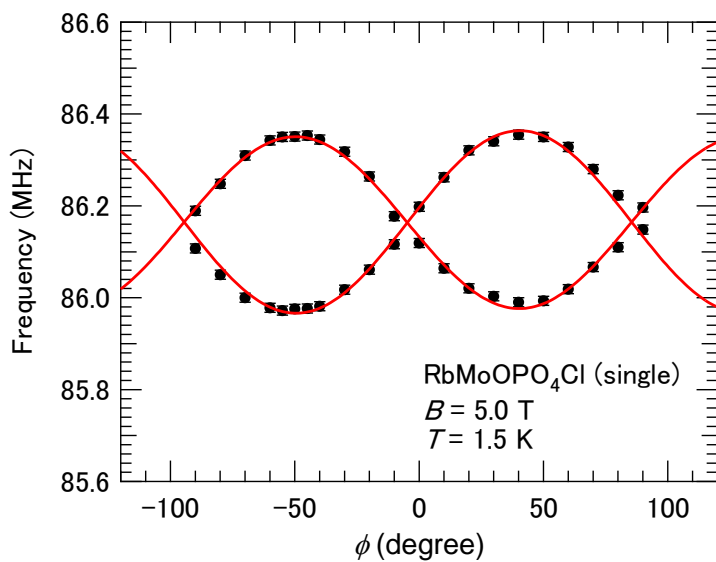


図 4.35： NMR スペクトルの共鳴周波数の印加磁場方向依存性と  $\pi$  周期の  $\sin$  カーブを用いたフィッティング曲線

#### 4.2.4 核磁気緩和率 $1/T_1$

$B = 5.0$  T の下で測定した核磁気緩和率  $1/T_1$  の温度依存性を図 4.36 に示す。 $ab$  面内に磁場を印加すると 100 K 以上の高温領域では温度の降下に伴い、 $1/T_1$  が増加していき、100 K でブロードなピークをつくる。100 K 以下では温度の降下とともに急激に減少するが、10 K から上昇に転じ、7.7 K に向けて磁気転移を反映する臨界発散を示す。10 K ~ 100 K の温度領域で観測された  $1/T_1$  の減少は、粉末試料でも観測されており、反強磁性正方格子スピンの系に特徴的な振る舞いである[15,16]。 $c$  軸方向に磁場をかけると、200 K 以上の高温領域では温度の降下とともに  $1/T_1$  が減少していき、それ以下の温度では、15 K まではほぼ一定の値をとる。15 K 以下で  $1/T_1$  は上昇に転じ、8 K に向けて臨界発散を示す。このような  $1/T_1$  の温度依存性はスピン揺らぎの異方性を反映するものと考えられる。磁気転移温度近傍と熱揺らぎが大きくなる高温領域での  $1/T_1$  について考察した。

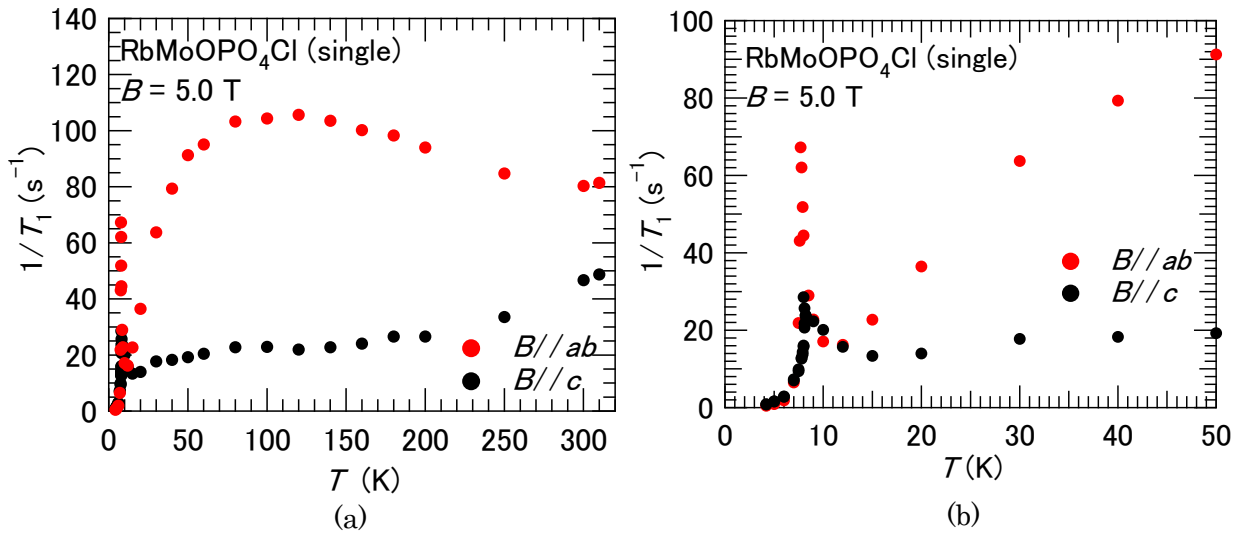


図 4.36：核磁気緩和率  $1/T_1$  の温度依存性  
(a) 4.2 K ~ 310 K (b) 4.2 K ~ 50 K

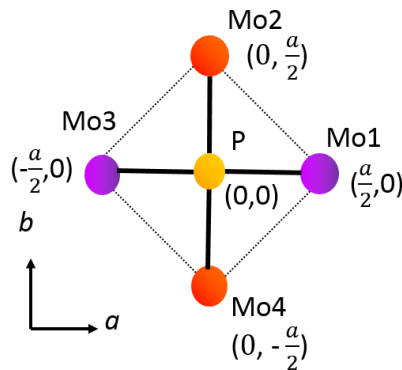


図 4.37：Mo と <sup>31</sup>P の位置関係

第2章で説明したように  $1/T_1$  は一般に

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{2} \int dt e^{-i\omega t} \langle \{B_{hf}^+(t), B_{hf}^-(0)\} \rangle \quad (4.43)$$

と書けるここで、 $\omega$  は NMR 周波数、 $\langle \dots \rangle$  は熱平均、 $\{A, B\}$  は  $(AB + BA)/2$  を示す。また  $B_{hf}^\pm$  は、 $B_{hf}^\pm \equiv B_{hf,\mu} \pm iB_{hf,\nu}$  を示し、 $\mu, \nu$  は磁場に垂直な二方向を示す。 $1/T_1$  を波数の関数として表記するために、 $^{31}\text{P}$  の受ける超微細磁場をフーリエ級数で表す。一般座標系において、 $\vec{B}_{hf} = \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \vec{s}_i (= \vec{m}_i)$  で表される  $\vec{B}_{hf}$  は

$$A(\vec{q}) = \sum_{i=1}^4 A(\vec{r}_i) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (4.44)$$

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^4 S(\vec{r}_i) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (4.45)$$

を用いて、

$$\vec{B}_{hf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i A(\vec{q}) \cdot S(\vec{q}) \quad (4.46)$$

と書き換えられる。ただし、 $\vec{r}_i$  は  $\text{Mo}_i$  の座標、 $\vec{q}$  は波数ベクトル、 $N$  はスピンの数を示す。

一般に、超微細結合テンソル  $A(\vec{q})$  が

$$A(\vec{q}) = \begin{pmatrix} A(\vec{q})_{aa} & A(\vec{q})_{ab} & A(\vec{q})_{ac} \\ A(\vec{q})_{ba} & A(\vec{q})_{bb} & A(\vec{q})_{bc} \\ A(\vec{q})_{ca} & A(\vec{q})_{cb} & A(\vec{q})_{cc} \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

である場合、スピン揺らぎの相関関数  $S_{\mu\nu}(\vec{q}, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \{S(\vec{q})_\mu(t), S(-\vec{q})_\nu(0)\} \rangle$  を用いて、式(4.43)を波数の関数と書きかえると、 $a$  軸方向、 $b$  軸方向、 $c$  軸方向に磁場を印加したときの  $1/T_1$  は、

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_a &= \frac{\gamma_N^2}{2N} [ \{|A(\vec{q})_{ba}|^2 + |A(\vec{q})_{ca}|^2\} S_{aa}(\vec{q}, \omega) \\ &\quad + \{|A(\vec{q})_{bb}|^2 + |A(\vec{q})_{cb}|^2\} S_{bb}(\vec{q}, \omega) \\ &\quad + \{|A(\vec{q})_{bc}|^2 + |A_{cc}(\vec{q})|^2\} S_{cc}(\vec{q}, \omega) ] \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_b &= \frac{\gamma_N^2}{2N} [\{|A(\vec{q})_{aa}|^2 + |A(\vec{q})_{ca}|^2\}S_{aa}(\vec{q}, \omega) \\ &\quad + \{|A(\vec{q})_{ab}|^2 + |A(\vec{q})_{cb}|^2\}S_{bb}(\vec{q}, \omega) \\ &\quad + \{|A(\vec{q})_{ac}|^2 + |A_{cc}(Q)|^2\}S_{cc}(\vec{q}, \omega)] \end{aligned} \quad (4.49)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_c &= \frac{\gamma_N^2}{2N} [\{|A(\vec{q})_{aa}|^2 + |A(\vec{q})_{ba}|^2\}S_{aa}(\vec{q}, \omega) \\ &\quad + \{|A(\vec{q})_{ab}|^2 + |A(\vec{q})_{bb}|^2\}S_{bb}(\vec{q}, \omega) \\ &\quad + \{|A(\vec{q})_{ac}|^2 + |A_{bc}(Q)|^2\}S_{cc}(\vec{q}, \omega)] \end{aligned} \quad (4.50)$$

と表せる。

RbMoOPO<sub>4</sub>Cl の  $1/T_1$  について考察する。 $\vec{r}_i$ 、 $\vec{q}$  を二次元ベクトルとし、図 4.37 に示すように P の位置を原点とすると、Mo1~Mo4 の位置ベクトル $\vec{r}_1 \sim \vec{r}_4$ は、

$$\vec{r}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 2 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_3 = \begin{pmatrix} -a \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ -a \\ 2 \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

と表せる。

$\vec{q} = (q_a, q_b)$  とおき、式(4.12),(4.14)~(4.16)を用いると、

$$\begin{aligned} A(\vec{q}) &\sim \sum_{i=1}^4 A(\vec{r}_i) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \\ &= \begin{pmatrix} A_{aa}\Theta_1(\vec{q}) & 0 & A_{ac}\Theta_2(\vec{q}) \\ 0 & A_{aa}\Theta_1(\vec{q}) & A_{ac}\Theta_3(\vec{q}) \\ A_{ac}\Theta_2(\vec{q}) & A_{ac}\Theta_3(\vec{q}) & A_{cc}\Theta_1(\vec{q}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$= \begin{pmatrix} A(\vec{q})_{aa} & 0 & A(\vec{q})_{ac}^{(1)} \\ 0 & A(\vec{q})_{aa} & A(\vec{q})_{ac}^{(2)} \\ A(\vec{q})_{ac}^{(1)} & A(\vec{q})_{ac}^{(2)} & A(\vec{q})_{cc} \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

を得る。

ただし、

$$\Theta_1(\vec{q}) = 4 \cos\left(\frac{q_a a + q_b a}{4}\right) \cos\left(\frac{q_a a - q_b a}{4}\right) \quad (4.54)$$

$$\Theta_2(\vec{q}) = 2i \sin\left(\frac{q_a a}{2}\right) \quad (4.55)$$

$$\Theta_3(\vec{q}) = -2i \sin\left(\frac{q_b a}{2}\right) \quad (4.56)$$

である。

式(4.48)~(4.50)と(4.53)を用いて、RbMoOPO<sub>4</sub>Cl の *ab* 面方向と *c* 軸方向に磁場を印加した時の  $1/T_1$  は、

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_{ab} &= \frac{\gamma_N^2}{4} [\{|A(\vec{q})_{aa}|^2 + 2|A(\vec{q})_{ac}|^2\}S_{ab}(\vec{q}, \omega) \\ &\quad + \{|A(\vec{q})_{ac}|^2 + |A_{cc}(Q)|^2\}S_{cc}(\vec{q}, \omega)] \end{aligned} \quad (4.57)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_c = \frac{\gamma_N^2}{4} [2|A(\vec{q})_{aa}|^2 S_{ab}(\vec{q}, \omega) + 2|A_{ac}(Q)|^2 S_{cc}(\vec{q}, \omega)] \quad (4.58)$$

と書き表せる。ただし、*ab* 面内に異方性はないので、 $(1/T_1)_{ab} = (1/T_1)_a = (1/T_1)_b$ 、 $S_{ab}(\vec{q}, \omega) = S_{aa}(\vec{q}, \omega) = S_{bb}(\vec{q}, \omega)$ 、 $|A(\vec{q})_{ac}|^2 = |A(\vec{q})_{ac}^{(1)}|^2 = |A(\vec{q})_{ac}^{(2)}|^2$  とした。

## 磁気転移温度近傍での核磁気緩和率 $1/T_1$ の磁場依存性

転移点近傍での核磁気緩和率  $1/T_1$  の磁場依存性を図 4.38 に示す。 $B=0.8\text{ T}$  では、 $c$  軸方向に磁場を印加した場合は  $7.3\text{ K}$ 、 $ab$  面方向に磁場を印加した場合は  $7.5\text{ K}$  に向けて磁気秩序を反映する臨界発散が観測される。印加磁場を増加していくと臨界発散が高温側にシフトしていき、磁場の増加に伴う  $T_N$  の上昇が観測される。また、印加磁場を増加すると  $B//c$  の場合、 $1/T_1$  の臨界発散は抑制され、 $B//ab$  の場合、 $1/T_1$  の臨界発散は大きくなっていく。磁気秩序相近傍で、 $^{31}\text{P}$  はストライプ状に磁気モーメントが揃うような  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  で表される反強磁性的な相関を持つことが考えられる。 $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  での、 $ab$  方向および  $c$  軸方向に磁場を印加した時の  $1/T_1$  は式(4.57), (4.58)を用いて、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{ab} = \gamma_N^2 [2|A_{ac}(\mathbf{Q})|^2 S_{ab}(\vec{q}_1, \omega) + |A_{ac}(\mathbf{Q})|^2 S_{cc}(\vec{q}_1, \omega)] \quad (4.59)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_c = \gamma_N^2 [2|A_{ac}(\mathbf{Q})|^2 S_{cc}(\vec{q}_1, \omega)] \quad (4.60)$$

と書ける。 $(1/T_1)_{ab}$  は  $ab$  面方向のスピン揺らぎと  $c$  軸方向の揺らぎを含み、 $(1/T_1)_c$  は  $c$  軸方向のスピン揺らぎのみを含む。 $B//c$  の下で、 $2.0\text{ T}$  以下で磁気モーメントの  $c$  成分がわずかに存在するため  $1/T_1$  が臨界発散を示す。 $5.0\text{ T}$  以上では、磁場の増加に伴い磁気モーメントが完全に  $ab$  面内に固定されるため、 $1/T_1$  の臨界発散は観測されない。一方、 $B//ab$  では、 $1/T_1$  は  $ab$  面方向の揺らぎの寄与が大きく、磁場を増加させると  $ab$  面方向の揺らぎが大きくなるため、臨界発散も大きくなると考えられる。印加磁場を増加させると  $ab$  面方向の相関が大きくなるという結果は磁気転移温度が上昇することと整合する。以上のように、スペクトル解析から得られた磁気構造と磁気ゆらぎの波数  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  を考慮すると、磁気転移温度近傍での  $1/T_1$  の振る舞いを定性的に説明できる。

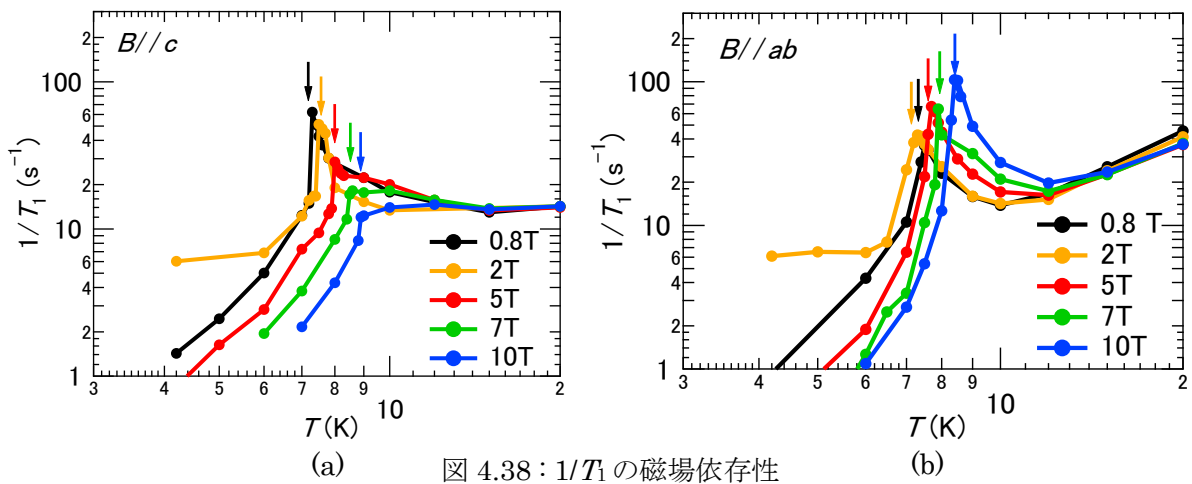


図 4.38 :  $1/T_1$  の磁場依存性

(a)  $B//c$  (b)  $B//ab$

矢印はピーク位置を示す。

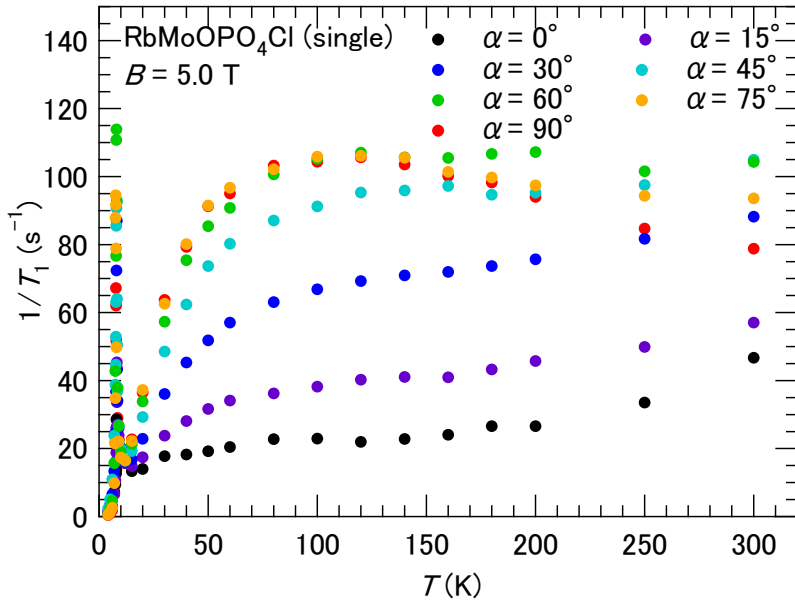


図 4.39 : 核磁気緩和率  $1/T_1$  の角度依存性

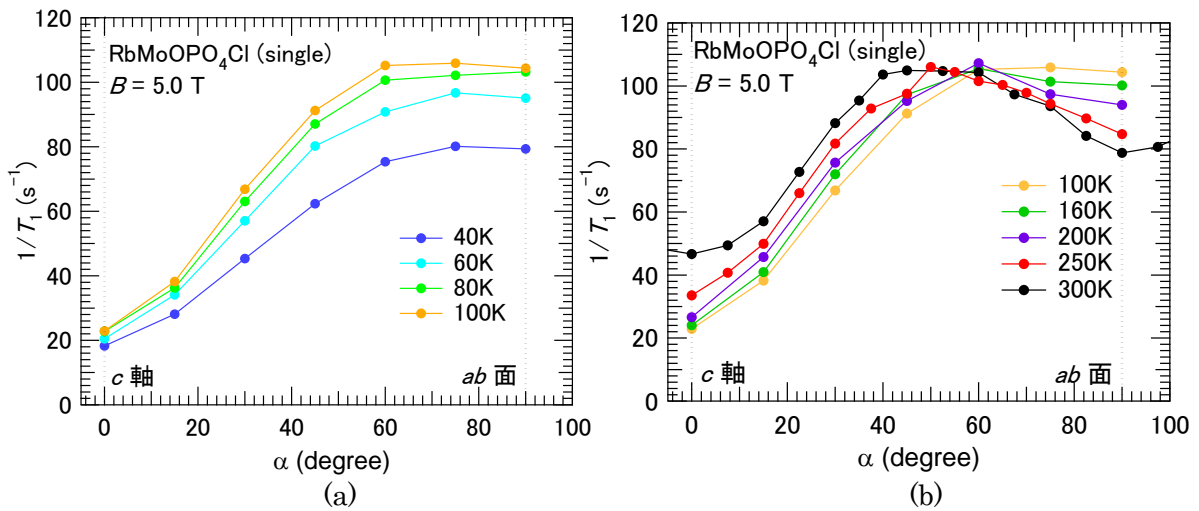


図 4.40 : 核磁気緩和率  $1/T_1$  の角度依存性

(a) 40 K ~ 100 K (b) 100 K ~ 300 K

## 高温での核磁気緩和率 $1/T_1$

高温領域では、図 4.36 に示したように、 $B//ab$ 、 $B//c$  の下で測定した  $(1/T_1)_{ab}$  と  $(1/T_1)_c$  は、全く異なる振る舞いを示す。この振る舞いの違いは、スピン揺らぎの異方性を反映するものと考えられる。スピン揺らぎの異方性を詳しく調べるために、 $1/T_1$  の角度依存性を調べた。図 4.39 に、様々な方向に磁場を印加して測定した  $1/T_1$  の温度依存性を示す。ここで、角度  $\alpha$  は図 4.22 に示したように定義し、 $0^\circ$  が  $c$  軸方向、 $90^\circ$  が  $a$  軸方向を示す。 $1/T_1$  を角度  $\alpha$  に対してプロットすると図 4.40 を得る。100 K 以下の温度領域では、 $60^\circ$  まで角度の増加に伴い  $1/T_1$  も上昇し、 $60^\circ$  以上では一定の値を示す。一方、120 K 以上では、温度の増加とともに  $1/T_1$  の極大値が  $90^\circ$  から低角側にシフトしていく。

磁気秩序相近傍では、 $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  モードの磁気相関で定性的に  $1/T_1$  を説明することができた。高温で、予想される磁気相関の  $q$  モードとして、 $\vec{q}_0 = (0,0)$  とストライプ状の反強磁性的相関  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$ 、ネール反強磁性的な相関  $\vec{q}_2 = (0, \pi/a)$  が挙げられるが、式(4.26)、(4.27)から明らかになったように本物質中では、ネール反強磁性構造のとき、 $^{31}\text{P}$  は超微細磁場を受けない。したがって、高温で受ける相関  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  と  $\vec{q}_0 = (0,0)$  の磁気ゆらぎがある場合について  $1/T_1$  の角度依存性を考察し、実験結果と比較する。

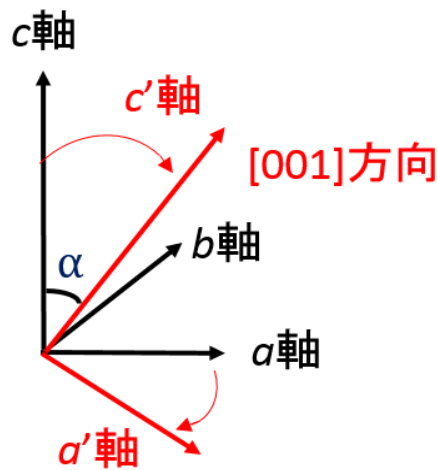


図 4.41:  $b$  軸を回転軸とした座標回転

角度依存性について解析するために、印加磁場方向を  $ca$  面内にした場合に  $1/T_1$  が含むスピン揺らぎの情報を考察する。図 4.41 に示すように  $b$  軸を回転軸として、 $\alpha$  の回転を行い、回転した後の座標系での  $[001]$  方向 (図中の  $c'$  軸方向) に磁場を印加した場合の  $1/T_1$  を求める。回転行列  $R$  を



$$R = \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (4.61)$$

とおくと、

変換後の座標系での超微細結合テンソル $A'(\vec{q})$ は

$$\begin{aligned} A'(\vec{q}) &= RA(\vec{q})R^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} A'(\vec{q})_{aa} & A'(\vec{q})_{ab} & A'(\vec{q})_{ac} \\ A'(\vec{q})_{ba} & A'(\vec{q})_{bb} & A'(\vec{q})_{bc} \\ A'(\vec{q})_{ca} & A'(\vec{q})_{cb} & A'(\vec{q})_{cc} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.62)$$

と書ける。ただし、

$$\begin{aligned} A'(\vec{q})_{aa} &= A'(\vec{q})_{cc} = \cos^2 \alpha A(\vec{q})_{aa} + \sin^2 \alpha A(\vec{q})_{cc} + 2\sin \alpha \cos \alpha A(\vec{q})_{ac}^{(1)} \\ A'(\vec{q})_{ac} &= A'(\vec{q})_{ca} = \sin \alpha \cos \alpha (A(\vec{q})_{cc} - A(\vec{q})_{aa}) + (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) A(\vec{q})_{ac}^{(1)} \\ A'(\vec{q})_{ab} &= A'(\vec{q})_{ba} = \sin \alpha A(\vec{q})_{ac}^{(2)} \\ A'(\vec{q})_{bc} &= A'(\vec{q})_{cb} = \cos \alpha A(\vec{q})_{ac}^{(2)} \\ A'(\vec{q})_{ab} &= A'(\vec{q})_{ba} = \sin \alpha A(\vec{q})_{ac}^{(2)} \\ A'(\vec{q})_{bb} &= A(\vec{q})_{aa} \end{aligned}$$

である。 $c$ 軸に磁場を印加すると、 $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{c'}$  は

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_{c'} &= \frac{\gamma_N^2}{4} \left[ \left[ |A'(\vec{q})_{aa}|^2 + 2|A'(\vec{q})_{ab}|^2 + |A'(\vec{q})_{bb}|^2 \right] S_{ab}(\vec{q}, \omega) \right. \\ &\quad \left. + \left[ |A'(\vec{q})_{ac}|^2 + |A'(\vec{q})_{bb}|^2 \right] S_{cc}(\vec{q}, \omega) \right] \end{aligned} \quad (4.63)$$

と書ける。この式は、 $c$ 軸から $a$ 軸方向に $\alpha$ 傾けた方向に磁場をかけたときの $1/T_1$ がどのようなスピン揺らぎを含むか表している。

$\langle \vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a) \rangle$ の場合)

ストライプ状の反強磁性的相関の場合、 $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$ であり、式(4.56)より、

$$A'(\vec{q}_1) = \begin{pmatrix} 4\sin\alpha\cos\alpha A_{ac} & 2\sin\alpha A_{ac} & 2(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha)A_{ac} \\ 2\sin\alpha A_{ac} & 0 & 2\cos\alpha A_{ac} \\ 2(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha)A_{ac} & 2\cos\alpha A_{ac} & 4\sin\alpha\cos\alpha A_{ac} \end{pmatrix} \quad (4.64)$$

となるので、磁場印加方向が  $c$  軸から  $\alpha$  傾けた場合、 $(1/T_1)_\alpha$  は、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_\alpha = \gamma_N^2 \left\{ A(\alpha)_{ab}^{(1)} |A_{ac}|^2 S_{ab}(\vec{q}_1, \omega) + A(\alpha)_{cc}^{(1)} |A_{ac}|^2 S_{cc}(\vec{q}_1, \omega) \right\} \quad (4.65)$$

と書ける。

ただし、 $S_{ab}(\vec{q}_0, \omega)$  と  $S_{cc}(\vec{q}_0, \omega)$  の係数、 $A(\alpha)_{ab}^{(1)}$ 、 $A(\alpha)_{cc}^{(1)}$  は

$$A(\alpha)_{ab}^{(1)} = (8\sin^2\alpha\cos^2\alpha + 4\sin^2\alpha) \quad (4.66)$$

$$A(\alpha)_{cc}^{(1)} = (2\cos^4\alpha - 4\sin^2\alpha\cos^2\alpha + 2\sin^4\alpha + 2\cos^2\alpha) \quad (4.67)$$

であり、図 4.42 に示すような  $\alpha$  依存性を示す。 $(1/T)_\alpha = \gamma_N^2 |A_{ac}|^2 \left\{ A(\alpha)_{ab}^{(1)} \cdot S_{ab}(\vec{q}_1, \omega) + A(\alpha)_{cc}^{(1)} \cdot S_{cc}(\vec{q}_1, \omega) \right\}$  であるから、 $S_{ab}(\vec{q}_1, \omega)$  と  $S_{cc}(\vec{q}_1, \omega)$  の大きさの比が  $(1/T)_\alpha$  の振舞いを決

定する。 $r = \frac{S_{ab}(\vec{q}_0, \omega)}{S_{ab}(\vec{q}_0, \omega) + S_{cc}(\vec{q}_0, \omega)}$  の値を 0 から 1 まで変えて  $(1/T)_\alpha$  の  $\alpha$  依存性を調べると、図

4.43 を得る。図 4.40 で示した  $1/T_1$  の 100 K から 300 K への温度の上昇により、 $(1/T)_\alpha$  のピークが  $\alpha = 50^\circ$  付近にシフトする振る舞いは  $r$  が 0.7 から 1 に変化することに対応する。このことは、温度の上昇に伴い、 $S_{ab}(\vec{q}_1, \omega)$  が増強する、または、 $S_{cc}(\vec{q}_1, \omega)$  が減衰することを意味している。100 K と 300 K での  $1/T_1$  を、 $r$  をパラメータとして、フィッティングした結果を図 4.44 に示す。ただし、計算値と実験値を一致させるためにスケール因子を決めた。100K では  $1/T_1$  の  $\alpha$  依存性をよく再現するが、300 K では上手く実験結果を再現できない。100 K のフィッティングにより、 $r = 0.77$  を得る。これは、 $S_{ab}(\vec{q}_1, \omega)$  が  $S_{cc}(\vec{q}_1, \omega)$  に比べて大きいことを示しており、ストライプ状に磁気モーメントが揃う磁気構造を考慮すると不自然な結果でない。しかし、図 4.45 に示すように、160 K 以上の高温領域では実験結果を再現できなくなる。これは、160 K 以下では  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  で表せる磁気相関が発達しているが、それより高温では熱揺らぎが大きくなり、 $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  モードの磁気相関のみでは表せない磁気相関が発達することを示唆している。

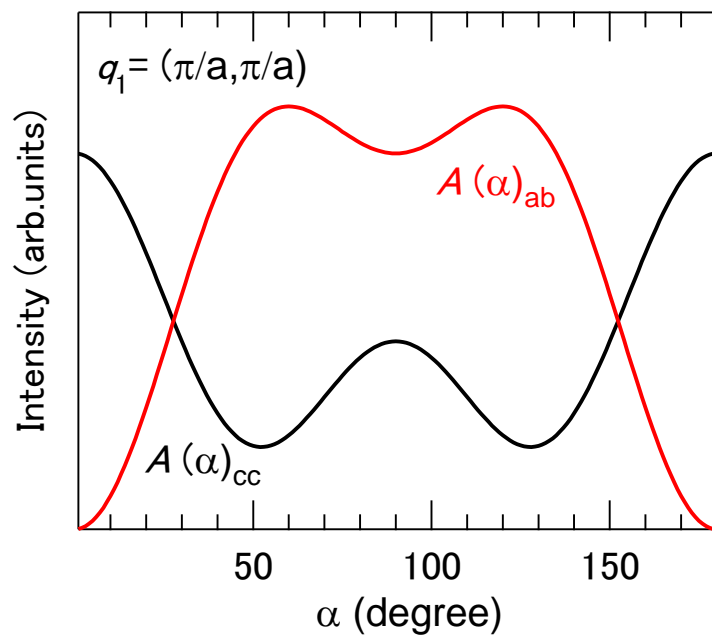


図 4.42 :  $A(\alpha)_{ab}^{(0)}$  と  $A(\alpha)_{cc}^{(0)}$  の  $\alpha$  依存性

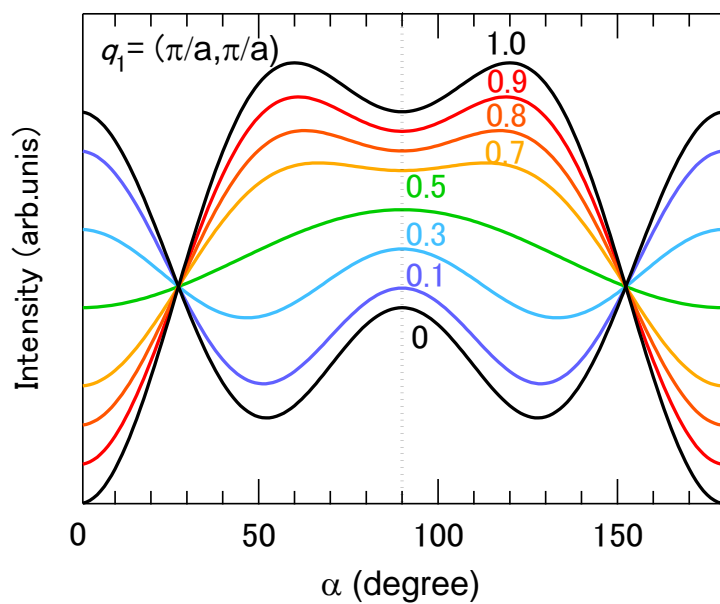


図 4.43 :  $S_{ab}(\vec{q}_1, \omega)$  と  $S_{cc}(\vec{q}_1, \omega)$  の比による  $1/T_1$  の角度依存性  
数字は  $r$  を示す。

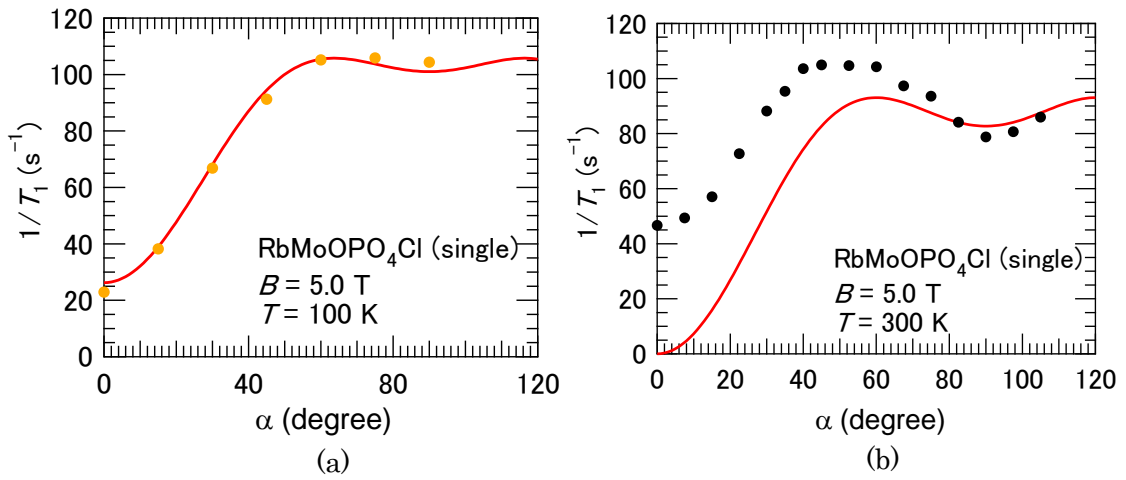


図 4.44:  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$ モードを仮定した 100 K およ  
 び 300 K での  $1/T_1$  のフィッティング  
 (a) 100 K (b) 300 K

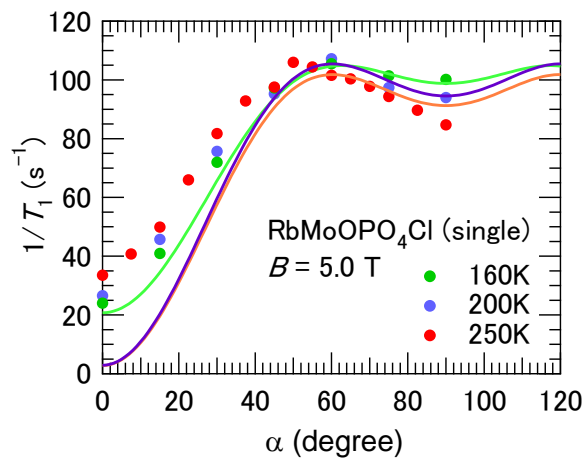


図 4.45:  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$ モードを仮定した  
 160, 200, 250 K での  $1/T_1$  のフィッティング

$\langle \vec{q}_0 = (0,0) \rangle$ の場合)

式(4.56)より、

$$A'(\vec{q}_0) = \begin{pmatrix} 4\cos^2\alpha A_{aa} + \sin^2\alpha A_{cc} & 0 & 4\sin\alpha\cos\alpha(A_{cc} - A_{aa}) \\ 0 & 4A_{aa} & 0 \\ 4\sin\alpha\cos\alpha(A_{cc} - A_{aa}) & 0 & 4\sin^2\alpha A_{aa} + 4\cos^2\alpha A_{cc} \end{pmatrix} \quad (4.68)$$

となるので、磁場印加方向が  $c$  軸から  $\alpha$  傾けた場合、 $(1/T_1)_\alpha$  は、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_\alpha = \gamma_N^2 \left\{ A(\alpha)_{ab}^{(0)} S_{ab}(\vec{q}_0, \omega) + A(\alpha)_{cc}^{(0)} S_{cc}(\vec{q}_0, \omega) \right\} \quad (4.69)$$

となる。

ただし、 $S_{ab}(\vec{q}_0, \omega)$  と  $S_{cc}(\vec{q}_0, \omega)$  の係数、 $A(\alpha)_{ab}^{(0)}$ 、 $A(\alpha)_{cc}^{(0)}$  は

$$A(\alpha)_{ab}^{(0)} = 8\cos^4\alpha |A_{aa}|^2 + 4\sin^2\alpha\cos^2\alpha |A_{aa}||A_{cc}| + 8\sin^4\alpha |A_{cc}|^2 + 8|A_{aa}|^2 \quad (4.70)$$

$$A(\alpha)_{cc}^{(0)} = 8\sin^2\alpha\cos^2\alpha (|A_{cc}|^2 - 2|A_{aa}||A_{cc}| + |A_{aa}|^2) \quad (4.71)$$

である。式(4.19)(4.20)から得た  $A_{aa}$ 、 $A_{cc}$  を代入すると  $A(\alpha)_{ab}^{(0)}$ 、 $A(\alpha)_{cc}^{(0)}$  は図 4.46 に示すよう

な  $\alpha$  依存性を示す。 $(1/T)_\alpha = \gamma_N^2 \left\{ A(\alpha)_{ab}^{(0)} \cdot S_{ab}(\vec{q}_0, \omega) + A(\alpha)_{cc}^{(0)} \cdot S_{cc}(\vec{q}_0, \omega) \right\}$  であるから、

$S_{ab}(\vec{q}_0, \omega)$  と  $S_{cc}(\vec{q}_0, \omega)$  の大きさの比が  $(1/T)_\alpha$  の角度依存性を決定する。 $r$  の値を 0 から 1 まで変えて  $(1/T)_\alpha$  の  $\alpha$  依存性を調べると図 4.47 に示すような振舞いが得られる。図 4.40 で示した、 $1/T_1$  の 100 K から 300 K への温度の上昇により、 $(1/T)_\alpha$  のピークが  $\alpha = 90^\circ$  から  $\alpha = 50^\circ$  付近にシフトする振る舞いは  $r$  が 0.1 から 0.2 に変化することに対応する。このことは、温度の上昇に伴い、 $S_{ab}(\vec{q}_0, \omega)$  が増強する、または、 $S_{cc}(\vec{q}_0, \omega)$  が減衰すること示している。100 K と 300 K における  $1/T_1$  を、 $r$  をパラメータとして、フィッティングした結果を図 4.48 に示す。ただし、計算値と実験値を一致させるようにスケール因子を決めている。 $\vec{q}_1$  での解析と同様に、100 K の場合、実験より得た  $\alpha$  依存性を比較的よく再現しているが、300 K については低角側で上手く実験結果を再現しない。100 K において、 $r = 0.22$  で実験結果を再現するという事実は、高温で  $\vec{q}_0 = (0,0)$  モードのゆらぎが強いとすると、 $\vec{q}_0 = (0,0)$  モードのゆらぎでは、 $c$  軸方向のゆらぎ  $S_{cc}(\vec{q}_0, \omega)$  が  $ab$  方向のゆらぎ  $S_{ab}(\vec{q}_0, \omega)$  より強く、支配的であることを示している。また、 $\vec{q}_1$  での解析と同様に、160 K 以上の高温領域では実験結果を再現できなくなる。これらの結果から、160 K 以下では  $\vec{q}_0 = (0,0)$  や  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  で表せる揺らぎを受けているが、160 K 以上の高温領域ではそれらの揺らぎの単

純な足し合わせでは表せない揺らぎを受けていることが考えられる。今後、より複数のゆらぎモードを考慮した解析が必要となってくる。

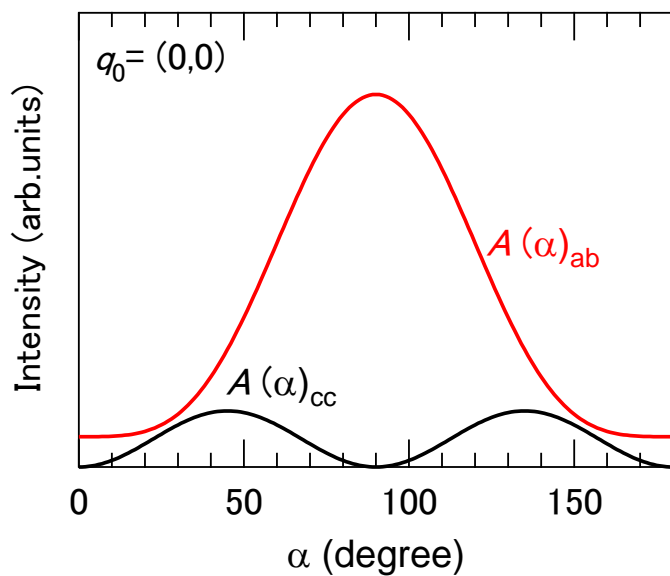


図 4.46 :  $A(\alpha)_{ab}^{(0)}$  と  $A(\alpha)_{cc}^{(0)}$  の  $\alpha$  依存性

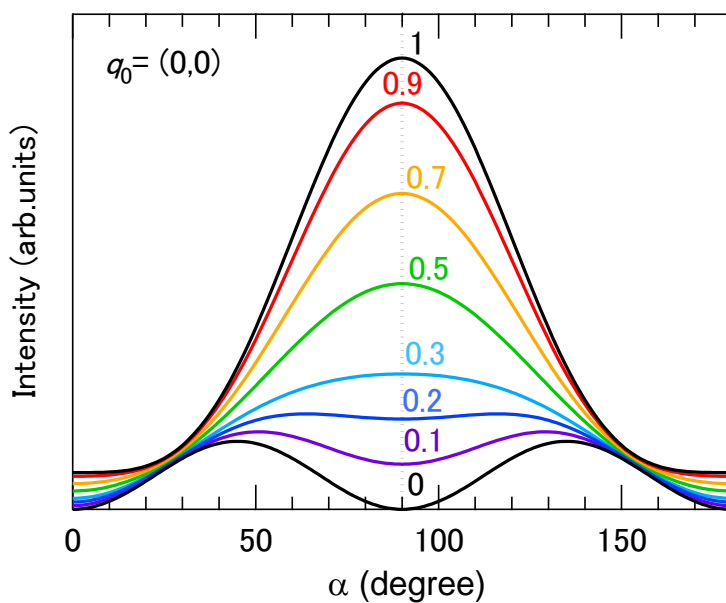
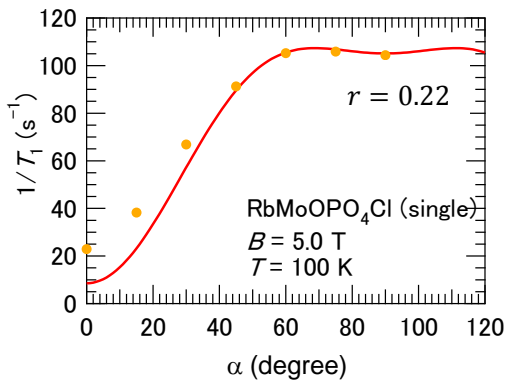
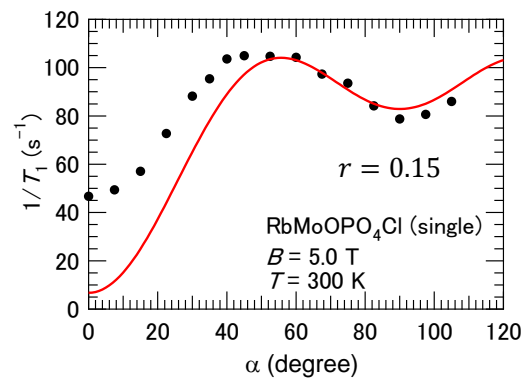


図 4.47 :  $S_{ab}(\vec{q}_0, \omega)$  と  $S_{cc}(\vec{q}_0, \omega)$  の比による  $1/T_1$  の角度依存性  
数字は  $r$  を示す。



(a)



(b)

図 4.48:  $\vec{q}_0 = (0,0)$ モードを仮定した 100 K および  
300 K での  $1/T_1$  のフィッティング

(b) 100 K (b) 300 K

## 第5章 まとめ

本研究では、 $AMoOPO_4Cl$  ( $A=Rb, K$ ) の粉末試料および  $RbMoOPO_4Cl$  の単結晶試料を用いて、 $^{31}P$ -NMR 測定を行い、磁気構造を明らかにした。

粉末試料を用いた測定では、NMR スペクトルと核磁気緩和率  $1/T_1$  から  $RbMoOPO_4Cl$  では 8 K、 $KMoOPO_4Cl$  では 6 K で磁気転移を起こすことが分かった。磁気秩序相において、スペクトル形状の磁場依存性が観測され、 $B = 0.8 \sim 2.0$  T 付近でスピンプロップ転移が起きることが明らかになった。

さらに、低温まで完全な正方格子を保つ  $RbMoOPO_4Cl$  の単結晶を用いて測定を行った。 $K$ - $\alpha$ プロットの解析により、超微細結合定数を見積もり、秩序相における NMR スペクトル解析により、磁気構造が  $ab$  面内でストライプ状に磁気モーメントが揃う CAF 構造であることを明らかにした。 $1/T_1$  やスペクトルの磁場依存性より、磁気転移温度が磁場の増加に伴い、上昇することを示した。この振る舞いは磁化率と比熱の結果と整合する。また、 $1/T_1$  に見られる臨界発散の磁場依存性より、スピンの  $ab$  面内の揺らぎが  $c$  方向の揺らぎに比べて強く、 $c$  軸に磁場を印加すると、 $c$  方向の揺らぎが抑制されることが分かった。これは、CAF の磁気秩序を形成する  $\vec{q}_1 = (\pi/a, \pi/a)$  モードの相関により定性的に説明できる。

NMR 測定から、磁気構造が CAF であることが明らかになり、相図 (図 1.4) 上で  $J_2$  の大きい領域にいることが明らかになったが、正確にどの位置にいるかは定かではない。もし、CAF-AF 相近傍や CAF-NAF 相近傍に存在している場合、圧力を印加した際に格子長の変化に伴い  $J_1$ - $J_2$  の比が変わり、新たな磁気秩序を取る可能性がある。今後、圧力印加による実験が期待される。



## 参考文献

- [1]G. Misguchi and C. Lhuillier: in Frustrated Spin Systems, ed. H. T. Diep (World Scientific, Singapore, 2005) p.229
- [2]M. E. Zhitomirsky, and K. Ueda, Phys. Rev. B **54**, 9007(1996)
- [3]B.schmidt, P. Thalmeier, and N. Shannon, Phys. Rev. B **76**, 125113(2007)
- [4]H. C. Jiang *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 024424(2012)
- [5]N. Shannon, T. Momoi, and P. Sindzingre, Phys. Rev. Lett. **96**, 027213(2006)
- [6]O. P. Sushkov, P. Oitmaa, and Z. Weihong, Phys. Rev. B **63**, 104420(2001)
- [7]H. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn **84**, 023601(2015)
- [8]R. Melzi, S. Aldrovandi, F. Tedoldi, P. Carretta, P. Millet, and F. Mila, Phys. Rev. B **64**, 024409(2001)
- [9]R.Melzi, P. Carretta, A. Lascialfari, M.Mambrini, M. Troyer, P. Millet, and F. Mila , Phys. Rev. Lett. **85**, 1318(2000)
- [10] H.Rosner, R. R. P. Singh, W. H. Zheng, J. Oitmaa, S. –L. Drechsler, and W. E. Pickett , Phys. Rev. B **88**, 186405(2002)
- [11] A. A. Tsirlin, and H. Rosner, Phys. Rev. B **79**, 214417(2009)
- [12]E. E. Kaul, H. Rosner, N. Shannon, R. V. Shpanchenko, and C. Geibel, J. Magn. Magn. Matter **272**, 922(2003)
- [13]R.Nath, A. A. Tsirlin, H. Rosner, and C. Geibel, Phys. Rev. B **78**, 064422(2008)
- [14]B. Roy, Y. Furukawa, R. Nath, and D. C. Johnston, Journal of Physics:Conference Series **320**, 012048(2011)
- [15]L. Bossoni, P. Carretta, R. Nath, M.Moscardini, M. Baenitz, and C. Geibel, Phys. Rev. B, **83**,014412(2011)
- [16]R.Nath, Y. Furukawa, F. Borsa, E. E. Kaul, M. Baenitz, C. Geibel, and D. C. Johnston, Phys. Rev. B, **80**, 214430(2009)
- [17]A. A. Tsirlin, A. A. Belik, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, E. Takayama-Muromachi, and H. Rosner, Phys. Rev. B **77**, 092402(2008)
- [18]A. Bombardi, L. C. Chapon, I. Margiolaki, C. Mazzoli, S. Gonthier, F. Duc, and P. G. Radaelli, Phys. Rev. B **71**, 220406(2005)
- [19]K.Oka, I. Yamada, M. Azuma, S. Takeshita, K. H. Satoh, A. Koda, R. Kadono, M, Takano, and Y. Shimakawa, Inorg. Chem. **47**, 7355(2008)
- [20]Y.Uratani, T. Shishidou, F. Ishi, and T. Oguchi, Jpn.J.Appl.Phys. **44**, 7130(2005)
- [21]M.M.Borel, A. Leclaire, J. Chardon, J. Provost, and B. Raveau, J.Solid State Chem. **137**,214(1998)

- [22] Handbook of magnetic materials, Buschow, vol.10 (1997)
- [23] H. Rosner *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 014416(2003)
- [24] N. Shannon *et al.*, Eur.Phys.J.B **38**, 599-616(2004)
- [25] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, (Springer-Verlag, 1989)
- [26] 朝山邦輔, 「遍歴電子系の核磁気共鳴-金属磁性と超伝導-」, (裳華房, 2002)
- [27] K. Nawa, M. Takigawa, M. Yoshida, and K. Yoshimura, J.Phys.Soc.Jpn. **82**, 094709(2013)
- [28] K. Kitagawa, N. Kataoka, K. Ohgushi, and M. Takigawa, J.Phys.Soc.Jpn. **77**, 114709(2009)
- [29] S. Kitagawa, Y. Nakai, T. Iye, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Phys. Rev. B **81**, 212502(2010)

## 謝辞

修士課程は非常に充実した 2 年間でした。本研究を進めるにあたって支えてくださった方々に感謝の意を示したいと思います。指導教官である瀧川先生には、お忙しい中、時間を作って頂き、実験の方向性を示して頂いたり、実験結果の解釈の仕方など指導していただきました。ありがとうございました。

元瀧川研助教の吉田さんには、実験の方針や実験装置や寒剤の扱い方を一から教えていただきました。新しく触れることや学ぶことばかりの私に根気強く教えて下さりました。ありがとうございました。

廣井研究室の石川さん、廣井先生には本研究の測定に用いた試料を頂きました。ありがとうございました。

また、2 年間、研究室のメンバーに支えられて、研究面でも精神面でも充実して過ごす事ができました。PD の武田さんには、物理の基礎的なことから私でも理解できるように教えて頂いたり、研究だけに限らず物事への取り組み方など様々なことを教えていただきました。また、修士論文を書くにあたり、解析のアドバイスや論理的な文章の書き方を教えてくださっただけでなく、貴重なお時間を割き修士論文を見てくださり、感謝しきれないほどご協力していただきました。ありがとうございました。

D2 の高野さんはゼミ等で理解の及ばない私に助言をくださったり、分からないことを教えてくださりました。また、昼休みに一緒にテニスなどしてくれてとても息抜きになりました。ありがとうございました。

D1 の田中さんは、私が研究室に入った当初から気にかけてくれ、勉強に困っている私に本を選んで下さったり、M1 の時は私のためにゼミをしてくださり NMR の基礎からはじまり沢山のことを学ばせていただきました。ありがとうございました。

D1 の谷口さんは、解析などを常に見やすくまとめながら研究を行っている姿から学ぶことは多く、また、私が躓いたときに解析の仕方など丁寧に教えて下さいました。ありがとうございました。

M1 の岩城くんは、私が疲れたときなど雑談の相手等してくれてとても息抜きになりました。ありがとうございました。来年度は修士論文と就職活動で忙しいと思うけど頑張ってください。

秘書の川井さんには、非常に研究室の雰囲気を過ごしやすいものにしていただいたと思います。ありがとうございました。

ここには書ききれませんが、本研究を進めるにあたって沢山の方々に支えていただきました。心から感謝いたします。

2016 年 1 月