

スピン・パイエルス物質 CuGeO_3 単結晶試料の核磁気共鳴

- 電子状態と核磁気緩和

千葉大学理学部物理学科修士課程 菅原 英

目次

1 序論	88
1.1 研究の背景と目的	88
1.2 CuGeO_3 の基本的物性と結晶構造	89
2 核磁気共鳴の基礎理論	94
2.1 核磁気共鳴	94
2.1.1 ゼーマン効果	94
2.1.2 ナイトシフト、超微細相互作用定数	95
2.1.3 電気四重極相互作用	96
2.1.4 単結晶試料による一般的な核磁気共鳴	97
2.2 核スピン-格子緩和時間 T_1 及び、核スピン-スピン緩和時間 T_2	99
3 試料及び実験方法	101
3.1 試料	101
3.2 帯磁率測定	102
3.3 NMR 測定	102
3.4 緩和過程測定	103
4 実験結果及び解析	104
4.1 帯磁率	104
4.2 NMR	106
4.2.1 局所的対称軸の決定	106
4.2.2 ナイトシフト、及び超微細相互作用定数	110
4.2.3 Cu^{2+} の電子状態	115
4.3 核スピン-格子緩和時間 T_2	119
5 まとめ	123
参考文献	124

第 1 章

序論

1.1 研究の背景と目的

銅酸化物系における高温超伝導という驚くべき現象は、発見されて以来今日に至るまで多岐にわたる研究が行われてきた。中でも新たな高温超伝導物質の開発を目的とした物質探索的な研究は特に盛んに行われてきた分野であり、その結果これまでに興味深い数多くの関連物質が報告されてきた。

この物質探索研究の流れの中で、1993年 Hase ら [1] によって報告された CuGeO_3 は、無機化合物としては初めてスピンパイエルズ転移を起こすという点で特に多くの注目を集めた物質であり、発見されてから今日までのわずか 3 年余りの間に多くの研究者達によって様々な研究が行われてきた。これは、これまでに発見されていた有機スピンパイエルズ物質に比べて構造が単純で良質な試料が作り易いこと、また結晶の操作がしやすく Cu を Zn によって置換しスピンパイエルズ転移の不純物効果を初めて観測できるようになったことなどの利点と共に、他のスピンパイエルズ物質と異なり、格子の dimerization がなかなか観測されなかったこと、また現在でも相転移に伴うフォノンのソフト化が観測されないことなど様々な興味深い現象を提供していることが多くの注目を集めてきた理由であろう。

しかし、この物質の最大の特徴と言え、スピンパイエルズ転移が発現することからも判るようにスピン系が低次元系に属するという点である。一次元スピン系の物理については、ベーテの仮説の応用などにより古くから研究が盛んに行われてきた分野である [17]。これは、より高次元の系と比べ「量子揺らぎ」の影響が強くなるために興味深い様々な現象が発現するためであったが、近年の固体物理の研究においてそのような数多くの現象が実際に確認されている様になり、一次元系の物理は最近再び大きな注目を集めるようになってきている。

また最近の高温超伝導体の研究においては、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ 及び核スピン-スピン緩和率 $1/T_2$ という 2 つの核磁気緩和現象を測定することで系のスピン・ダイナミクスを考察することが盛んに行われている [19]。これは $1/T_1, 1/T_2$ という物理量がそれぞれ一般化帯磁率の動的及び静的情報を与える物であり、これら 2 つを比較することによって系の状態を考察する上で重要な $\chi(q, \omega)$ に対する情報を得ることができるからである。このように核磁気緩和過程による高温超伝導体の研究が盛んに行われていることをうけて、緩和過程そのものに対する研究も最近盛んに行われるようになった。その結果、特に 2 次元ハイゼンベルグ型反強磁性体においては緩和現象の理論的な研究がここ数年で急速に進展した。スピン $S = 1/2$ の一次元ハイゼンベルグ

型反強磁性体については、最近になって $1/T_1$ 、 $1/T_2$ の温度依存性の計算が報告された [2][3]。しかし、実験的な研究においては一次元性を示す物質が実際には少ないことなどから上述の理論に対する実験結果との比較というは今のところ報告されておらず、スピン系が 1 次元系に属すると考えられる CuGeO₃ に対してこれらの比較を行うことには大変興味を持たれる。

CuGeO₃ の物性を理解する上で、この物質の磁性を担う Cu²⁺ の電子状態を考察することは大変重要なことである。これに関する研究としては、Itoh らによる粉末試料を用いた核磁気共鳴 (NMR)、及び核四重極共鳴 (NQR) がこれまでに報告されている [4]。そこでは Cu²⁺ の静的性質を表すナイトシフトとゼロ磁場中での核スピン-格子緩和率の温度依存性が報告されているが、粉末試料による核磁気共鳴の応答には外部磁場による広がりのため求められる精度には限界があり異方性などの情報は十分には得ることができていない。そこで、本研究においては、CuGeO₃ の単結晶試料を用い Cu 核の NMR 測定を行った。単結晶試料を用いた NMR では核スピンのエネルギー状態を摂動論を用いずに解析することができ、粉末試料の実験に比べ電子状態の異方性や局所的な量子化軸の方向など Cu²⁺ の静的性質をより正確に把握することができる。またゼロ磁場中での核スピン-スピン緩和率を測定し、最近の $S=1/2$ の 1 次元ハイゼンベルグ型反強磁性体に対する理論報告との比較を行うことで Cu²⁺ の動的性質についても考察を行った。本論文においてはまず 1 章でこの物質の基本的な物性、およびこれまでに報告されている CuGeO₃ の主な研究報告について紹介し、2 章で本研究で用いた理論、3 章で実験の方法、4 章で実験、解析の結果を報告し、5 章で全体のまとめを行う。

1.2 CuGeO₃ の基本的物性と結晶構造

前節にて述べたとおり CuGeO₃ は 1993 年にスピンパイエルス物質として発見されて以来様々な研究がなされてきた。この節においては、まず CuGeO₃ の中で代表的な性質であるスピンパイエルス転移について簡単に説明し、その後基本的な物性とこれまでに報告されている主な研究結果について紹介する。

スピンパイエルス転移とは、格子点に局在したスピン (一般には半正数スピン) が反強磁性的に結合した一次元スピン系において発現する可能性がある相転移である。現在確認されているスピンパイエルス物質は、スピンの値は $1/2$ で、スピン間の相互作用は Heisenberg 型である。またスピン系はスピン-格子相互作用を媒介として三次元格子系と結合しており、この転移にともないスピン、格子系の両方が変化を起こす。格子系においてはこの転移温度 (以下この温度を T_{SP} と示す) 以上で等間隔に配列していた格子点が転移にともない 1 つおきに近づいたり、遠ざかったりする格子変形、すなわち " 格子の dimarization " が発生する (図 1.1 参照)。このときのスピン系と格子系のハミルトニアンは次のように書ける。

$$H = \sum_l J(l, l+1) \left\{ S_l \cdot S_{l+1} - \frac{1}{4} \right\} + \frac{C}{2} (u_l - u_{l+1})^2 \quad (1.1)$$

第一項目はスピン系の交換相互作用、第二項目は格子系の変形による弾性エネルギーを表す。

uniform 相 ($T > T_{SP}$) においてスピン間の交換相互作用の大きさ J は場所によらず一定である。スピンの励起スペクトルは、図 1.2 に示したように $k=0$ および $k=\pm\pi/a$ の点におい

て singlet と triplet が縮退しており、これが一次元量子スピン系に見られる量子ゆらぎの効果による現象の原因となる。しかし、一旦スピンパイエルズ転移が発生すると ($T < T_{SP}$) 格子間隔の変化のため J の値も 1 つおきに異なるようになり (交換相互作用の alternation)、この様な alternation のある系では非磁性な singlet のエネルギーは減少し、triplet との間には図 1.2 の様な有限のギャップが存在する。その結果、スピン系のエネルギーは uniform な系よりも alternation のある系の方が低くなるのである。その時、格子系のエネルギーは格子変形によって増加するが、スピンパイエルズ物質においてはスピン系のエネルギーの減少の方がこれより大きくなっているために相転移が発生するのである。

CuGeO₃ 中の Cu は +2 価を取り、最外殻の電子配置は $3d^9$ でスピンの値は $1/2$ である。なお、Cu 以外の元素 Ge、O の最外殻は閉殻となっておりスピンの値は 0 である。この物質の室温付近で調べられた [5] 結晶構造を図 1.3(a) に示す。単位格子の結晶構造は斜方晶 ($D_{2h}^5 - Pbmm$) で、全ての Cu サイトは結晶学的には等価であり、第一近接は c 軸方向で Cu 間の距離は約 2.94 Å、第二近接は b 軸方向の約 4.24 Å、第三近接は a 軸方向の約 4.81 Å である。また図 1.3(b) に示すように Cu の周りの O は 6 配位で、Cu は c 軸、 b 軸方向にそれぞれ 2 個と 1 個の O を媒介して互いに結合しており、それらの O は O(1)、O(2) と呼ばれている。 a 軸方向については Ge を含む一次元鎖が存在しているため、Cu 間の結合は他の方向と比べてかなり弱いと考えることができる。また、これら各方向の交換相互作用定数については Nishi らによる中性子散乱の実験報告 [6] がなされており、それによると c 軸方向の結合は他の軸方向に比べて大きく、 $J_b \cong 0.1J_c$ 、 $J_a \cong -0.01J_c$ である。従って、CuGeO₃ は、 c 軸方向の Cu の磁氣的相互作用が一番強い擬一次元スピン系となっていると考えることができる。この c 軸方向の反強磁性交換相互作用定数 J_c の具体的な値は、交換相互作用を (1.1) 式の形で表した時、非弾性中性子散乱 [6] から 120.4 K、超強磁場中でのファラデー回転による磁化過程の測定の実験 [7] から 183 K、また後述する最近報告された帯磁率に関する理論計算においては 150 ~ 160 K 位であると考えられている [8][9]。

CuGeO₃ に見られる相転移が確かにスピンパイエルズ転移であるかという点はこの物質が発見されてからしばらくの間問題とされてきたが、これを証明するには次の 2 つの条件が必要となる。一つは非磁性基底状態と有限なエネルギーギャップがあること、もう一つは相転移において格子に dimarization が伴われることである。

図 1.4 に示したように単結晶による帯磁率は印加する磁場の方向によらず転移点温度 (14 K) 以下において指数関数的に急激に減少し、低温ではスピン帯磁率はほぼ 0 に収束する [1]。これは一つ目の条件の性質を反映している。また Nishi ら [6] の非弾性中性子散乱において直接エネルギーギャップの存在が確認されている (ゾーンセンターにおけるギャップの値は 2.1 meV)。さらに、磁場中においては第一励起状態が 3 つに分裂することが観測されており [10]、第一励起状態がスピン三重項であることも検証されている。

ふたつ目の格子の dimarization についても、電子線 [11]、X 線 [12]、中性子散乱 [12,13] によって観測されている。Hirota ら [13] は中性子散乱によって図 1.6,7 に示すように格子変形の大きさを定量的に決定した。Cu サイトは c 軸方向に一つおきに上下に 0.008 Å 変位し、格子の dimarization が発生する。この dimarization は小さく、 c 軸方向の Cu 間距離 2.94 Å の 0.27% である。また Cu をつなぐ O (O(2)) についても ab 面内での変位が発生し、結果として鎖内の交換相互作用に

alternation が発生し、エネルギーギャップが開く。以上の実験結果はスピンパイエルス転移で期待される性質であるが、通常観測される相転移にともなうフォノンのソフト化については未だ観測されておらず CuGeO₃のスピンパイエルス転移自体についても問題はまだ残されている。

転移点温度以上での振る舞いについては、帯磁率の温度依存性が Bonner と Fisher によって計算された 1DHAF モデルの値と一致しないことから以前から問題とされてきた [1]。しかし、これに関しては最近になって理論の立場から興味ある提案がなされている [8,9]。 $S = 1/2$ の一次元反強磁性型スピン系において、第一近接スピン間の反強磁性相互作用以外に第二近接スピン間の反強磁性相互作用を考えると、交換相互作用の競合が起こり、帯磁率 (図 1.8)、磁気励起の分散を説明することができると報告されている。

上述以外にも置換効果にみられる低温相における新たな相の性質や、スピンパイエルス相に強い外部磁場を印加したときに現れる M 相の物理的性質など多くの問題が残されているが、本研究ではこれらには立ち入らないことにする。

では、最後に本研究で重要な CuGeO₃の結晶構造についてもう一度ふれてこの章を終わりにしたいと思う。CuGeO₃の中の Cu サイトは、上述したように結晶学的には全て等価なサイトである。しかし、その磁氣的な性質や電子状態を考える上では結晶学的な情報に加え、Cu 核の受ける電場の方向についても注目する必要がある。そこでこの Cu 核が受ける電場は次の 2 つに分類することができる。まず一つは Cu 自身以外の周りのサイトからの寄与 (lattice contribution) である。CuGeO₃の場合は絶縁体であるので全てのサイトを点電荷であると仮定してこれについては比較的簡単に計算することができる。またもう一つは Cu 自身の持つ電子からの寄与 (hole contribution) であり CuGeO₃の場合には閉殻をなしていない 3d 及び 4p からの寄与が考えられる。これら 2 つの寄与を足し併せることで Cu 核の受ける電場の最大主軸の方向は計算することができ、その結果図 1.3(a) の中で矢印で表している様に unit cell 内にはその方向が異なる 2 つの Cu サイトが存在していることが判る。これら最大主軸の方向と各結晶軸とのなす角度については結晶内の各サイトの位置の対称性によって 2 つの Cu サイトに対して等しく、図中に表したように b 軸から $\pm\theta_0$ ずつずれた方向になり、上記の計算によればその方向は ab 面内に位置し $\theta_0 \cong 48^\circ$ となる [58]。しかし内殻電子からの寄与の大きさを考えるにはその遮蔽効果の大きさを考えなければならず、これを計算によって見積もった場合上記の角度の大きさの精度は低い。しかし 2 つの Cu のサイトの主軸 (以下これを局所的対称軸、または単に対称軸と記す) の方向が各結晶軸の方向から ab 面内の異なる方向にそれぞれ同じ大きさだけずれているということは確かであると考えられるので、NMR において外部から印加する磁場の方向をその結晶軸方向に取ればこれら 2 つの Cu サイトの状態はまったく同じものとなり観測される共鳴線は一つに重なることになる。このような特徴を考慮すると、単結晶試料を用いた NMR においては共鳴周波数の角度依存性を測定することによって核スピンの対称軸の方向を正確に決定することができるのが分かる。さらにこのことは g -value の大きさを各対称軸方向について決定することができ、系の持つ異方性などについても十分に正確な情報を得ることができる。

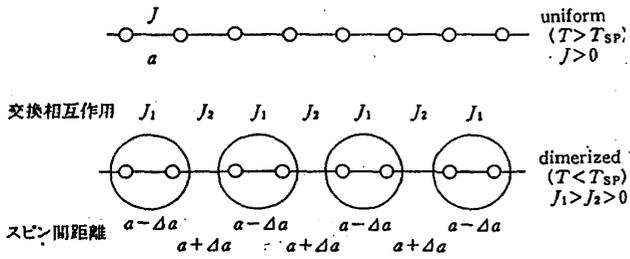


図 1.1: スピンパイエルズ転移による格子と交換相互作用の変化。(上) $T < T_{SP}$. (下) $T > T_{SP}$.(文献[15]より)

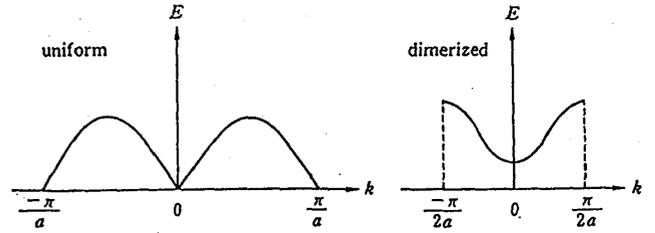


図 1.2: スピン励起スペクトル。(左)uniform 相。(右)dimerize 相.(文献[15]より)

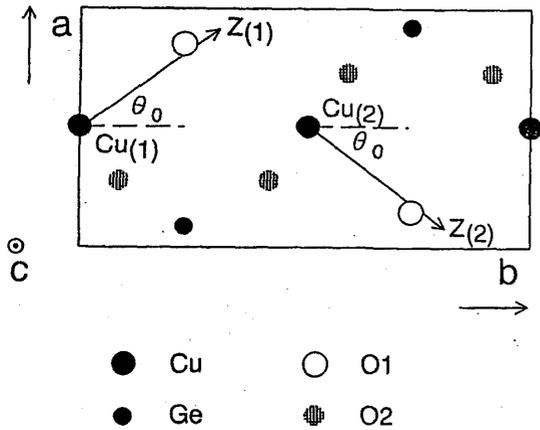


図 1.3(a): ab 面に射影した CuGeO_3 の結晶構造。図中の矢印は各サイトの Cu 核の局所的な対称軸の方向を表す。

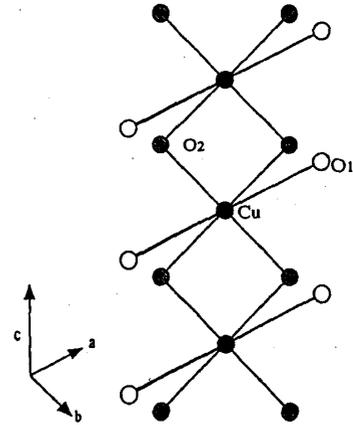


図 1.3(b): c 軸方向に伸びる Cu の一次元鎖。Cu に配位する O の対称性は tetragonal から若干歪んでいる。

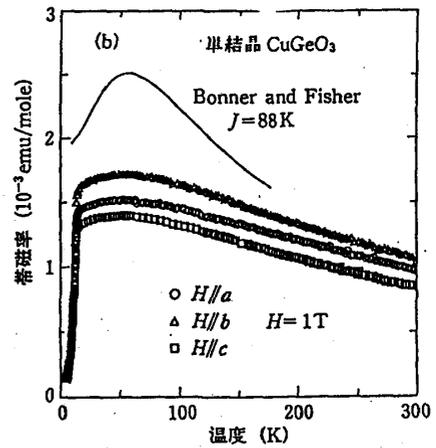
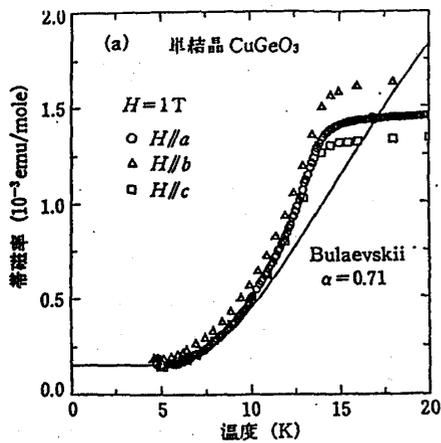


図 1.4: Hase らによって報告された CuGeO_3 の帯磁率の温度依存性。(a)20K 以下。14K 以下の領域では温度が減少するに従いスピン帯磁率は 0 に収束する。(b)300K 以下。uniform 相での振る舞いは Bonner と Fisher によってなされた計算値と一致しない。(文献[1]より)

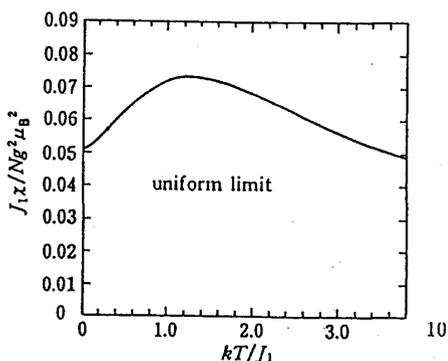


図1.5: uniformなS=1/2, 一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の帯磁率。絶対零度でも有限な値を持つ。(文献[15]より)

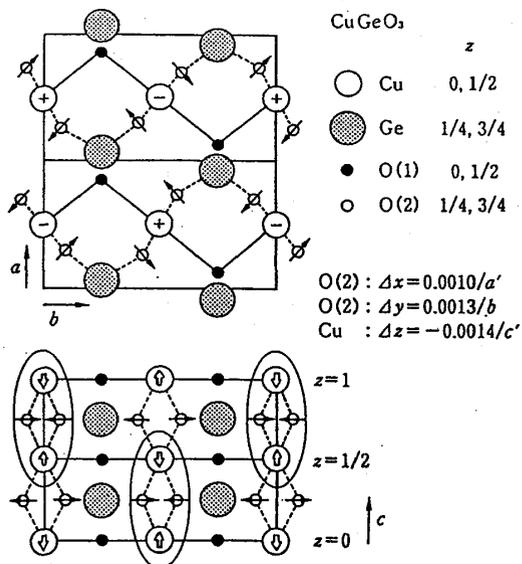


図1.6: スピンパイエルズ転移に伴う unit cell 内の各サイトの変位。(文献[20]より)

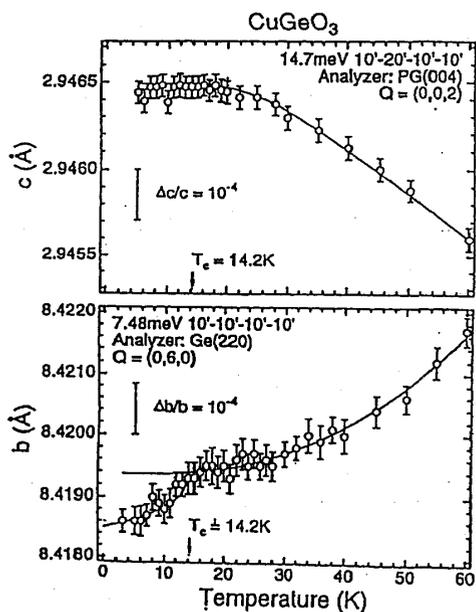


図1.7: スピンパイエルズ転移に伴う各方向での格子定数の変化。(文献[20]より)

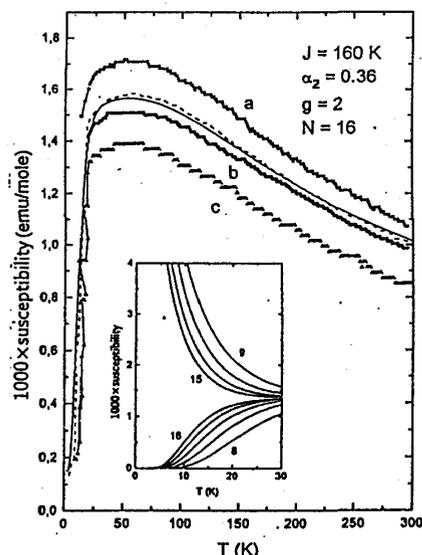


図1.8: 鎖内第二近接スピンの考慮して計算した帯磁率の温度依存性。(文献[9]より)

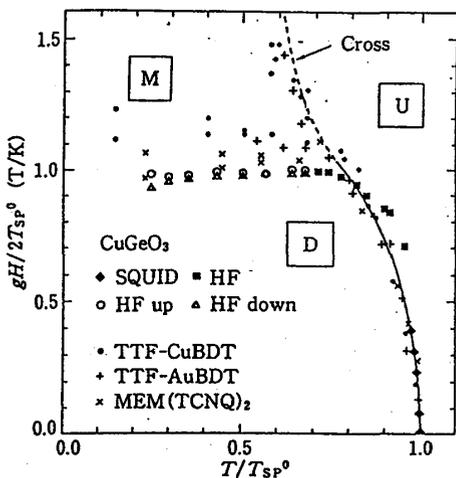


図1.9: CuGeO₃ 磁場・温度相図。(文献[15]より)

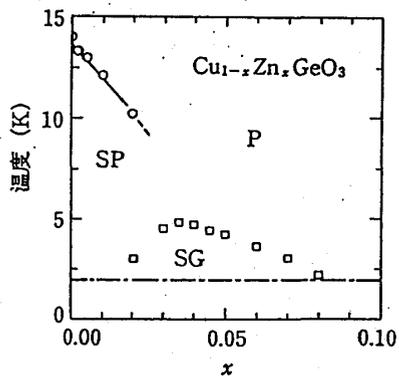


図1.10: Cu_{1-x}Zn_xGeO₃ の組成・温度相図。(文献[15]より)

第 2 章

核磁気共鳴の基礎理論

2.1 核磁気共鳴

2.1.1 ゼーマン効果

スピン I をもつ原子核を静磁場 H の中におく。 H の大きさを H_0 とし、その方向を z 軸方向にとると、原子核の磁気モーメント μ_n と静磁場のゼーマン相互作用によりハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_Z = -\mu_n \cdot H = -\gamma_n \hbar H_0 I_z \quad (2.1)$$

と書くことができる。 γ_n は原子核に固有な量で、磁気回転比 (gyromagnetic ratio) と呼ばれている。 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu に対する γ_n の値は、 $2\pi \times 1.1285 \times 10^3 \text{ Hz/Oe}$ 、 $2\pi \times 1.2090 \times 10^3 \text{ Hz/Oe}$ である。またエネルギー固有値は直ちに計算することができ、

$$E = -\gamma_n \hbar H_0 m_z \quad (m_z = I, I-1, \dots, -I) \quad (2.2)$$

であることが判る。すなわち、この時核スピンは z 軸方向に量子化され、縮退していた $(2I+1)$ 個の核スピンの状態は互いに等しい間隔

$$\Delta E = \gamma_n \hbar H_0 \quad (2.3)$$

を持つゼーマン準位に分裂をする。これらの準位間に遷移を起こさせるには、時間に依存し $\hbar\omega = \Delta E$ で与えられる角振動数 ω を持つ高周波磁場が必要である。この高周波磁場として x 軸方向にかけた振幅 H_1 、角振動数 ω の振動磁場 $H_1 \cos \omega t$ を用いると核スピンとの相互作用は

$$\mathcal{H}' = -\gamma_n \hbar H_1 I_x \cos \omega t \quad (2.4)$$

と表すことができる。この式中の演算子 I_x の行列要素 $\langle m | I_x | m' \rangle$ は $m' = m \pm 1$ の時のみ値を持つので核スピンの状態の遷移は隣接した準位間にのみ許され、その遷移エネルギーは

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma_n \hbar H_0 \quad (2.5)$$

となり、振動磁場の共鳴周波数は

$$\omega_n = \gamma_n H_0 \quad (2.6)$$

によって与えることができる。この ω_n をラーモアの振動数 (Larmor frequency) という。このようにして核スピン系は共鳴が起こる。これが核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: 以下 NMR) であり、原子核が極めて局所的なプローブとなり得ることを利用して原子核位置での内部磁場を

測定することができ、物質の微視的な性質を調べる上で大変有効な手段である。この内部磁場は電子スピンと核スピンの超微細相互作用によって起きる。また、原子核の持つ核四重極モーメントは、核の位置での電場勾配との間に電気四重極相互作用を引き起こす。これら2つの相互作用は核スピン系のエネルギーを決定する上でたいへん重要な要因となる。それらについては以下に続く数節で説明していく。

2.1.2 ナイトシフト、超微細相互作用定数

核スピンに及ぼされる磁気的な相互作用は、電子スピンと核スピンの超微細相互作用である。3d遷移金属イオンの場合には、そのイオンの電子系は3d軌道に不対電子を有するので、この相互作用は大変重要なものとなる。この節では、このような核スピンと電子スピンとの相互作用によって核スピンのエネルギー順位に変化が起こる機構について説明する。

イオン内電子のスピンは様々な原因から核の位置に超微細場 (hyperfine field) H_{loc} を作る。その時核スピンとの間には超微細相互作用

$$\mathcal{H}_K = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{loc} \quad (2.7)$$

が成立する。この超微細場は電子スピンの運動によって時間的に揺らいでいるので、時間的に平均した成分 $\langle \mathbf{H}_{loc} \rangle$ と揺らぎの成分 (fluctuation) $\delta \mathbf{H}$ とに分解することができる。すなわち、

$$\mathbf{H}_{loc} = \langle \mathbf{H}_{loc} \rangle + \delta \mathbf{H} \quad (2.8)$$

である。この時間平均成分が核の位置に局所的な内部磁場をつくり、揺らぎの成分は核スピン-格子緩和の主な原因となる。 $\langle \mathbf{H}_{loc} \rangle$ は全て外部磁場による電子スピン S の偏極によるものであるとして (2.7) 式を

$$\mathcal{H}_K = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \quad (2.9)$$

と表すと超微細場は

$$\langle \mathbf{H}_{loc} \rangle = -\frac{\mathbf{A}}{\gamma_n \hbar} \mathbf{S} \quad (2.10)$$

と書くことができる。 \mathbf{A} は超微細相互作用定数と呼ばれ一般にテンソルの形をとる。またこの時 z 軸方向にかけた磁場の大きさを H_0 とすると、NMR のスペクトルはこの内部磁場のために

$$K = -\frac{\langle H_{loc} \rangle}{H_0} = \frac{A \langle S_z \rangle}{\gamma_n \hbar H_z} = \frac{A}{N_A g \mu_B \gamma_n \hbar} \chi \quad (2.11)$$

だけシフトすることになる。これを一般にナイトシフト (Knight shift) と呼ぶ。従ってナイトシフトは、局所的帯磁率 χ に比例する。そこで (2.9) 式は一般にナイトシフトテンソル \mathbf{K} を用いて、

$$\mathcal{H}_K = \mathbf{I} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (2.12)$$

と書き直すことができる。

さて、一般に3d遷移金属イオンの場合、帯磁率は3d電子のスピン帯磁率 $\chi^{\text{spin}}(T)$ 、軌道帯磁率 χ^{orb} とイオン殻の反強磁性帯磁率 χ^{dia} からなり、

$$\chi(T) = \chi^{\text{spin}}(T) + \chi^{\text{orb}} + \chi^{\text{dia}} \quad (2.13)$$

のように表せる。またこれに対応してナイトシフトも

$$K(T) = K^{\text{spin}}(T) + K^{\text{orb}} + K^{\text{dia}} \quad (2.14)$$

と書くことができる。これら帯磁率とナイトシフトは温度 T を内部パラメーターとした $K - \chi$ プロットを行うことによって、各成分に分離することができる。(2.13) 式の三項目の χ^{dia} については各イオンの Hartree - Fock 近似で計算された値を用いて計算することができ、 CuGeO_3 の場合は $-5.4 \times 10^{-5} (\text{emu/mol})$ となる。また K^{dia} は、非常に小さいので通常無視される。

さてこのようにして分解したナイトシフトのスピ成分は超微細相互作用定数 A_{μ}^{spin} を用いて

$$K_{\mu}^{\text{spin}} = A_{\mu}^{\text{spin}} \chi_{\mu}^{\text{spin}} \quad (2.15)$$

の様に表すことができる。 μ は量子力学的な主軸の各方向 x, y, z を表す。さらに A^{spin} は CuGeO_3 のような遷移金属酸化物の場合、フェルミ接触相互作用による超微細相互作用定数 A^{Fermi} 、電子スピンと核スピンの双極子 - 双極子相互作用による A^{dip} 、電子のスピン-軌道相互作用の 2 次摂動による A^{so} とに分解して考えることができる。一方、軌道に関する成分も

$$K_{\mu}^{\text{orb}} = A_{\mu}^{\text{orb}} \chi_{\mu}^{\text{orb}} \quad (2.16)$$

と表現することができる。

超微細相互作用定数のこれらの成分を用いると、核スピンをとりまく結晶場の対称性を考慮することによって $3d$ 電子のエネルギー順位を定量的に決定することができる。その具体的な方法については第 4 章にてデータの解析、議論と並行して紹介することにする。

2.1.3 電気四重極相互作用

核スピン I が $I \geq 1$ の場合、電荷分布は球対称でなくなり、原子核は四重極モーメントを持つ。この節では四重極モーメントと電場勾配との相互作用、すなわち電気四重極相互作用 (Quadrupole Electric Interaction) について説明する。

核の電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ と、外部からの静電ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ との相互作用のエネルギーは、

$$E = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3 r \quad (2.17)$$

と書き表せる。核の位置における電場の反転対称性に注意して $V(\mathbf{r})$ を原点で Taylor 展開すると

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \mu\mu' \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mu \partial \mu'} \right)_{r=0} + \dots \quad (2.18)$$

となる。第 1 項目はポテンシャル V の球対称成分で各方向に対し定数であるので電場勾配の形に左右されず、今は省略することができる。第 2 項目が考慮すべき電気四重極項である。 V はラプラス方程式 $\nabla^2 V = 0$ 、 $\sum_{\mu\mu'} V = 0$ を満たしている。また $\left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mu \partial \mu'} \right)_{r=0}$ (以下 $V_{\mu\mu'}$ と表す。) は対角化されており、 $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ であると仮定する。この時、Wigner-Eckart の定理を用いるとこの相互作用は、

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ [3I_z^2 - I(I+1)] + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right\} \quad (2.19)$$

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{|V_{zz}|} \quad (2.20)$$

と表すことができる。Q は核の四重極モーメント、 $e q$ は電場勾配の最大主軸成分 $V_{\mu\mu}$ を表す。そして η は電場勾配の非対称性パラメーターである。またここで新たな物理量

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)h} \quad (2.21)$$

を定義する。これは quadrupole frequency と呼ばれる周波数で、 $I = 3/2, \eta = 0$ の場合 NQR における共鳴周波数を与える。

2.1.4 単結晶試料による一般的な核磁気共鳴

これまでの節においては、それぞれの相互作用を記述する座標系はそれぞれが考え易い方向を適当に選択していた。超微細相互作用、電気四重極相互作用の主軸は共に結晶場の対称性によって決定されるので同じと考えられ、結晶軸に対して一定の方向を向く。しかし、ゼーマン相互作用の主軸は外部磁場の印加する方向によって結晶軸に対して任意の方向に取り得るので、2つの相互作用とは一般に異なる。従って、核スピに対してこれらの3つの相互作用を同時に考える場合には、それぞれの相互作用を統一した一つの座標系へと変換を行わなければならない。この節においては上に挙げた3つの相互作用が同時に存在する場合の核のエネルギー準位、共鳴条件について説明する。

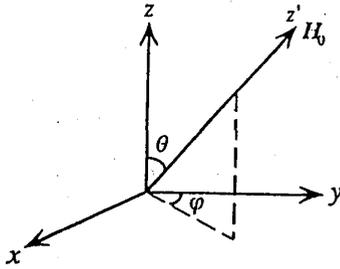


図2.1:原子核の局所的な対称軸系(xyz 軸系)と、外部磁場(z' 軸)との関係。原子核スピンのハミルトニアンはこれらの座標系との角 θ, ϕ によって記述される。

図 2.1 のように超微細相互作用、電気四重極相互作用の主軸 (すなわち電場勾配の主軸) を x 、 y 、 z 軸、外部磁場の方向を z' 軸ととる。このとき x' 軸を zz' 面内に y' 軸を xy 面内にとると、 xyz 系の核スピンは

$$I_x = I_{z'} \sin \theta \sin \phi + I_{x'} \cos \theta \sin \phi - I_{y'} \cos \phi \quad (2.22)$$

$$I_y = I_{z'} \sin \theta \cos \phi + I_{x'} \cos \theta \cos \phi + I_{y'} \sin \phi \quad (2.23)$$

$$I_z = I_{z'} \cos \theta - I_{x'} \sin \phi \quad (2.24)$$

という関係式で $x'y'z'$ 系に書き直すことができる。これらの式を使って (2.12)、(2.19) 式を書き直すとそれぞれの相互作用は、

$$\mathcal{H}_K = -\gamma \hbar H_0 (K_x \sin^2 \theta \sin^2 \phi + K_y \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_z \cos^2 \theta) I_{z'} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q = & \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [(3 \cos^2 \theta + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) I_{z'}^2 \\ & + (3 \cos^2 \theta + \eta \cos^2 \theta \cos \phi) I_{x'}^2 - \eta I_{y'}^2 \cos 2\phi \\ & + \left(\frac{3}{2} \sin 2\theta - \frac{\eta}{2} \sin 2\theta \cos 2\phi\right) (I_{z'} I_{x'} + I_{x'} I_{z'}) \\ & - \eta \sin \theta \sin 2\phi (I_{z'} I_{y'} + I_{y'} I_{z'}) \\ & + \eta \cos \theta \sin 2\phi (I_{x'} I_{y'} + I_{y'} I_{x'}) - I^2] \quad (2.26) \end{aligned}$$

となる。但し、ここで \mathcal{H}_K に対しては、非対角項は微小であるので省略してある。これら 2 つの相互作用がゼーマン相互作用と比べて小さい場合には摂動として取り扱うことができるが、本研究においては外部磁場の大きさが大きく変化するため摂動として取り扱うことができない。 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu の様な $I = 3/2$ の場合、 $|m\rangle$ ($m = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$) を基底にとると、核スピンの全ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_K \quad (2.27)$$

は 4×4 列の行列

$$\mathcal{H} = \begin{matrix} & \left| \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \\ \begin{matrix} \left\langle \frac{3}{2} \right| \\ \left\langle \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{3}{2} \right| \end{matrix} & \begin{pmatrix} F - 3G & C + iD & A + iB & 0 \\ C - iD & -F - G & 0 & A + iB \\ A - iB & 0 & -F + G & -C - iD \\ 0 & A - iB & -C + iD & F + 3G \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (2.28)$$

$$A = \frac{\nu_Q}{4\sqrt{3}} \{3 \sin^2 \theta - \eta \cos 2\phi (\cos^2 \theta + 1)\}$$

$$B = \frac{\nu_Q}{2\sqrt{3}} \eta \cos \theta \sin 2\phi$$

$$C = -\frac{\nu_Q}{4\sqrt{3}} \sin 2\theta (3 + \eta \cos 2\phi)$$

$$D = \frac{\nu_Q}{2\sqrt{3}} \eta \sin \theta \sin 2\phi$$

$$F = \frac{\nu_Q}{4} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$$

$$G = \frac{\nu_0}{2} (1 + K_x \sin^2 \theta \sin^2 \phi + K_y \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_z \cos^2 \theta)$$

$$\nu_0 = \frac{\omega_n}{2\pi}$$

で表すことができる。このハミルトニアンを対角化することによって核のエネルギー準位、固有状態を求めることができる。図 2.2 は、 ^{63}Cu 核のエネルギー準位を外部磁場の関数として行った計算結果の例である。横軸は外部磁場の大きさ、縦軸は周波数単位で計算したエネルギーである。これらの計算に用いたパラメーターの値は

$$\begin{cases} \nu_Q = 33.95\text{MHz}, & \eta = 0.16, & \theta = 36.2^\circ, & \phi = 0^\circ, \\ K_x = 0.35\%, & K_y = 0.32\%, & K_z = 1.64\% \end{cases}$$

である。これらパラメーターについての議論は第 4 章を参照して頂きたい。 $H = 0$ の点では相互作用として電気四重極相互作用しか存在していないので、それぞれの状態は doublet に縮退している。また、 $H \neq 0$ の領域ではゼーマン効果、超微細相互作用が non linear な形で現れているのが分かる。さらに電場勾配の非対称性パラメーター η が 0 でないことをうけてハミルトニアンの非対角項が値を持ち、基底であった $|\frac{3}{2}\rangle$ 、 $|\frac{1}{2}\rangle$ 、 $|\frac{-1}{2}\rangle$ 、 $|\frac{-3}{2}\rangle$ は各準位において混ざり合い、全ての状態間での遷移が可能になっている。また、図中には各状態間のギャップが 52.0MHz である所を矢印にて示した。従って、共鳴周波数を 52.0MHz に固定し、静磁場の大きさを変化させながら NMR スペクトルを測定すると、ちょうど矢印の示す磁場のところに合計 6 本の NMR シグナルを観測できるはずである。またこのハミルトニアンからは磁場依存性だけでなく、角度

依存性や、それぞれの場合での遷移確率などを計算することができるが、それらの解析については第4章にて行う。

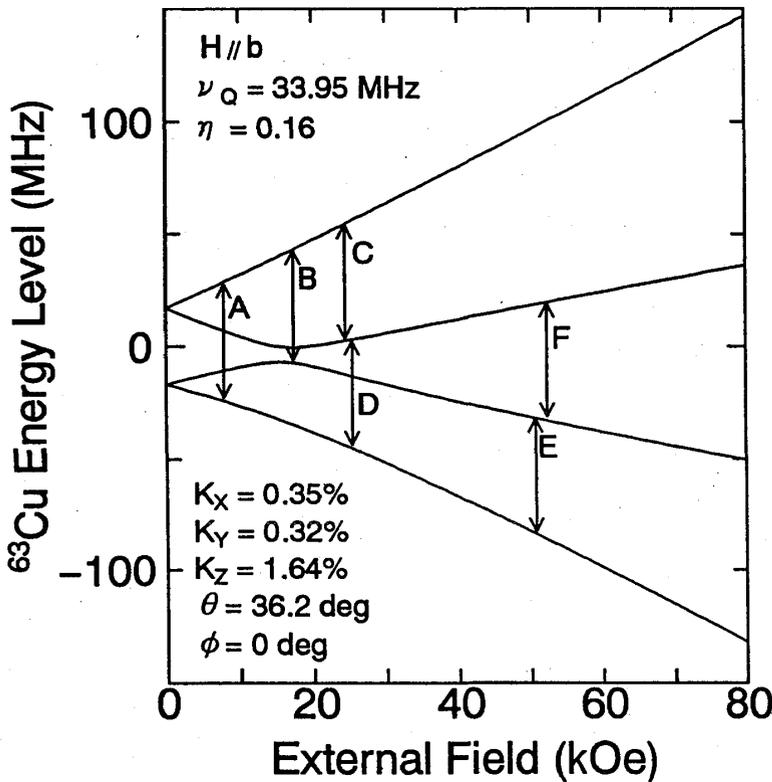


図2.2:(2.24) 式のハミルトニアンを対角化して計算した ⁶³Cu 核 ($I=3/2$) のエネルギー準位。非対称性パラメーター η が0でないために状態の遷移は全ての状態間で可能になる。

2.2 核スピン-格子緩和時間 T_1 及び、核スピン-スピン緩和時間 T_2

この節においては、核スピンが核スピン-格子緩和過程を経て熱平衡に達する緩和時間 T_1 、核スピン間の結合を表す緩和時間 T_2 の機構について説明し、さらに最近報告された $S=1/2$ の一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体 (以下 1DHAF と記す) モデルに対して計算された T_1, T_2 の結果についてまとめる。

2.1.2 節において示したように核スピン系の受ける内部磁場は (2.8) 式によって時間的平均成分と揺らぎの成分とによって表され、その内の時間的平均値 (H_{loc}) はナイトシフトを与え、揺らぎの成分 δH は核スピン-格子緩和の主な原因となる。核スピンを一度飽和させた後の核磁化の時間発展 $M(t)$ は、単一の指数関数で記述できる場合には

$$M(t) = M_0 \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right\} \quad (2.29)$$

と表すことができる。ここで M_0 は熱平衡状態での核磁化の値、 t は核磁化を飽和させるためのコム・パルスの後、 $\pi/2$ パルスを加えるまでの時間である。前節にて説明したナイトシフトが着目する原子サイトにおける静的な一様帯磁率 χ_0 に比例しているのに対し、この T_1 は、波数 (q) と周波数 (ω) に依存した、動的帯磁率と呼ばれる一般化帯磁率 $\chi(q, \omega)$ の虚数部に関係している。そこで (2.8) 式内の揺らぎの成分を摂動として取り込み、時間的相関関数に対して揺動散逸を用

いると $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{2k_B T}{\hbar^2 \omega} \sum_q |A_{\perp}(q)|^2 \text{Im} \chi_{\perp}(q, \omega) \quad (2.30)$$

の様に表すことができる。ここで $A_{\perp}(q)$ は z 軸に垂直な方向の超微細相互作用定数の q 成分であり、 q についての和はブリュアン・ゾーンについて行われる。

核スピン-格子緩和時間が核スピン系と格子系 (電子系) のエネルギーのやりとりに関係しているのに対して、核スピンスピン緩和時間は核スピンの量子化軸方向と垂直な成分の緩和現象であり、「横緩和」とも呼ばれている。核スピンスピン緩和の最も基本的な過程は、原子核スピンの直接相互作用である。しかしながら、磁性体の場合には電子スピン系の励起を介在した間接的な相互作用が存在する。また T_1 過程による効果も考慮すると一般に核磁化の緩和過程は

$$M(t) = M_0 \exp \left\{ -\frac{2\tau}{T_{2R}} - \frac{1}{2} \left(\frac{2\tau}{T_{2G}} \right)^2 \right\} \quad (2.31)$$

と表されるようになる。ここで、 τ は $\pi/2$ パルスと π パルスとの時間間隔である。このうち第 1 項目は T_1 過程による Lorentzian-Redfield 項で NQR の場合は、

$$\frac{1}{T_{2R}} = \frac{2+r}{T_1} \quad (2.32)$$

と表される。ここで r は緩和率の非対称性を表す。また (2.31) 式の第 2 項は核スピン間の相互作用による緩和の項でさらに、

$$\left(\frac{1}{T_{2G}} \right)^2 \cong \left(\frac{1}{T_{2G,\text{dip}}} \right)^2 + \left(\frac{1}{T_{2G,\text{ind}}} \right)^2 \quad (2.33)$$

と表すことができる。このうち $T_{2G,\text{dip}}$ が核スピン間の直接相互作用によるもの、 $T_{2G,\text{ind}}$ が核スピン間の間接的な相互作用によるものである。この間接相互作用の項 $1/T_{2G,\text{ind}}$ は超微細相互作用定数の平衡成分 $A_{\parallel}(q)$ と、波数に依存した静磁化率の実数部分 $\chi(q) = \text{Re} \chi(q, 0)$ を用いて、NQR の場合は、

$$\left(\frac{1}{T_{2G,\text{ind}}} \right)^2 = \frac{p}{4\hbar^2} \left\{ \sum_q A_{\parallel}^4(q) \chi(q)^2 - \left(\sum_q A_{\parallel}^2(q) \chi(q) \right)^2 \right\} \quad (2.34)$$

と表すことができる。 p は原子核の存在比で、 ^{63}Cu の場合は、0.69 である。ここでも q についての和はブリュアン・ゾーンについて行う。

この様にそれぞれの緩和過程は動的帯磁率を用いて表されるが、半整数スピンに対する表式は Shultz によって計算されており、 $q = \pi$ 、及び 0 近傍におけるその具体的な表式が以下のように求められている。

$$\chi(q, \omega) = \frac{D}{2k_B T} \frac{\Gamma \left(\frac{1}{4} - i \frac{\hbar(\omega + cq)}{4\pi k_B T} \right) \Gamma \left(\frac{1}{4} - i \frac{\hbar(\omega - cq)}{4\pi k_B T} \right)}{\Gamma \left(\frac{3}{4} - i \frac{\hbar(\omega + cq)}{4\pi k_B T} \right) \Gamma \left(\frac{3}{4} - i \frac{\hbar(\omega - cq)}{4\pi k_B T} \right)} \quad (q \approx \pi) \quad (2.35)$$

$$\chi(q, \omega) = \frac{c}{2\pi \hbar} \frac{q^2}{c^2 q^2 - (q + i\epsilon)^2} \quad (q \approx 0) \quad (2.36)$$

ここで Γ はガンマ関数である。また D は物質によって決まる未知の定数、 c は温度 $T = 0$ におけるスピノンの速度でありこれら 2 つの微視的なパラメーターを上式に代入することで $\chi(q, \omega)$ は決定することができる。 $T \ll J$ の領域では、動的帯磁率 $\chi(q, \omega)$ が (2.35) 式で表される $q \approx \pi$ のモードによってほとんど決定されるため、 $q \approx 0$ のモードを無視し計算した T_1 、 $T_{2G,ind}$ の表式が以下のように Sachdev[2] によって報告されている。

$$\frac{1}{T_1} = A_{\perp}(\pi)^2 \frac{\pi D}{\hbar c} \quad (2.37)$$

$$\frac{1}{T_{2G,ind}} = A_{\parallel}(\pi)^2 \frac{D}{4\hbar} \left(\frac{p}{ck_B T} \right)^{1/2} I \quad (2.38)$$

I は

$$I^2 = \int_0^{\infty} dx \left| \frac{\Gamma[(1+ix)/4]}{\Gamma[(3+ix)/4]} \right|^4 = 71.276591604\dots \quad (2.39)$$

で表される定数である。これら (2.37)、(2.38) 式の中には依然未決定なパラメーター D が含まれているが、これは実験によって得られた $1/T_1$ 、 $1/T_{2G,ind}$ の比を取ると、

$$\frac{T_{2G,ind}}{T_1} = \left(\frac{A_{\perp}(\pi)}{A_{\parallel}(\pi)} \right)^2 \frac{4\pi}{I} \left(\frac{k_B T}{pc} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

となり、キャンセルすることができる。また、 $T \sim J$ 程度までの有限温度領域での $1/T_1$ 、 $1/T_{2G,ind}$ の振る舞いが Sandvik [3] により量子モンテカルル口法を用いて計算されている。これにより、低温における $1/T_1$ 、 $1/T_{2G,ind}$ の振る舞いは Sachdev による報告と同じく、ほとんど $q \approx \pi$ のモードによって決定され、 $q \approx 0$ のモードの寄与は高温領域にてのみ現れることが報告されている。これらの具体的な計算結果については、第 4 章で今回得られた実験値と併せて議論する。

第 3 章

試料及び実験方法

3.1 試料

本研究においては floating zone method を用いて作成した単結晶試料を用いて全ての測定を行った。また試料は東京大学物性研究所新物質開発部門 上田研究室にて上田 寛先生、並びに山内 徹先生のご協力を得て作成して頂いた。

試料の体積は $1\text{mm} \times 5\text{mm} \times 3\text{mm}$ (a 軸 \times b 軸 \times c 軸)、質量は約 0.13g である。この結晶の性質から作成される試料には結晶軸の b 軸方向が結晶成長軸となって現れ、a 軸方向 (bc 面) にへき開面が現れている。実験を行う際にはこれらの性質を参考にして測定を行った。

3.2 帯磁率測定

測定には東京大学物性研究所新物質開発部門 上田研究室の超伝導量子干渉素子磁束計 (SQUID) (QUATUM DESIGN 社製 mpms) を用いて行なわれた。実際の測定では各結晶軸方向に静磁場を印加し、約 2K ~ 300K の温度領域にて磁化の測定を行った。外部から印可する磁場の大きさは NMR の測定におけるナイトシフトの測定磁場とほぼ同じ 50kOe の磁場を用いた。得られた磁化を印加した静磁場 50kOe で割ることにより各温度での帯磁率の各方向成分を得ることができる。

3.3 NMR 測定

NMR の測定は図 3.1 に示したブロック・ダイアグラムを持つ、干渉型パルス法スペクトロメーターを用いてスピン・エコー法を用いて行った。まず標準信号発生器から出力された高周波はパルス発生器によって作られた矩形パルスによってパルス変調される。得られた高周波パルスは出力調整用のアッテネータ、高周波電力増幅器を通して増幅された後、試料コイルに送られる。コイルから得られる NMR 信号は高周波増幅器によって増幅され、ダブルバランスミキサーによって PSD 検波される。検波信号はビデオ増幅器、フィルターに通された後ボックスカー積分器によって積算され、A/D 変換器を介してコンピューターにデータが伝送される。

また使用する静磁場用マグネット、デュワーには次の 2 セットを用いた。

1. 超伝導マグネット、メタルデュワー
2. 常伝導マグネット、ガラスデュワー

1. は磁場の出力が 0 ~ 80kOe であるため主に高磁場測定に用いた。2. は磁場の出力が 0 ~ 15kOe と超伝導マグネットよりも少ないが、磁場中で試料を容易に回転することができ、低磁場、角度回転測定に用いた。

温度測定には金 0.07% 鉄-クロメル熱電対を使用し、液体窒素を温度定点として用いた。試料温度の上昇には試料コイルを覆う銅製ノイズシールド上にヒーター線を巻き、これに電流を流すことによって行った。降温の方法については 1. の場合は試料空間に液体ヘリウムを注入することで、2. の場合は液体ヘリウム内のヒーターで液体ヘリウムを蒸発させることで行った。各ヒーターへ流す電流は DC 増幅器を用い設定温度からの比例制御によって調節し、温度制御の精度は $\pm 0.1\text{K}$ 以下であった。

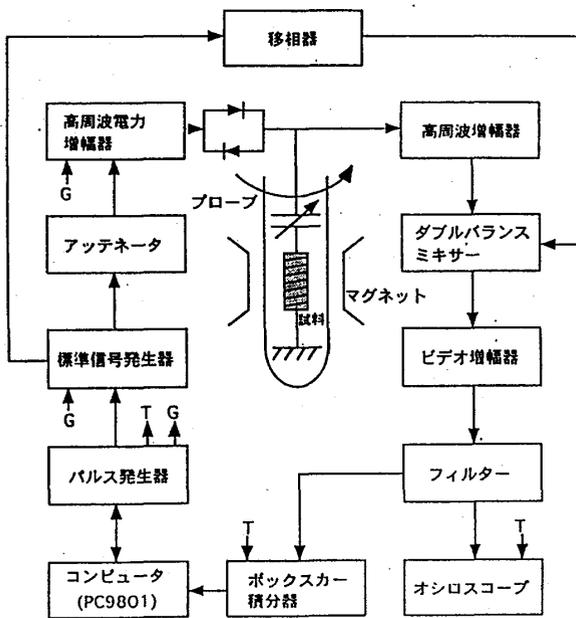
また測定用コイルについては、単結晶試料の保護のため試料を厚紙でくるみ、その上から 0.2 ϕ 銅線を巻いて作成し、試料ホルダーに固定した。

また角度回転の実験ではガラスデュワー中にセットしたプローブを磁場中で回転させ測定を行った。その際の角度設定の精度は $\pm 0.6^\circ$ 以下であった。

3.4 緩和過程測定

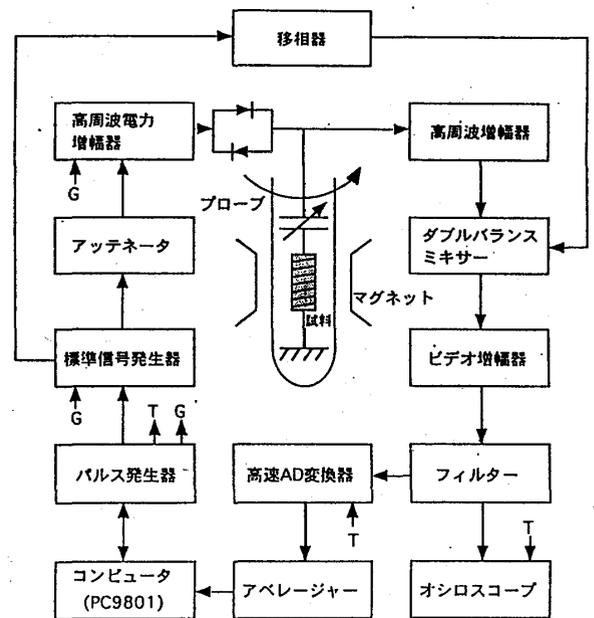
T_1 、及び T_2 の測定は図 3.2 で示した NMR スペクトロメーターを用いてスピン・エコー法によって行った。NMR スペクトルの測定の場合と違う点は、検出された信号をボックスカー積分器を用いずに、高速 A/D 変換器を用いてデジタル信号に変換した後にアベレージャーにて積算する点である。これらの測定はガラスデュワーを用いゼロ磁場中で行った。この時測定に用いたコイル、および温度コントロールは前節と同様である。

また測定に用いたパルス系列は $\pi/2 - \tau - \pi$ であり、パルス間の時間 τ を変化させる事によって核磁化の時間変化を測定をした。



T : トリガーパルス
G : ゲートパルス

図3.1:NMR スペクトル測定のためのスペクトロメーターのブロック図。



T : トリガーパルス
G : ゲートパルス

図3.2:緩和過程測定のためのスペクトロメーターのブロック図。

第 4 章

実験結果及び解析

4.1 帯磁率

単結晶試料の a, b, c 軸方向に 50kOe の静磁場を印加して測定した帯磁率の温度変化の実験結果を図 4.1 に示す。

第 2 章で説明した通り CuGeO_3 は約 14K ($= T_{\text{SP}}$) においてスピンパイエルズ転移が起き、 T_{SP} 以下では電子スピン系の基底状態は非磁性な singlet となり、その上には約 20 K のギャップをはさんで $S=1$ の triplet が存在する。これを受けて T_{SP} 以下の帯磁率の温度依存性は熱活性型な振る舞いを示していることが図 4.1 からわかる。また T_{SP} 以上の常磁性領域では約 56K においてブロードなピークを作っており、一次元反強磁性的な振る舞いを示している。これらの帯磁率の振る舞いは Hase ら [1] の報告している結果と同様である。

また各軸方向の帯磁率とも約 5K 以下の領域において常磁性的な増大が見られる。しかし $T \ll T_{\text{SP}}$ において電子スピン系は非磁性となっているから、このような低温における帯磁率の上昇は物質の本質的な振る舞いではなく、不純物からの寄与によるものであると考えられる。さらに図で示した各方向のデータには温度に依存しない軌道帯磁率、反磁性帯磁率の成分も当然現れているはずであるが、不純物の影響により帯磁率のデータだけから、これらの正確な値を決定することはできない。一方スピン帯磁率については絶対零度においてゼロに収束することが判っているので以下の式を用いて実験値から不純物によるキュリーワイス項、定数項を (4.1) 式のように差し引いて各方向の成分を得た。

$$\chi_{\mu}^{\text{spin}}(T) = \chi_{\mu}^{\text{exp}}(T) - \frac{C}{T - \theta} - \chi_{\mu}^0 \quad (4.1)$$

式中の各定数は以下の通りである。

μ	$C(10^{-4}\text{emu/mol})$	$\theta(\text{K})$	$\chi_{\mu}^0(10^{-4}\text{emu/mol})$
a	3.54	2.11	5.24
b	2.32	1.10	1.24
c	3.15	1.53	4.73

表 4.1: CuGeO_3 帯磁率の低温部の各パラメーター。

では、このスピン帯磁率の異方性について考えてみたい。いま帯磁率の測定は外部磁場を各結晶軸方向にかけて行っており、磁化と外部磁場との関係は

$$\begin{pmatrix} M_a \\ M_b \\ M_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & \chi_{ac} \\ \chi_{ba} & \chi_{bb} & \chi_{bc} \\ \chi_{ca} & \chi_{cb} & \chi_{cc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

の様に表される。つまりこの場合帯磁率テンソル χ は対角化されておらず、今回測定された帯磁率とは (4.2) 式における $\chi_{aa}, \chi_{bb}, \chi_{cc}$ を与えているに過ぎず、それらがそのまま Cu²⁺ の電子系の異方性を示しているわけではない。そこで系の異方性を考えるには外部磁場と局所的な帯磁率テンソルの主軸との方向との角度を考慮し、回転行列を用いてこのテンソルを対角化する必要がある。この角度については次節において詳しく説明するが、今回行った NMR の実験によって初めて正確に決定することができており、回転行列は

$$R(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos 36.2^\circ & \sin 36.2^\circ \\ 0 & \sin 36.2^\circ & \cos 36.2^\circ \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

と表すことができる。

この $R(\theta, \phi)$ を用いて各主方向に変換したスピン帯磁率の温度依存性を図 4.2 に示す。ここで見られる大きな特徴は、全温度領域にわたって x 成分、 y 成分の大きさに異方性が見みられることである。なお T_{SP} 以上の領域で x, y 成分の比率はほぼ一定で

$$\frac{\chi_x^{\text{spin}}}{\chi_y^{\text{spin}}} \simeq 1.1 \quad (T \geq T_{SP}) \quad (4.4)$$

であった。このように帯磁率の x, y 成分に異方性が見られるということは Cu²⁺ の受ける結晶場の x, y 成分にも異方性があることを示唆した結果であり、Cu²⁺ の結晶場は tetragonal からさらに低対称な状態になっていると考えることができる。

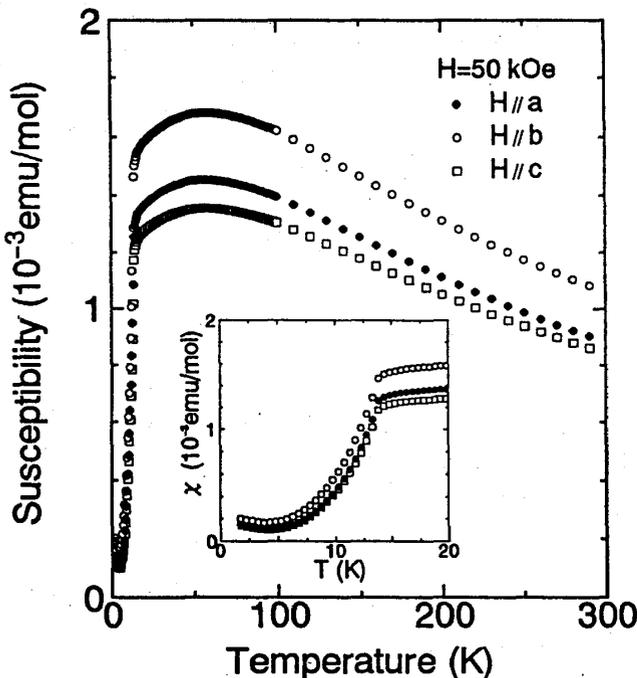


図 4.1: 結晶軸方向に外部磁場をかけ測定した CuGeO₃ の帯磁率。

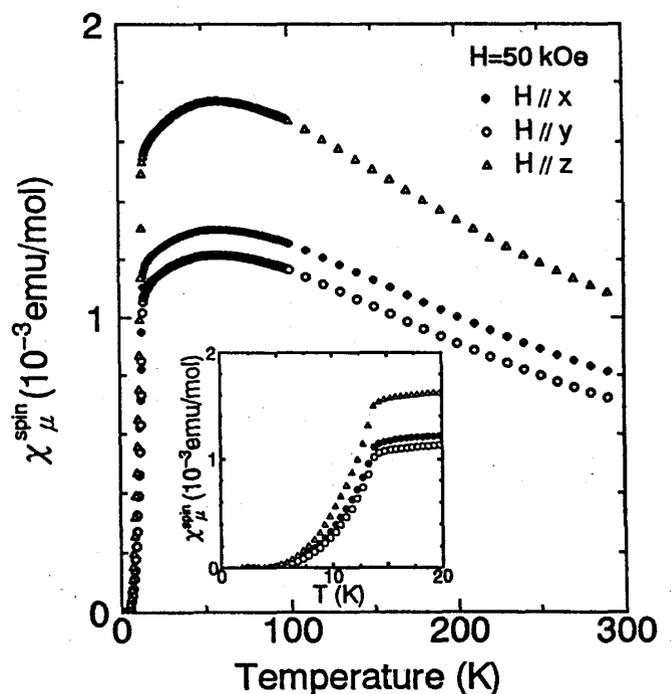


図 4.2: 図 4.1 の結果より計算した Cu 核の局所対称軸方向のスピン帯磁率。

4.2 NMR

4.2.1 局所的対称軸の決定

これからの議論を円滑に進めるために、まず測定したスペクトルの同定について説明をしたい。図 4.3 に $H \parallel b$, $\nu_0 = 52.0\text{MHz}$, $T = 5\text{K}$ の条件で測定した磁場スペクトルの結果を示す。ここでは 12 本の共鳴線が現れている。第 2 章で説明した通り ^{63}Cu 、 ^{65}Cu の核スピンはともに $3/2$ であり、それぞれの核から観測される共鳴線の数は常に同数ずつ現れるはずである。従って、図 4.3 ではそれぞれ 6 本ずつ現れ、合計で 12 本になっていることが判る。

また外部磁場がかかっている状態では、 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu それぞれの核のエネルギー準位は図 2.2 で示したように 4 準位に分裂しており、考えられる準位間の遷移の数は $4C_2 = 6$ しかない。従って、ここでは全ての遷移を観測できていることがわかる。これは Cu 核の非対称性パラメーター η が 0 でなく、ハミルトニアンに有限な値が存在し、基底にとった 4 つの状態が混ざりあっている結果である。また、ここで観測されたそれぞれの共鳴線は、第 (2.28) 式のハミルトニアンを計算することで共鳴線の起源となっている核の種類、及び図 2.2 で示したどの状態間の遷移によるかを決定することができた (図中には ^{63}Cu による共鳴線を実線の矢印、 ^{65}Cu によるものを点線の矢印で示した)。そこで、観測された共鳴線のそれぞれに磁場の低い順から ^{63}Cu に対しては A ~ F、 ^{65}Cu に対しては a ~ f と指標をつけた。この指標は図 2.2 で用いた指標と同じであり、ここで観測された共鳴線は図 2.2 で示した状態間の遷移に対応している。

さらに、一般に NMR スペクトル強度が状態間の遷移確率に比例していることから、(2.28) 式を計算することで得られる Cu 核スピンの各準位における固有関数 $|m\rangle$ を用いて準位間の遷移確率

$$P_{mn} = |\langle m | \mathcal{H}' | n \rangle|^2 \quad (4.5)$$

を計算した。ここで \mathcal{H}' は摂動ハミルトニアンであり、図 4.3 で表した測定においては振動磁場は c 軸の方向にかけているので

$$\mathcal{H}' = -\gamma \hbar H_1 I_x \quad (4.6)$$

の用に表される。 ^{63}Cu に対する遷移確率の外部磁場依存性の計算結果を図 4.4 に示す。曲線で示したものが遷移確率である。それらにつけた指標 (A ~ E) は上述した NMR スペクトルと図 2.2 で示した状態間の遷移に対応している。またこの計算によって図 4.3 の ^{63}Cu の共鳴線の強度を棒線にて示した。この結果、E, F の共鳴線は比較的強く、そのほかの共鳴線は弱い磁場領域にて比較的弱く観測されることが判り、実験値の各共鳴線強度の傾向を定性的に説明している。

次に外部磁場の方向を試料のある結晶面内で回転させ測定した NMR スペクトルの結果について述べる。第 2 章で説明した通り NMR の共鳴周波数は着目する核の局所的な対称軸と外部磁場のなす角度によって決定される。またこの共鳴周波数の角度依存性は第 (2.28) 式のハミルトニアンの性格から外部磁場が対称軸 (x, y, z) 軸方向を向いている時、すなわち

$$\begin{cases} \theta = 0^\circ, & \phi = \text{任意} \\ \theta = 90^\circ, & \phi = 0^\circ \text{ or } 90^\circ \end{cases}$$

である場合に極大値もしくは極小値を取ることが判る。よってこの測定を行うことによって Cu 核の局所的な対称軸の方向を知ることができる。

では、外部磁場の大きさを 10 kOe、温度を 4.2 K、周波数を 17.0 MHz に固定し、磁場の方向を結晶の *ab* 面内で変化させ測定したスペクトルの結果を図 4.5 に示す。第 1.2 節で説明した通り CuGeO₃ の Cu 核には周りのイオンの配置の違いから対称軸の方向が違う Cu(1)、Cu(2) の 2 つのサイトが存在し、それらの対称軸の方向は結晶軸の *a* 軸、*b* 軸に対しては対称、*c* 軸に対しては等価である (図 1.3(a) 参照)。今回得られたこのデータもこの結果を裏付けしたものとなっており、観測された全ての共鳴線は *a* 軸、*b* 軸に対して対称な角度のところにて現れている。図中の共鳴線の指標につけた添字 (0, 1) はそれぞれの共鳴線がどちらのサイトからのものなのかを表している。またハミルトニアンを計算することでここで観測されている共鳴線は全て E もしくは e の共鳴線であることが判った。

このような測定を周波数を変化させ行い、現れた共鳴線のピークの角度を周波数に対してプロットしたものが図 4.6(a),(b) である。(図 4.6(a) は外部磁場を *ab* 面内で、図 4.6(b) は外部磁場を *ac* 面内で変化させたものである)。周波数の測定範囲はどちらの面内においても 12 ~ 60MHz である。

まず図 4.6(a) に着目して頂きたい。図中の黒丸は ⁶³Cu のピーク位置、白丸は ⁶⁵Cu のピーク位置を表している。得られたデータは各周波数において *a* 軸、*b* 軸に対して対称になっており、それらの角度依存性には 1 つのある角度において共通の極値を持っていることが判る。ここで $\nu_Q^{63} = 33.95\text{MHz}$, $\nu_Q^{65} = 31.41\text{MHz}$, $\eta = 0.16$, $K_x = 0.35\%$, $K_y = 0.32\%$, $K_z = 1.64\%$ をパラメーターとして用い、(2.28) 式を計算することで、測定した共鳴周波数を全て説明することができた。これらのパラメーターは、5K での NMR の実験結果を再現できるように決められている。特に、ナイトシフトに関しては次の節にて詳しく説明する。図中にて実線で表したのが ⁶³Cu に対する計算結果、点線で表したのが ⁶⁵Cu に対する計算結果である。この計算結果が実験結果を良く説明できているのがお分かりいただけると思う。この計算結果から局所的な対称軸の *z* 軸は結晶の *ab* 面内にあり *b* 軸から 36.2°、*y* 軸は同じく *b* 軸から 63.8° の方向にあることが判った。

またここで観測できた共鳴線の種類は B、D、E の 3 種類であり、Cu 核のサイト、同位体の違いまで含めると合計 12 種類の共鳴線を観測していることが判った。しかし、図中のある周波数領域においてはスペクトルをまったく観測できていない箇所がある。これには次の 2 つの原因が考えられる。1 つはこの周波数領域において状態の遷移確率が小さいためスペクトルも非常に小さくなっているということ。もう 1 つは測定手段の問題、すなわちスピンエコー法による測定では入力するパルスの直後に dead time と呼ばれる受信機の測定不能な時間領域が存在し (通常この dead time は少なくとも数 μ 秒は存在する)、この周波数領域では核スピンの緩和時間が短く、この dead time の後まで測定を待っているとスペクトルがすでに緩和してしまっており測定にかからなかったということ、の 2 つである。

では次に図 4.6(b) について説明する。外部磁場を *ac* 面内で変化させた場合、外部磁場の方向と Cu 核の対称軸との方向との関係は Cu(1)、Cu(2) に対して常に等価であることが期待される。実際、測定された共鳴線の角度変化も *ab* 面内の変化に比べ単純なものとなっており、結晶軸による同種の共鳴線の交差も見られてはいない。*ab* 面内の計算と同様に (2.28) 式を計算した結果が、図 4.5(b) の曲線である。これらの解析より対称軸の *x* 軸の方向は結晶軸の *c* 軸の方向と等しいことが判った。また測定されたスペクトルの種類は B、E の 2 種類であった。

以上のようにして、Cu 核の対称軸と結晶軸とのなす角度を決定することができた。これらの角度を用いることによって前節の帯磁率のデータ等を対角化することができたのである。最後にこれらの測定によって決定できた対称軸の方向と結晶軸の方向を次ページの表にまとめておく。

結晶軸との角度	
x 軸	c 軸方向
y 軸	ab 面内、b 軸から 63.8°
z 軸	ab 面内、b 軸から 36.2°

表4.2: Cu 核スピンの局所対称軸と結晶軸とのなす角度。 θ, ϕ はハミルトニアン(2.24)式で用いた局所対称軸と外部磁場との角度を表す。

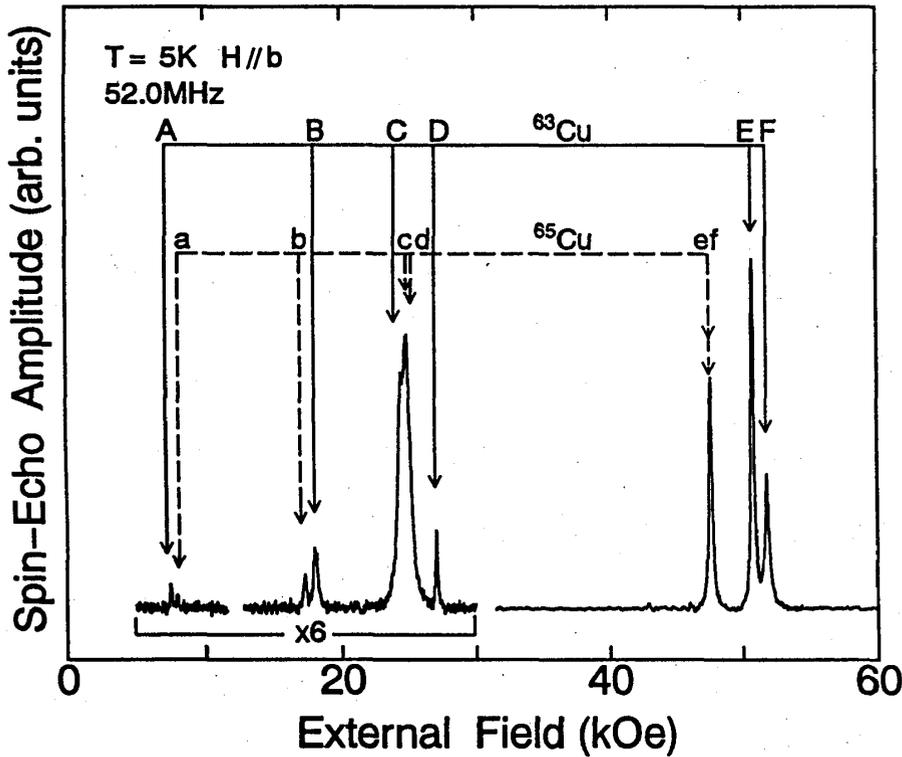


図4.3: 外部磁場の方向を b 軸方向に固定し、 $T = 5K, \nu_0 = 52.0MHz$ で測定した $^{63,65}Cu$ の磁場スペクトル。

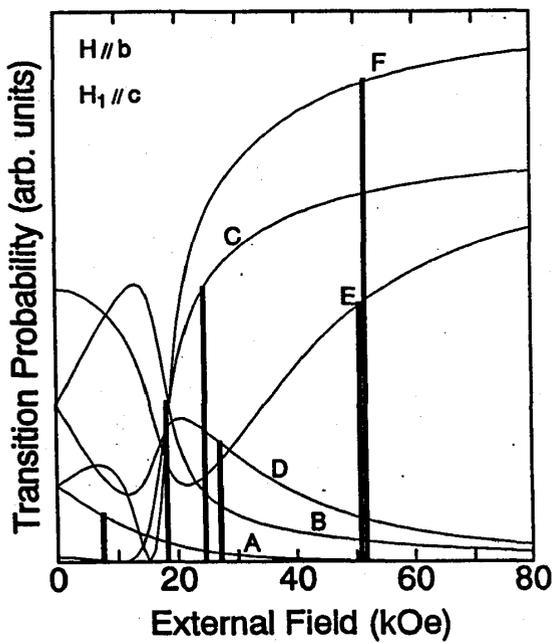


図4.4: $H \parallel b, H_1 \parallel c$ に対して計算した遷移確率。

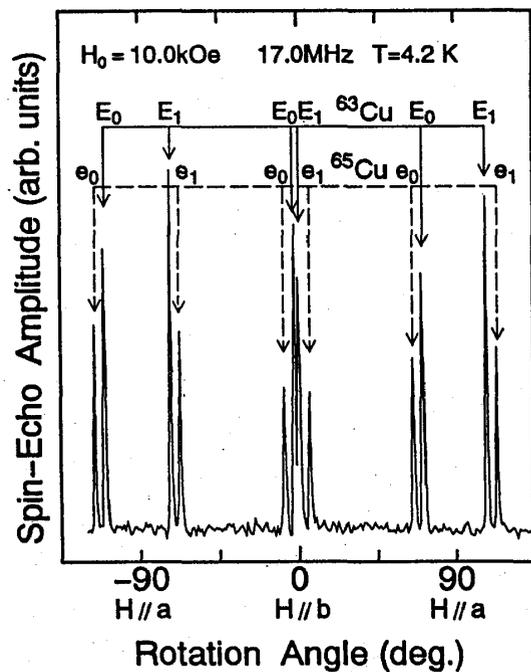


図4.5: $^{63,65}Cu$ の NMR 強度の角度依存性。指標の添え字はサイトの違いを表す。

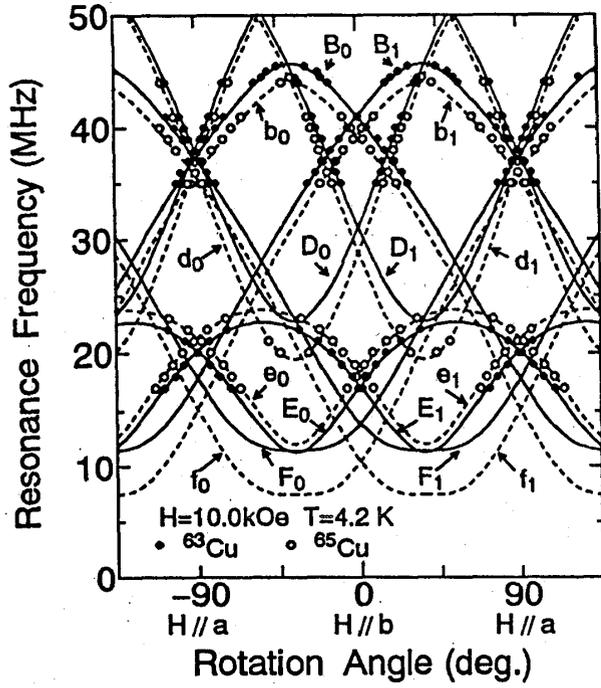


図4.6(a):10.0kOe の外部磁場を結晶の *ab* 面内で回転させ測定した Cu 核の共鳴周波数の角度依存性。曲線は表 4.3 のパラメーターを用いて計算した理論曲線である。理論曲線の位置から対称軸の方向を求めることができる。

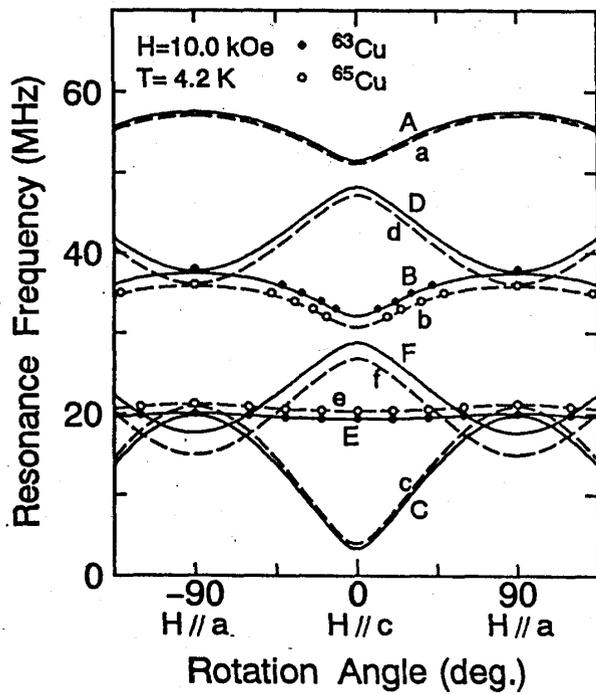


図4.6(b):10.0kOe の外部磁場を結晶の *ac* 面内で回転させ測定した Cu 核の共鳴周波数の角度依存性。曲線は表 4.3 のパラメーターを用いて計算した理論曲線である。理論曲線の位置から対称軸の方向を求めることができる。

4.2.2 ナイトシフト、及び超微細相互作用定数

前節で述べた共鳴周波数の角度依存性の測定は局所的な対称軸と結晶軸とのなす角度を端的に知ることができる測定である。しかし、角度依存性の測定に用いた磁場の大きさが 10.0 kOe と比較的小さいため、ナイトシフトの様に外部磁場の大きさに比例した形で測定されるパラメーターなどを正確に決定するにはこれでは誤差が大きくなり測定条件としては適していない。そこで今度は印加する外部磁場の方向を各結晶軸方向に固定し、磁場の大きさを変化させ、共鳴磁場の周波数依存性を測定した。

角度依存性の測定からも判るように、外部磁場を各結晶軸方向にかけると Cu 核の 2 つのサイト、Cu(1)、Cu(2) の対称軸の方向は外部磁場に対して等価になる。ここでもし外部磁場の方向が結晶軸から $\Delta\theta$ だけずれているとすると外部磁場と対称軸との角度は Cu(1) の場合 $\theta + \Delta\theta$ 、Cu(2) の場合 $\theta - \Delta\theta$ となり、 $2\Delta\theta$ 分だけ共鳴線は split する。その split の大きさを $H \parallel b$ 、 $\nu_0 = 52.0\text{MHz}$ 、 $T = 5\text{K}$ すなわち図 4.3 の条件にあるスペクトル E において評価してみると外部磁場の角度が 0.5° ずれると共鳴線の位置は約 800 Oe ほど split する計算になる。ここで測定された E の共鳴線の半値全幅は約 300 Oe であるので、この程度の角度のズレであれば十分に観測することができ、考えられる誤差の大きさからこの実験手段がナイトシフトなどの大きさを決定する手段として妥当なものであると言えるであろう。また角度依存性の実験結果 (図 4.6(a)) から判るようにこの split は b 軸近傍で最も顕著となっているため、ナイトシフトの温度変化の測定は外部磁場を b 軸方向にかけて行った。

では温度を 5K に固定し、外部磁場を a 軸、b 軸、c 軸の各方向にかけて測定した共鳴磁場の周波数依存性の測定結果をそれぞれ図 4.7(a)、(b)、(c) に示す。角度依存性の測定と同じく、これら 3 つの軸に磁場をかけて測定して得られた共鳴周波数は (2.28) 式のハミルトニアンに前節でも用いた各パラメーターを代入して計算することによって全て再現することができた。以下の表に各パラメーターを示す。この計算による外部磁場と共鳴周波数の関係は図中に曲線にて示してある。計算値が実験値を良く説明していることが判ると思う。

また各方向の実験値、もしくは計算値には磁場がゼロの状態において共鳴周波数が有限の値に収束しているものがあるのが判る。図 2.2 のように表される Cu 核のエネルギー準位を考えればこれは直ちに理解することができ、この値はそのまま NQR の共鳴周波数を表わすことになる。NQR の起源が電氣的なものであることを受けて各軸方向による計算値は等しい値になっており、 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu に対する NQR の共鳴周波数は

$$\nu_{\text{NQR,cal}}^{63} = 34.09\text{MHz}$$

$$\nu_{\text{NQR,cal}}^{65} = 31.54\text{MHz}$$

と計算することができた。図 4.8 に 4.2 K での単結晶試料の NQR スペクトルを示す。この実験にて得られた NQR の共鳴周波数は

$$\nu_{\text{NQR,exp}}^{63} = 34.24\text{MHz}$$

$$\nu_{\text{NQR,exp}}^{65} = 31.68\text{MHz}$$

となり、上記の計算値と実験値はほぼ一致する結果となった。

$K_x(\%)$	$K_y(\%)$	$K_z(\%)$	η	$^{63}\nu_Q(\text{MHz})$	$^{65}\nu_Q(\text{MHz})$
0.35	0.32	1.64	0.16	33.95	31.41

表 4.3: $T = 5\text{K}$ における Cu 核の微視的なパラメーター。

次に結晶軸方向に外部磁場をかけ測定した NMR スペクトルの温度依存性について述べる。52.0 MHz の周波数で外部磁場を a 、 b 、 c 軸方向にかけて測定した共鳴線が観測される磁場 (共鳴磁場) の温度依存性の結果を図 4.9(a),(b),(c) に示す。

これら各軸方向のデータとも T_{SP} 以下の SP 相において共鳴磁場は温度に対して指数関数的に変化をしており、U 相においてはほとんど変化をしなくなっている。また c 軸方向の温度変化は他の 2 つの軸方向の変化に比べて比較的小さい。これは c 軸の方向が z 軸からちょうど 90° だけ傾いた方向になっているためナイトシフトの最大成分 K_z の影響をまったく受けていないためである。

このようにして測定した共鳴磁場をこれまでの議論と同様に (2.28) 式に代入することでナイトシフトを求めることができた。これらの結果を図 4.10(a), (b), (c) に示す。ただし粉末試料による実験から ν_Q^{63} 、 ν_Q^{65} 、 η は T_{SP} 前後で温度変化をしないことが分かっているため、これらの値には $T = 4.2\text{K}$ で決定したものを定数として用いた。

全ての方向成分とも SP 相においては熱励起的な温度変化を示しており、 $T \rightarrow 0$ の極限においてある有限の値へと収束している。4.1 節でも説明した通り Cu^{2+} の電子スピンの基底状態は T_{SP} 以下の領域において非磁性な singlet の状態にあるから $T \rightarrow 0$ の極限においてスピン帯磁率は零になる。これをうけてナイトシフトのスピン成分 K^{spin} も絶対零度においては値を持たない。従って、 $T = 0$ のナイトシフトの値は軌道成分 K^{orb} を与える。そこで低温部のデータを外挿してナイトシフトの軌道成分を次のように決定することができた。

$$K_x^{\text{orb}} = 0.39 \pm 0.02\% \quad (4.7)$$

$$K_y^{\text{orb}} = 0.34 \pm 0.02\% \quad (4.8)$$

$$K_z^{\text{orb}} = 2.09 \pm 0.05\% \quad (4.9)$$

これらの値を見ると、 K^{orb} の x, y 成分は差がある。さらに測定した全温度領域においてナイトシフトの x, y 成分は差があり、一軸対称性を持っていることが分かる。

次にナイトシフトとスピン帯磁率との関係について述べる。図 4.11(a), (b), (c) にナイトシフト K_μ を 4.1 節で求めたスピン帯磁率 χ_μ に対して温度を内部パラメーターにした $K - \chi$ プロットの結果を示す。 K_μ と χ_μ はほぼ比例関係にあり、図の直線の勾配から A_μ^{spin} を

$$A_x^{\text{spin}} = -23.6 \pm 0.5\text{kOe}/\mu_B \quad (4.10)$$

$$A_y^{\text{spin}} = -25.1 \pm 0.5\text{kOe}/\mu_B \quad (4.11)$$

$$A_z^{\text{spin}} = -208.6 \pm 10.9\text{kOe}/\mu_B \quad (4.12)$$

と決定することができた。ここにおいても xy 成分には大きさに違いが見ることができ、 Cu^{2+} の $3d$ 電子の x, y 成分には歪みが生じていることが判る。

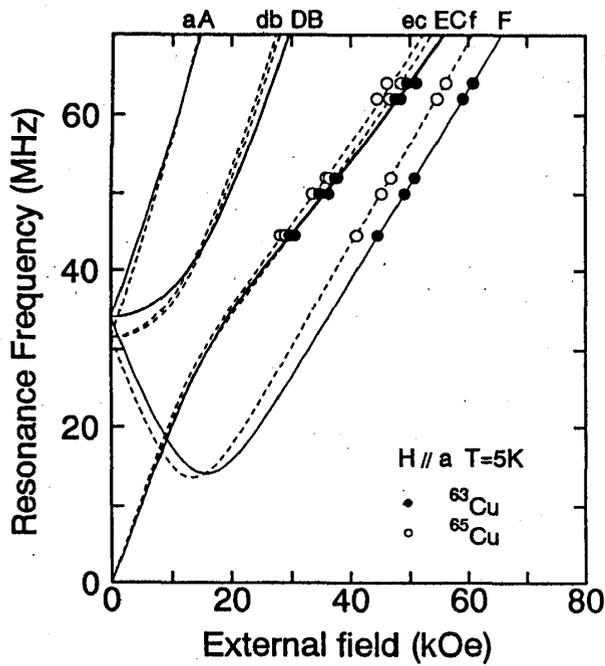


図4.7(a): $H \parallel a, T = 5K$ での共鳴周波数の磁場依存性。曲線は表4.3のパラメーターを用いて計算した理論曲線である。

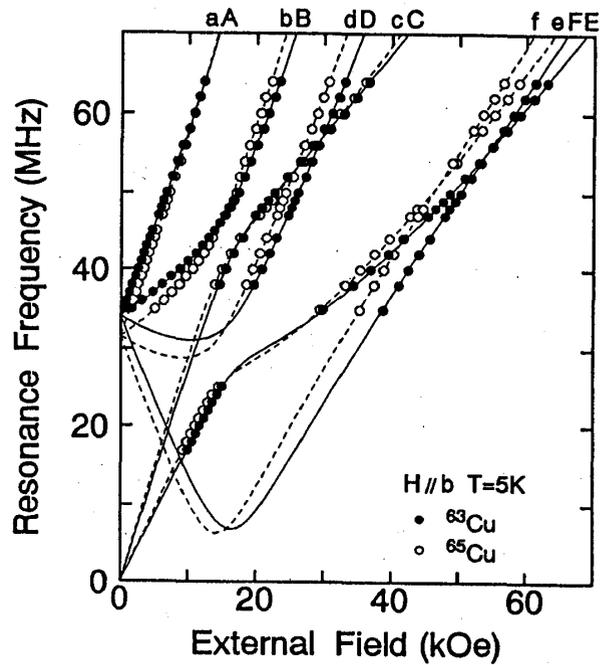


図4.7(b): $H \parallel b, T = 5K$ での共鳴周波数の磁場依存性。曲線は表4.3のパラメーターを用いて計算した理論曲線である。

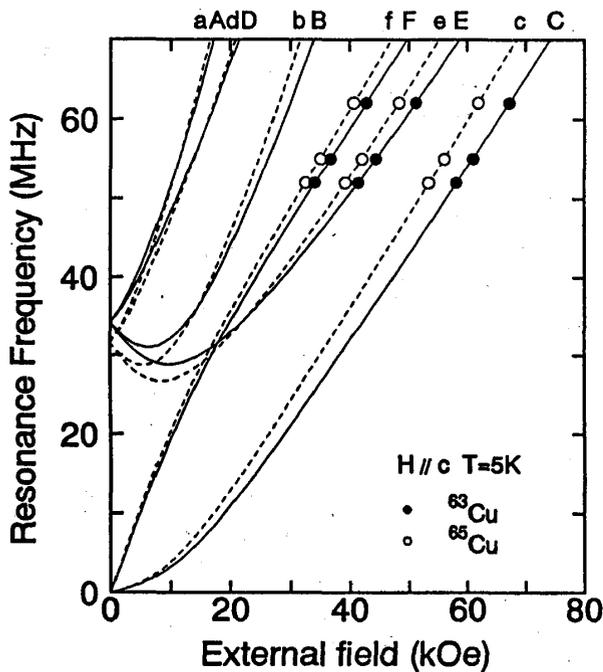


図4.7(c): $H \parallel c, T = 5K$ での共鳴周波数の磁場依存性。曲線は表4.3のパラメーターを用いて計算した理論曲線である。

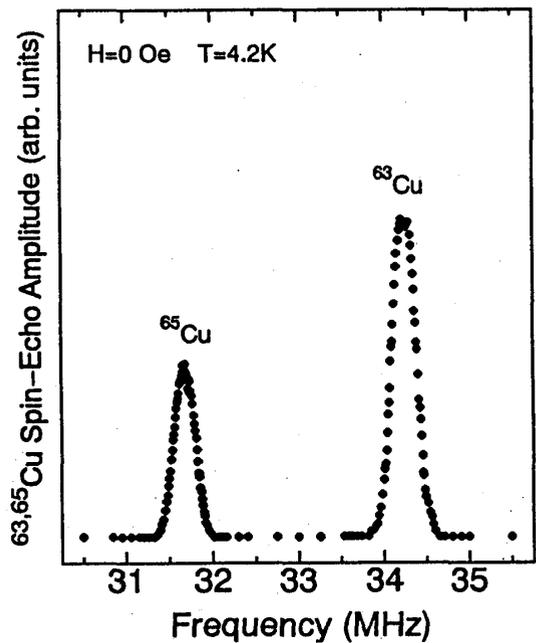


図4.8: Cu核の NQR スペクトル。

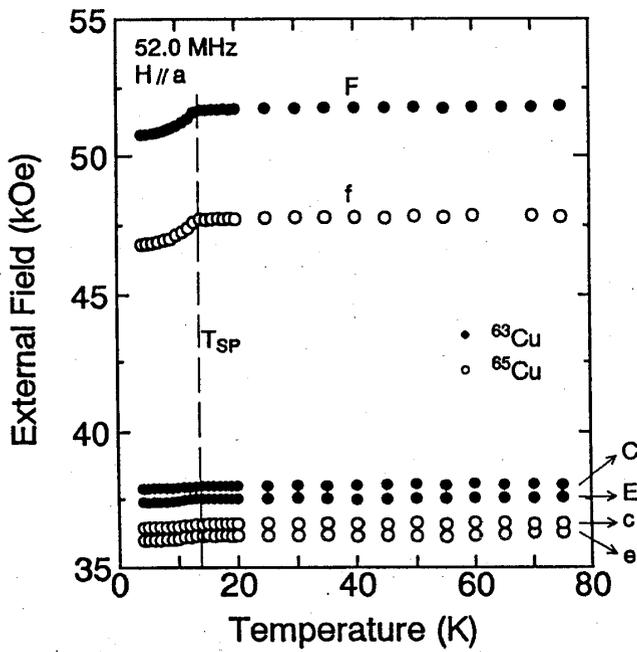


図4.9(a):52.0MHz, $H \parallel a$ での共鳴磁場の温度依存性。 T_{SP} の前後で振る舞いは大きく変化する。

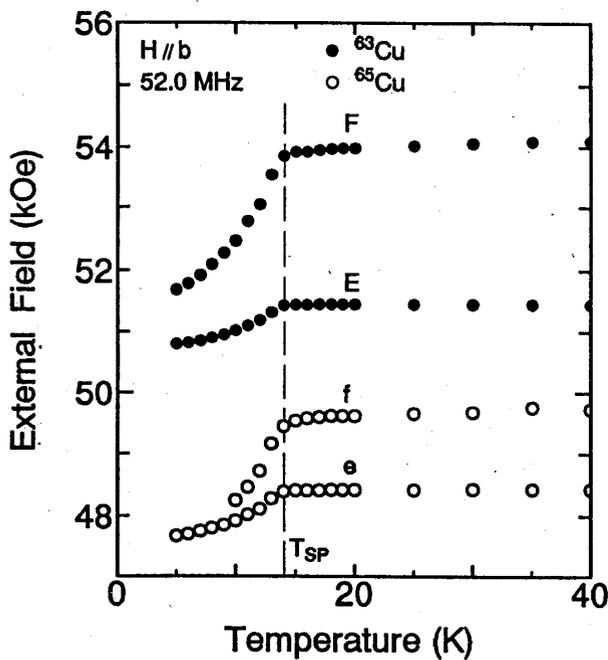


図4.9(b):52.0MHz, $H \parallel b$ での共鳴磁場の温度依存性。 T_{SP} の前後で振る舞いは大きく変化する。

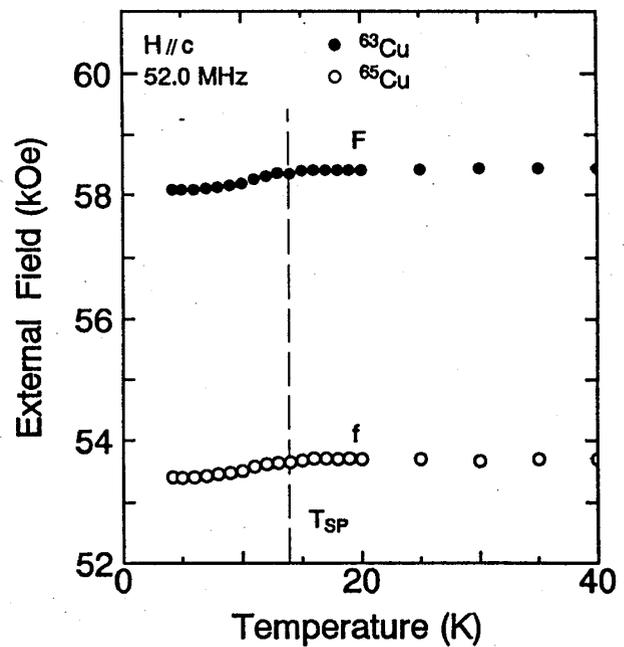


図4.9(c):52.0MHz, $H \parallel c$ での共鳴磁場の温度依存性。 c 軸が対称軸の z 軸と垂直な方向にあるため、 a 軸 b 軸のデータに比べ温度変化の大きさは小さい。

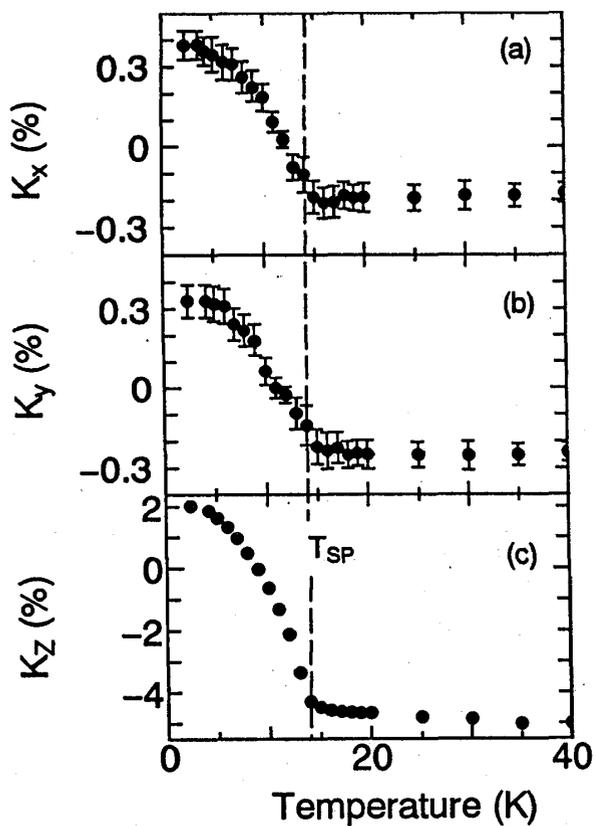


図4.10: ナイトシフトの温度依存性。x成分とy成分には異方性が見られる。

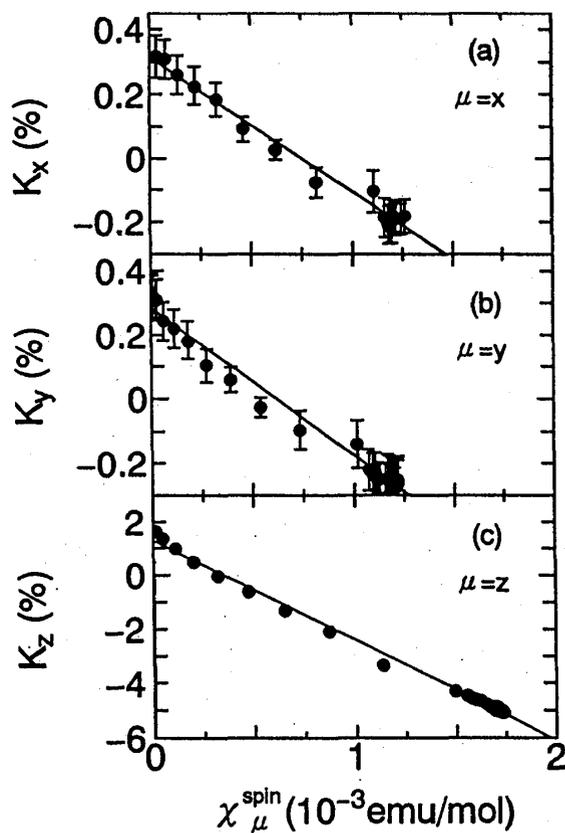


図4.11: $K_{\mu} - \chi_{\mu}^{spin}$ プロット。図中に直線で示した傾きから超微細相互作用定数のスピン成分 A_{μ}^{spin} が計算でき、その結果x成分とy成分との間には異方性が現れた。

4.2.3 Cu²⁺の電子状態

これまで見てきたようにスピン帯磁率、ナイトシフト、超微細相互作用定数のそれぞれからは x, y 成分に異方性を検出することができた。これは Cu²⁺の 3d 電子の受ける結晶場の対称性が tetragonal からさらに低対称な、 xy 成分に異方性のあるものに落ち込んでいることを表した結果であるが、これらの実験結果からは具体的な結晶場のパラメーターを決定することはできない。そこで今回は Cu²⁺の結晶場を x, y 成分に異方性のある rhombic に仮定し、Hanzawa らの表式 [21] に従い CuGeO₃の 3d 電子の状態の解析を行うこととした。

ではまずはじめに tetragonal, rhombic の対称性の結晶場中にある Cu²⁺の 3d 電子のエネルギー準位について簡単に説明する。結晶場の対称性が tetragonal である場合、 Γ_3 に属する $|x^2 - y^2\rangle$ と $|3z^2 - r^2\rangle$ とは互いに直交しているためそれぞれどうしが混ざりあうことはなく、系の基底状態は $|x^2 - y^2\rangle$ のみによって表されている。また結晶場の x, y 成分に異方性がないので Γ_5 に属する励起状態の $|yz\rangle, |zx\rangle$ は縮退しており、当然基底状態からのエネルギーギャップの大きさは互いに等しくなっている。しかし、対称性が rhombic の場合になるとこれらの関係はもっと複雑になる。結晶場がより低い対称性となることを受けてうけて $|x^2 - y^2\rangle$ と $|3z^2 - r^2\rangle$ との直交性は崩れ互いの状態は混ざりあい、基底状態は

$$|0\rangle = \alpha|x^2 - y^2\rangle + \beta|3z^2 - r^2\rangle \quad (\alpha^2 + \beta^2 = 1) \quad (4.13)$$

とそれらの一次結合で表されるようになる。また x, y 成分に異方性が現れることから $|yz\rangle, |zx\rangle$ の縮退は解け、基底状態からのギャップの大きさは違ったものになる。図 4.12 にこの様子について模式的に示す。

CuGeO₃では、X 線回折の実験から報告されているように Cu²⁺を取りまく配位子の立方対称の位置からのズレが小さいことから結晶場の対称性が tetragonal から低下する度合いは小さいと考えられ、対称性の大半は tetragonal によって決定されており、(4.13) 式によって表される基底状態はその大体を $|x^2 - y^2\rangle$ によって占められていると予想することができる。

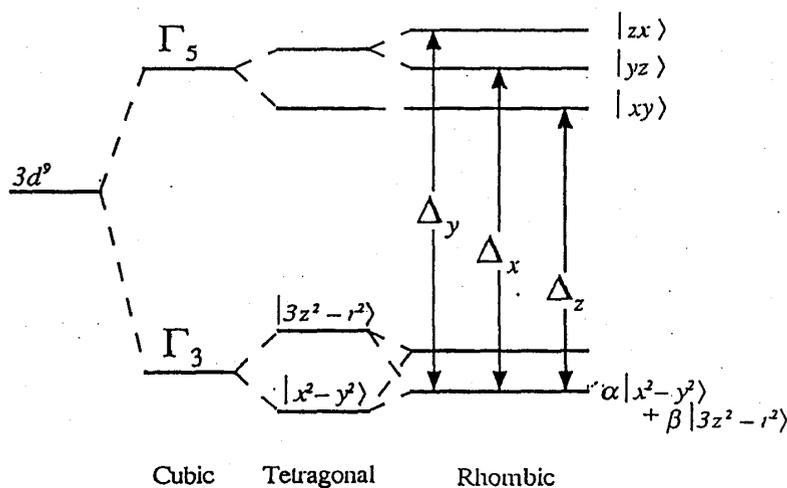


図 4.12: cubic, tetragonal, rhombic 結晶中の Cu²⁺(3d⁹) のエネルギー準位。rhombic field においては基底状態の波動関数は $|x^2 - y^2\rangle$ と $|3z^2 - r^2\rangle$ との一次結合で表され、励起状態の縮退は解ける。

次に解析に用いたナイトシフトと帯磁率の関係について説明する。

第 2 章にて見た通りナイトシフトと帯磁率はそれぞれいくつかの成分から構成されており、それらの成分は各成分ごとに比例関係が成り立っている。まず軌道成分については以下の関係式で

表される。

$$K_{\mu}^{\text{orb}} = A_{\mu}^{\text{orb}} \chi_{\mu}^{\text{orb}} \quad (4.14)$$

$$A_{\mu}^{\text{orb}} = 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle_{3d} \quad (4.15)$$

ここで χ_{μ}^{orb} は Van Vleck の軌道帯磁率、 $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ は 3d 電子軌道半径の -3 乗の平均値であり、 Cu^{2+} の場合 Hartree-Fock の計算値では 8.2687 a.u. となる。図 4.1 に示した帯磁率の温度依存性測定の結果には低温部に不純物による常磁性的な振る舞いが見られたため χ_{μ}^{orb} を決定することはできなかったが (4.14), (4.15) 式を用いればそれらを見積もることができる。また Van Vleck の軌道帯磁率は状態間のギャップ、波動関数の基底の係数を用いて

$$\chi^{\text{orb}} = (\chi_x^{\text{orb}}, \chi_y^{\text{orb}}, \chi_z^{\text{orb}}) = 2\mu_B^2 n_{3d} \Lambda \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \Lambda &= (\Lambda_x, \Lambda_y, \Lambda_z) \\ &= \left(\frac{1 + 2\beta^2 + 2\sqrt{3}\alpha\beta}{\Delta_x}, \frac{1 + 2\beta^2 - 2\sqrt{3}\alpha\beta}{\Delta_y}, \frac{4(1 - \beta^2)}{\Delta_z} \right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

と表すことができる。 n_{3d} は Cu^{2+} のホール数を表すが、 CuGeO_3 の場合はイオン結晶性が強いので隣接する O^{2-} との軌道の結合を無視し、 Cu^{2+} を孤立したイオンであると仮定し、

$$n_{3d} = 1 \quad (4.18)$$

とする。また $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z$ は図 4.12 に示してあるように基底状態からそれぞれの励起状態までのエネルギーギャップであり、 $\Delta_x = E_{yz} - E_0, \Delta_y = E_{zx} - E_0, \Delta_z = E_{xy} - E_0$ を表している。

スピン成分については同様に、

$$K^{\text{spin}} = (A_x^{\text{spin}} \chi_x^{\text{spin}}, A_y^{\text{spin}} \chi_y^{\text{spin}}, A_z^{\text{spin}} \chi_z^{\text{spin}}) \quad (4.19)$$

と表すことができる。この場合 χ_{μ}^{spin} は 3d-spin による帯磁率を表す。また第 2 章にて説明したように A_{μ}^{spin} はさらに $A_{\mu}^{\text{Fermi}}, A_{\mu}^{\text{dip}}, A_{\mu}^{\text{so}}$ に分解することができ、rhomblc の対称性のある結晶場中においては

$$A^{\text{spin}} = A^{\text{Fermi}} \mathbf{1} + A^{\text{dip}} + A^{\text{so}} \quad (4.20)$$

$$A^{\text{Fermi}} = -\kappa \langle r^{-3} \rangle_{3d} \quad (4.21)$$

$$A^{\text{dip}} = \left(\frac{2}{7} [1 - 2\beta^2 - 2\sqrt{3}\alpha\beta], \frac{2}{7} [1 - 2\beta^2 + 2\sqrt{3}\alpha\beta], -\frac{4}{7} [1 - 2\beta^2] \right) \langle r^{-3} \rangle_{3d} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} A^{\text{so}} &= \left(2[1 + 2\beta^2 + 2\sqrt{3}\alpha\beta]u - \frac{3}{7} \left[1 - 2\beta^2 - \frac{2}{\sqrt{3}}\alpha\beta \right] v + \frac{4}{7} \sqrt{3}\alpha\beta w, \right. \\ &\quad \left. -\frac{3}{7} \left[1 - 2\beta^2 + \frac{2}{\sqrt{3}}\alpha\beta \right] u + 2[1 + 2\beta^2 - 2\sqrt{3}\alpha\beta]v - \frac{4}{7} \sqrt{3}\alpha\beta w, \right. \\ &\quad \left. \frac{3}{7} \left[1 - 2\beta^2 + \frac{2}{\sqrt{3}}\alpha\beta \right] u + \frac{3}{7} \left[1 - 2\beta^2 - \frac{2}{\sqrt{3}}\alpha\beta \right] v + 8[1 - \beta^2]w \right) \langle r^{-3} \rangle_{3d} \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$u = -\frac{\lambda}{\Delta_x} \quad (4.24)$$

$$v = -\frac{\lambda}{\Delta_y} \quad (4.25)$$

$$w = -\frac{\lambda}{\Delta_z} \quad (4.26)$$

となる。ここで λ はスピン - 軌道結合定数、 κ はその起源がスピン偏極にあるため正の定数、 $\mathbf{1}$ は単位テンソルである。

また g -value については、

$$g_{\mu} = 2(1 - \lambda\Lambda_{\mu}) \quad (4.27)$$

と表すことができる。

ではまずはじめに各対称軸方向の g -value を求める。 g -value は Oseroff ら [41]、Ohta ら [39] によって報告されているように、uniform 相ではほとんど温度変化しない。NMR の角度依存性の実験より結晶軸と局所的対称軸とのなす角度は表 4.2 のように決定されているので Oseroff によって報告されている 20K での結晶軸方向の g -value

$$g_a = 2.162 \pm 0.002 \quad (4.28)$$

$$g_b = 2.266 \pm 0.002 \quad (4.29)$$

$$g_c = 2.070 \pm 0.002 \quad (4.30)$$

を変換式

$$g_i = \sqrt{g_z^2 \cos^2 \theta_{iz} + g_y^2 \sin^2 \theta_{iy}} \quad (i = a, b) \quad (4.31)$$

$$g_c = g_x \quad (4.32)$$

に代入するよって計算することができる。ここで θ_{ij} は結晶軸 i 軸と対称軸 j 軸とのなす角度である。よって各主軸方向の g -value は

$$g_x = 2.070 \pm 0.002 \quad (4.33)$$

$$g_y = 2.004 \pm 0.002 \quad (4.34)$$

$$g_z = 2.407 \pm 0.002 \quad (4.35)$$

と決定することができる。またこれから Cu²⁺ の異方性を見積もると

$$\frac{g_x}{g_y} \cong 1.03 \quad (4.36)$$

となり、(4.4) 式で見積もった帯磁率の異方性とほぼ同様な結果が得られた。

以上の解析から決定できている物理量は K^{orb} , A^{spin} , g の各方向成分の合計 9 つである。これらの値を (4.14) ~ (4.27) 式に代入し $\alpha, \beta, \Delta_x, \Delta_y, \Delta_z, \lambda, \langle r^{-3} \rangle, A^{\text{Fermi}}$ の値を決定することができる。ここでは、Newton 法の一つ [56] を用い、数値解析的に解を求めた。それらの結果を以下に示す表 4.3 にまとめる。なお表中には比較のため超伝導物質である YBa₂Cu₃O₇ の Cu(2) の電子状態を CuGeO₃ と同じく rhombic field 中にあるとして解析されている結果 [21] を載せてある。

	CuGeO ₃	YBa ₂ Cu ₃ O ₇		CuGeO ₃	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
α	0.999	0.999	A^{Fermi}	-140.2	80.4
β	0.019	0.026	A_x^{dip}	96.8	134.1
Δ_x	2.14	2.51	A_y^{dip}	98.1	161.2
Δ_y	2.31	2.34	A_z^{dip}	-196.9	-295.3
Δ_z	1.80	1.83	A_x^{so}	19.8	32.3
λ	-0.077	-0.088	A_y^{so}	17.3	26.7
$\langle r^{-3} \rangle$	5.45	—	A_z^{so}	126.5	214.9
χ_x^{orb}	28.8	0.14	g_x	2.070	2.077
χ_y^{orb}	25.1	0.12	g_y	2.004	2.068
χ_z^{orb}	154.4	0.69	g_z	2.407	2.384

表4.4:結晶場の対称性を rhombic として解析した CuGeO₃, および YBa₂Cu₃O₇中の Cu 核の微視的パラメーター。 Δ_μ, λ の単位は eV, $\langle r^{-3} \rangle$ の単位は a.u., χ_μ^{orb} の単位は 10^{-4} emu/mol, $A^{\text{Fermi}}, A_\mu^{\text{dip}}, A_\mu^{\text{so}}$ の単位は kOe/ μ_B 。YBa₂Cu₃O₇の値については文献[21]より引用。

この節の始めにて予想した通り Γ_3 に対する rhombic としての結晶場の影響は小さく 3d 電子の基底状態はそのほとんどを $|x^2 - y^2\rangle$ によって占められ基底状態の係数は、 $\alpha = 99.9 \times 10^{-2}, \beta = 0.185 \times 10^{-2}$ となり $|3z^2 - r^2\rangle$ が混成される比率は非常に小さいことが明らかになった。しかしこれに比べて Γ_5 に対する結晶場の影響は大きく、tetragonal field において縮退していた $|yz\rangle, |yz\rangle$ の状態ははっきりと分裂し、それらの状態の基底状態からのエネルギーギャップの比率は

$$\frac{\Delta_x}{\Delta_y} = \frac{2.14}{2.31} \cong 0.93 \quad (4.37)$$

となった。またこれら状態間のエネルギーギャップについては Terasaki らによる軟 X 線吸収による実験報告 [22] がなされており、それによれば 2.4 ~ 2.8eV の間に基底状態から $|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle$ への遷移が見られるとされている。このことから今回の解析にて求めることができた各状態間のエネルギーギャップ $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z$ が妥当な大きさを与えていることがわかる。

また超微細相互作用定数について YBa₂Cu₃O₇と比較してみると、 A^{Fermi} の符号が違う点が著しい特徴である。表中に示した YBa₂Cu₃O₇の Cu(2) は Cu-O₂ 面内に属し、Cu-O-Cu の結合角度は約 180° である。基底状態の $|x^2 - y^2\rangle$ 軌道 (この Cu のサイトを A-site とする) は酸素の 2p_σ 軌道と混成する。この 2p 軌道は隣の Cu サイト (これを B-site とする) の 4s 軌道とも混成するので、A-site の 3d 電子が B-site の 4s 軌道へとうつる supertransferred hyperfine interaction が発生する。そしてこの 4s 軌道に入った上向きスピンの核と Fermi 接触相互作用し、正の内部磁場をつくり、これが 3d 電子による core 偏極による負の内部磁場より大きいため A^{Fermi} の符号は正になる。

これに対して CuGeO₃の Cu-O-Cu の結合角度は約 90° であるため supertransferred hyperfine interaction は発生しづらく、Fermi 接触相互作用の原因は主に、3d 電子によって起こされる core 偏極となるので A^{Fermi} は負となっていると考えられる。

4.3 核スピン-格子緩和時間 T_2

ここでは ⁶³Cu 核に対して行った核スピン-スピン緩和過程の実験結果について述べたのち、1DHF モデルとの比較を行う。核緩和曲線はスピン・エコー法を用い、図 4.8 で示した ⁶³Cu の NQR (約 0.3MHz の幅を持つ) に対して測定した。一般に、横緩和過程を測定する場合、以下の式で表される振動磁場の大きさ H_1 を線幅に対し十分に大きくしないと正しい緩和過程が得られない。

$$H_1 = \frac{\pi}{\gamma_n t_w} \quad (4.38)$$

ここで、 t_w は π パルスの幅を表す。実際の測定では、パルス幅が 1.5 μ sec 程度であり H_1 は約 0.3 MHz になり、ほぼ条件を満たしており、正しい結果が得られていると考えられる。

また、(2.32) 式中の緩和率の異方性 r は、超微細相互作用定数の比 $(A_{\perp}/A_{\parallel})^2$ から評価することができ、 $r = 3.3$ となる。よって T_1 過程による緩和率は $1/T_{2R} = 5.3/T_1$ となるが、報告されている $1/T_1$ の値 [4] を使うと核スピン-スピン緩和過程にはほとんど寄与しないのでここでは無視した。したがって、緩和曲線は $\exp\{-(2\tau/T_{2G})^2\}$ になるはずである。

4.13 (a),(b) に緩和曲線を示す。図 4.13 (a) で見られるように、11K 以下の温度では緩和曲線はガウシアンからずれているのが判る。このずれは低次元系であらわれる modulation 効果による振る舞いと考えられるので、11K 以下の低温では $\exp\{(2\tau/T_{2G})^2\}$ で記述できる時間領域のみを用いて解析を行った。

このようにして得られた T_{2G} には、(2.33) 式で表したように核スピン双極子相互作用による $T_{2G,dip}$ と、核スピン間の indirect な相互作用による $T_{2G,ind}$ からの寄与がある。このうち、 $T_{2G,dip}$ は Abragam [50] の表式に従い、同種スピンからの寄与は、

$$\left(\frac{1}{T_{2G,dip}}\right)^2 = \sum_j \frac{A_{ij}^2}{4} \quad (4.39)$$

$$A_{ij} = \frac{\hbar^2 \gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} I_i^z I_j^z (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \quad (4.40)$$

で表すことができる。 i は着目する原子核、 j は相互作用を及ぼす原子核を表し、 j に対する和は試料全体に対して行う。また r_{ij}^3 はそれら原子核間の距離、 θ_{ij} は i 番目の核スピンの対称軸の方向と、 i 番目の核スピンから見た j 番目の核スピンの方向とのなす角度である。CuGeO₃において結晶内の全原子核が全て同一サイトの同種のスピン (⁶³Cu) であるとして計算すると、

$$\frac{1}{T_{2G,dip}} = 1.32 \times 10^3 \text{sec}^{-1} \quad (4.41)$$

となり非常に小さく、今回測定した核スピン-スピン緩和率はそのほとんどが核スピン間の間接相互作用によって決められていることが判る。よって以後 $T_{2G,ind}$ を単に T_{2G} と記す。

図 4.14 に $1/T_{2G}$ の温度依存性の結果を示す。 T_{sp} 以下の dimerize 相においては電子スピンの励起スペクトルに有限なギャップが存在することを受けて緩和率も温度を下げると減少する振る舞いを示している。しかし、この dimerize 相における核スピン-スピン緩和過程については理論的な研究の報告が未だなされておらず、今後の理論的研究の発展が期待される。

では T_{SP} 以上の uniform 相での $1/T_{2G}$ の温度依存性について、第 2 章で紹介した Sachdev [2] 及び、Sandvik [3] による 1DHAF モデルに対する理論計算との比較をしてみたいと思う。同時に、 $1/T_1$ の結果も併せて考察する (図 4.15 参照)。

まず、 $1/T_{2G}$ と $1/T_1$ との比について考える。Sachdev が示したように、 $1/T_{2G}$ と $1/T_1$ の比を取ると $T \ll J$ では (2.40) 式のようなになる。一次元系の場合、一般に超微細相互作用定数 $A_\alpha(q)$ (ただし $\alpha = x, y, z$) は

$$A_\alpha(q) = A_\alpha^{(0)} + 2A_\alpha^{(1)} \cos q \quad (4.42)$$

と表せる。ここで、 $A_\alpha^{(0)}$ はイオン内電子による寄与であり、 $A_\alpha^{(1)}$ は supertransferred hyperfine interaction による寄与である。前節での議論のように、 CuGeO_3 の A^{Fermi} が銅酸化物としては妥当な大きさであること、 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ の結合角度がほぼ 90° であることから、 Cu サイトに supertransferred hyperfine interaction はほとんど発生していないと考えられる。したがって、 $A_\alpha^{(1)} \cong 0$ と仮定して $A_\parallel = A_z^{\text{spin}} = -208.6 \text{ kOe}/\mu_B$ 、 $A_\perp = (A_x^{\text{spin}} + A_y^{\text{spin}})/2 = -24.35 \text{ kOe}/\mu_B$ とし、 $J = 150 \text{ K}$ を用いると $T_{2G}(T^{-1/2}T_1^{-1})$ は $1.6 \times 10^{-3} (\text{K}^{-1})$ となり実験値 $1.7 \times 10^{-3} (\text{K}^{-1})$ とほぼ同じ程度の値を示す。

次に、Sandvik [3] によって計算された有限温度の結果と比べてみる。図 4.16(a) に T/J に対してプロットした $T_{2G}(T^{1/2}T_1)^{-1}$ を示す。曲線で結んだ各点が Sandvik [3] による計算結果である。図中、 R は $A^{(1)}/A^{(0)}$ である。 CuGeO_3 の場合、 $R \cong 0$ であり、実験データと計算結果を比べてみると、有限温度においてもほぼあった振る舞いをしている。

では次に、 $1/T_{2G}$ 、 $1/T_1$ 個々の温度変化について見てみる。図 4.16(b) に $\ln(J/T)$ に対してプロットした $T(A_\parallel^2 T_{2G})^2$ 、図 4.16(c) に T/J に対してプロットした $(A_\perp^2 T_1)^{-1}$ の結果を示す。これらを Sandvik の計算結果と比較すると、 $1/T_{2G}$ 、 $1/T_1$ 共に T が J 近傍での振る舞いを $R > 0$ として説明できるように見える。しかし、本質的に $A^{(1)}$ は正の量であり、一方 $A^{(0)}$ は負の量であるので、 R は負にならなければならない。また、これは前節での $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ 間の結合角度からの考察とも矛盾している。

このように CuGeO_3 のスピン・ダイナミクスは一見、定性的には 1DHAF のモデルで説明ができるように見えるが、 $1/T_1$ 、 $1/T_{2G}$ 個々の振る舞いには矛盾する点があり、1DHAF モデルでは説明しきれない。1DHAF のモデルに鎖内の第二近接スピンとの相互作用、また鎖間の相互作用を考慮する必要があるように思える。

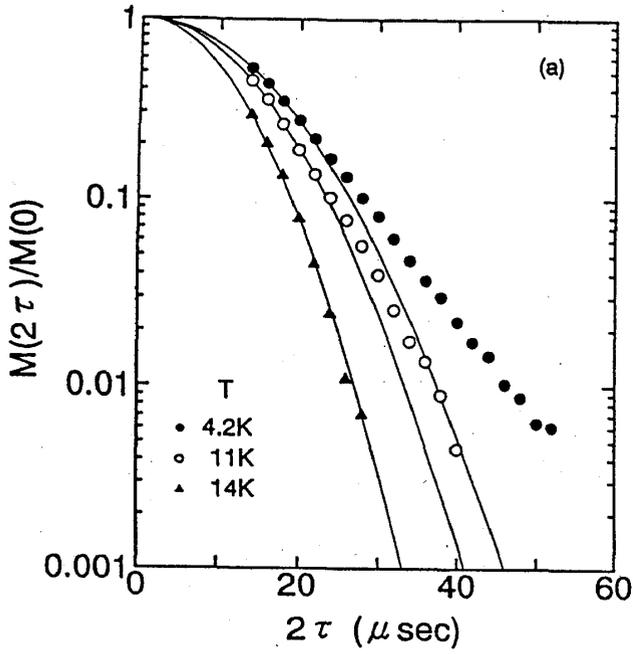


図4.13(a): スピンパイエルズ相における CuGeO₃ の緩和過程片対数プロット。図中の曲線はガウシアンラインを表す。

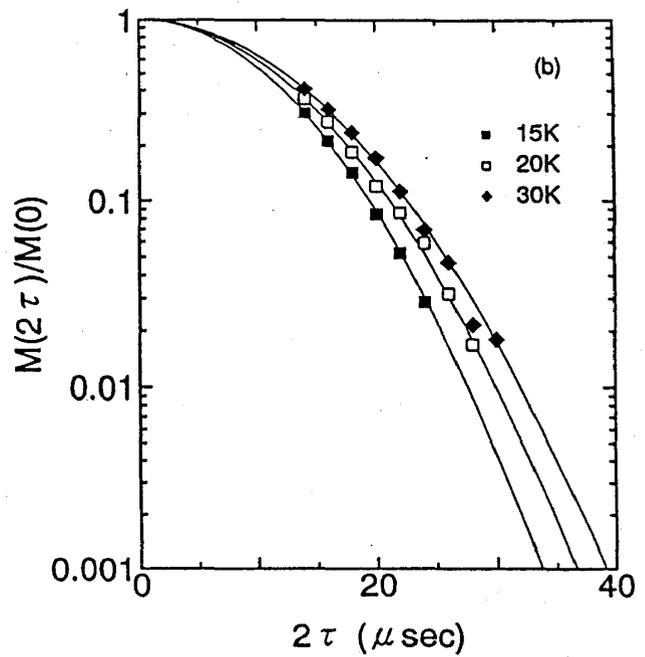


図4.13(b): uniform相における CuGeO₃ の緩和過程片対数プロット。図中の曲線はガウシアンラインを表す。

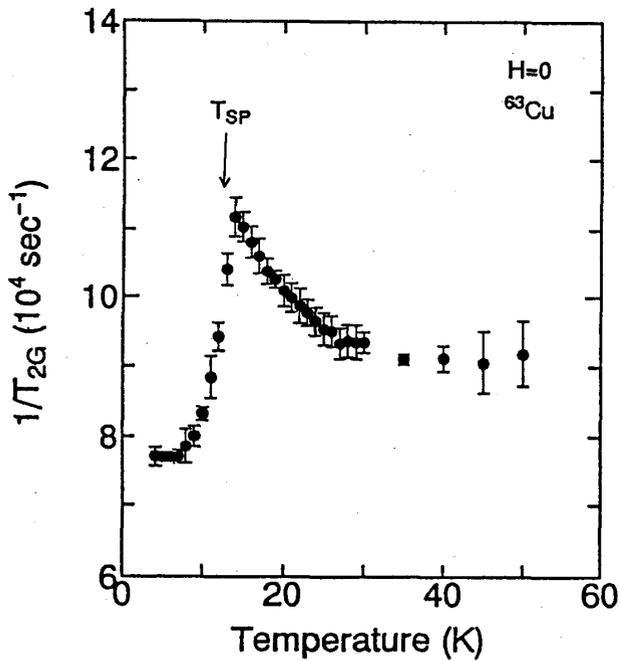


図4.14: ⁶³Cu の NQR に対して測定した核スピン-スピン緩和率 $1/T_{2G}$ の温度変化。

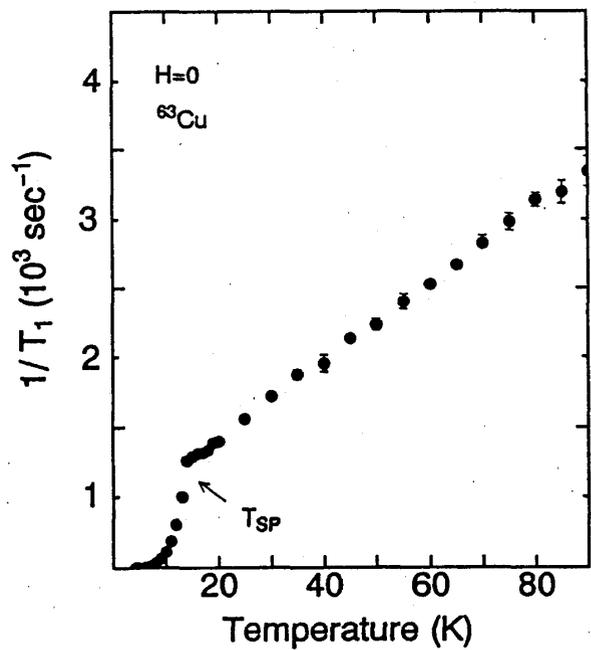


図4.15: ⁶³Cu の NQR に対して測定した核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度変化。

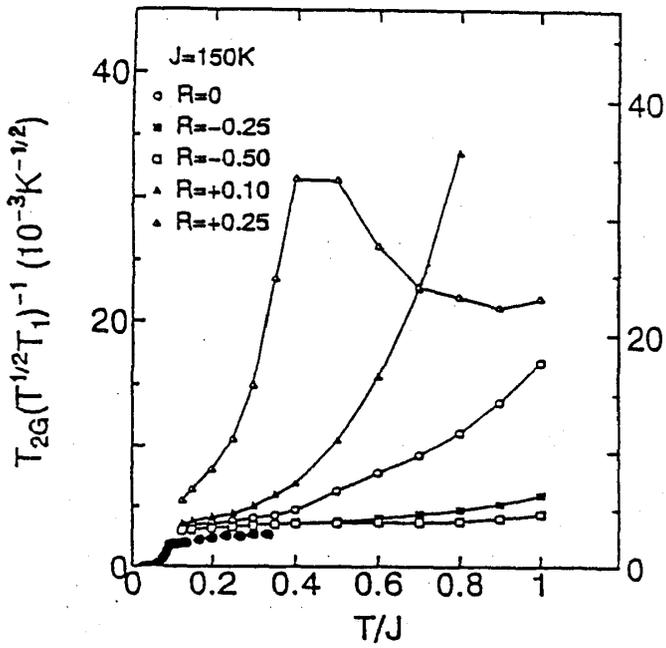


図4.16(a): T/J に対してプロットした $T_{2G}(T^{1/2}T_1)^{-1}$ 。
 図中の曲線は Sandvik による計算値 (文献[3]より)。
)。

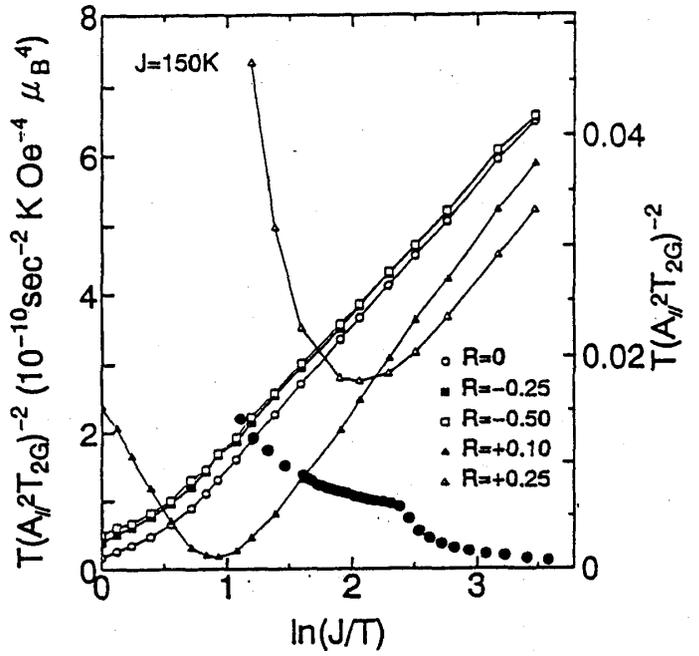


図4.16(b): $\ln(J/T)$ に対してプロットした $T(T_{2G})^{-2}$ 。
 図中の曲線は Sandvik による計算値 (文献[3]より)。
)。

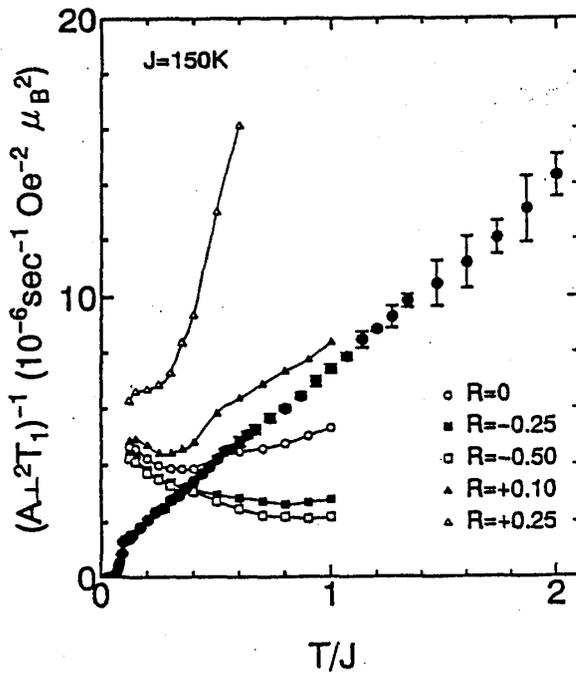


図4.16(c): T/J に対してプロットした $1/T_1$ 。図中の
 曲線は Sandvik による計算値 (文献[3]より)。

第 5 章

まとめ

本研究においては CuGeO₃中の Cu の持つ微視的な性質、特に電子状態の異方性、スピンドYNAMIXを研究するため、単結晶試料を用いた帯磁率、NMR 及び緩和過程の測定を行い、以下のような結論を得る事ができた。

Cu サイトの微視的な対称軸の方向を共鳴周波数の角度依存性、共鳴磁場の温度依存性を測定することから次のように決定することができた。これはスピンパイエルス転移前後によってほとんど変化されることはない。

	結晶軸との角度
<i>x</i> 軸	<i>c</i> 軸方向
<i>y</i> 軸	<i>ab</i> 面内、 <i>b</i> 軸から 63.8°
<i>z</i> 軸	<i>ab</i> 面内、 <i>b</i> 軸から 36.2°

また NMR 実験から主軸方向にたいして得られたナイトシフト、超微細相互作用定数を正確に評価する事ができ、Cu²⁺ の電子状態にはその *xy* 成分に異方性がある事が明らかとなった。本研究においてはこの異方性の持つ対称性を rhombic であると仮定して 3*d*⁹ の電子状態を解析をすすめ、その基底状態

$$|0\rangle = \alpha|x^2 - y^2\rangle + \beta|3z^2 - r^2\rangle \quad (\alpha^2 + \beta^2 = 1)$$

の各係数 α 、 β を

$$\alpha = 99.9 \times 10^{-2}$$

$$\beta = 0.185 \times 10^{-2}$$

と求める事ができた。このように基底状態に対する $|3z^2 - r^2\rangle$ の混成は小さい。この基底状態から励起状態である $|yz\rangle$ 、 $|zx\rangle$ 、 $|xy\rangle$ との間のギャップ Δ_x 、 Δ_y 、 Δ_z の大きさは

$$\Delta_x = 2.14\text{eV}$$

$$\Delta_y = 2.31\text{eV}$$

$$\Delta_z = 1.80\text{eV}$$

と得られた。

また、 T_1, T_{2G} の振る舞いについては、実験値が定性的には 1DHAF のモデルによって理解できるものの、定量的には $1/T_1$ 、 $1/T_{2G}$ の振る舞いに矛盾した点があり、 CuGeO_3 のスピン・ダイナミクスは単純な 1DHAF モデルでは説明しきれないことが分かった。さらに、鎖内の第二近接スピンとの相互作用、また鎖間の相互作用を考慮する必要があることを指摘した。

謝辞

私にとって修士課程で過ごした 2 年間、正確には学部 4 年生の春にこの研究室に入ってからの 3 年間はまさにあつと言う間の間の出来事でした。私は昔から機械をいじるのが好だったこともあって実験物理学の講座である本研究室に入った訳ですが、この研究室に入ってから実験装置を自由に動かせる事などに多くの興味を示してしまい、また日頃の不勉強のせいもあって、その上にある物理的な大きなテーマにあまり気づかないまま現在を迎えてしまったように思え今は後悔の念が耐えません。

そのような私ですがどうか修士課程にも進学することができ、物理学会での研究報告という貴重な経験までさせて頂きました。これも研究室に入った当時から伊藤正行先生に多岐に渡ってご指導していただいたお陰だと思えます。本研究に対する質問や実験での技術的な事、また研究に対するアプローチなど本当に色々な事を教えて頂きました。先生からご指導頂いた事ごとをこれからは少しでも役立てて行ければと思っております。心から感謝致します。本研究を行うにあたって良質な試料を提供して下さった東京大学物性研究所の上田寛先生、山内徹先生に感謝いたします。両先生のご協力お陰で大変有意義な研究を行うことができました。有り難う御座いました。また大変有意義な議論をさせて頂きました中山隆史先生、いつも深夜にまで渡って液体ヘリウムを精製し、提供して下さった亀山郁夫先生にも心から感謝致します。

また研究室の中に於いても本当に多くの方々にお世話になりました。名取郁臣さん、柴田忠裕さん、平島進史さんの先輩方には研究のことだけでなく色々なご相談にのって頂きました。M1 の田中宏尚君、4 年生の佐藤祐一君、斉藤英一郎君、研究生の森雅身君には本当に色々な面で、特に本論文の草稿中には本当に多くのことでバックアップして頂きました。また同年の渡辺利幸君には研究室に入った当時から研究の事やその他多くの事で相談に乗って頂き、学校や私生活のことなど本当に多くの場面で助けて頂きました。皆さんのお陰で本当に有意義で楽しい研究室生活をお暮らせて頂きました。心から感謝致します。

また他研究室の多くの方々にもお世話になりました。特に同年の須江信洋君、西沢秀樹君とは研究について議論をしたり、渡辺君を交えて時には雑談をしたりと本当に楽しい時間を過ごさせて頂きました。皆さん本当に有り難う御座いました。

参考文献

- [1] M.Hase, I.Terasaki and K.Uchinokura: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3651.
- [2] S.Sachidev: Phys. Rev. **B 50** (1994) 13006.
- [3] A.W.Sandvik: Phys. Rev. **B 52** (1995) R9831.
- [4] M.Itoh, S.Hirashima and K.Motoya Phys. Rev. **B 52** (1995) 3410.
- [5] H.Völlenklee, A.Wittmann and H.Nowotny: Monatsh. Chem. **98** (1967) 1352.

- [6] M.Nishi, O.Fujita and J.Akimitsu: Phys. Rev. **B 50** (1994) 6508.
- [7] H.Nojiri, Y.Shimamoto, N.Miura, M.Hase, K.Uchinokura, H.Kojima, I.Tanaka and Y.Shibuya: Physica **B 211** (1995) 184.
- [8] G.Castilla, S.Chakravarty and V.J.Emery: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 1823.
- [9] J.Riera and A.Dobry: Phys. Rev. **B 51** (1995) 16098.
- [10] O.Fujita, J.Akimitsu, M.Nishi and K.Kakurai: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 1677.
- [11] O.Kamimura, M.Terauchi, M.Tanaka, O.Fujita and J.Akimitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 2467.
- [12] J.P.Pouget, L.P.Regnault, M.Ain, B.Hennion, J.P.Renard, P.Veillet, G.Dhalenne and A.Revcolevschi: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 4037.
- [13] K.Hirota, D.E.Cox, J.E.Lorenzo, G.Shirane, J.M.Tranquada, M.Hase, K.Uchinokura, H.Kojima, I.Tanaka and Y.Shibuya: Phys. Rev. **B 50** (1994) 12606.
- [14] T.Tonegawa and I.Harada: Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 2153.
- [15] 長谷 正司, 内野倉 國光: 固体物理 Vol.28 (1993) 543.
- [16] 稲垣 睿, 福山 秀敏: 固体物理 Vol.20 (1985) 369.
- [17] 川上 則雄, 梁 成吉: 固体物理 Vol.28 (1993) 649.
- [18] 長谷 正司: 固体物理 Vol.30 (1995) 1021.
- [19] 安岡 弘志: 固体物理 Vol.30 (1995) 859.
- [20] K.Hirota, D.E.Cox, J.E.Lorenzo, G.Shirane, J.M.Tranquada, M.Hase, K.Uchinokura, H.Kojima, Y.Shibuya and I.Tanaka: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 736.
- [21] K.Hanzawa: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3302.
- [22] I.Terasaki, R.Itti, N.Koshizuka, M.Hase, I.Tsukada and K.Uchinokura: Phys.Rev. **B 52** (1995) 295.
- [23] M.Fujii, F. Wakai, H.Abe and A.Hirai: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 1109.
- [24] K.L.Dang, G.Dhalenne, J.P.Renard, A.Revcolevschi and P.Veillet: Solid State Commun. **91** (1994) 927.
- [25] D.A.Tennant, T.G.Perring, R.A.Cowley and S.E.Nagler: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 4003.
- [26] Z.V.Popović, S.D.Dević, V.N.Popov, G.Dhalenne and A.Revcolevschi: Phys. Rev.**B 52** (1995) 4185.
- [27] C.H.Pennington,D.J.Durand,C.P.Slichter,J.P.Rice,E.D.Bukowski and D.M.Ginsberg: Phys. Rev. **B 39** (1989) 2902.

- [28] T.Imai, P.Slichter, K.Yoshimura, M.Katoh and K.Kosuge: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1254.
- [29] R.Stern, M.Mali, J.Roos and D.Brinkmann: Phys. Rev. B **51** (1995) 15478
- [30] Y.Itoh, H.Yasuoka, Y.Fujiwara, Y.Ueda, T.Machi, I.Tomeno, K.Tai, N.Koshizuka and S.Tanaka: J.Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 1287.
- [31] M.Hase, I.Terasaki, K.Uchinokura, M.Tokunaga, N.Miura and H.Obara: Phys. Rev. B **48** (1993) 9616.
- [32] M.Hase, I.Terasaki, Y.Sasago, K.Uchinokura, and H.Obara: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 4059.
- [33] J.E.Lorenzo, K.Hirota, G.Shirane, J.M.Tranquada, M.Hase, K.Uchinokura, H.Kojima, I.Tanaka and Y.Shibuya: Phys. Rev. B **50** (1994) 1278.
- [34] M.Arai, M.Fujita, K.Ubukata, T.Bokuni, K.Tabata, H.Ohta, M.Motokawa, T.Otomo, K.Ohyama, M.Mino, J.Akimitsu and O.Fujita: J.Phys. Soc. **63** (1994) 1661.
- [35] S.Sugai: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3829.
- [36] H.Hori, M.Furusawa, T.Takeuchi, S.Sugai, K.Kindo and A.Yamagishi: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 18.
- [37] T.Hamamoto, N.Adachi, G.Kido, M.Hase, Y.Sasago, I.Terasaki and K.Uchinokura: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1218.
- [38] H.Kuroe, K.Kobayashi, T.Sekine, M.Hase, Y.Sasago, I.Terasaki and K.Uchinokura: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 365.
- [39] H.Ohta, S.Imagawa, H.Ushiroyama, M.Motokawa, O.Fujita and J.Akimitsu: J.phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 2870.
- [40] H.Ohta, S.Imagawa, Y.Yamamoto, M.Motokawa, O.Fujita and J.Akimitsu: preprint, presented at ICM'94 Warsaw, Poland, 1994.
- [41] S.Imagawa, H.Ohta, M.Motokawa, O.Fujita and J.Akimitsu: Phys. B **201** (1994) 178.
- [42] O.Oseroff, S-W.Cheong, A.Fondado, B.Aktas and Z.Fisk: J. Appl. Phys. **75** (1994) 6819.
- [43] J.Kikuchi, H.Yasuoka, M.Hase, Y.Sasago and K.Uchinokura: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 872.
- [44] E.Pytte: Phys. Rev. B **10** (1974) 4637.
- [45] J.C.Bonner, H.W.J.Blöte: Phys. REv. B **25** (1972) 6959.
- [46] M.C.Cross and D.S.Fisher: Phys. Rev. B **19** (1979) 402.
- [47] J.C.Bonner and M.E.Fisher: Phys. Rev. **135A** (1964) 640.
- [48] T.Shimizu: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 772.

- [49] T.Shimizu: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 779.
- [50] A.Abragam and K.Kambe: Phys. Rev. **91** (1953) 894
- [51] 金森 順次郎 "磁性" 培風館.
- [52] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人 "配位子場理論とその応用" 裳華房.
- [53] 益田 義賀 "核磁気共鳴の基礎" 丸善.
- [54] C.P.Slichter, 益田 義賀, 雑賀 重幌 "磁気共鳴の原理" 岩波書店.
- [55] A.Abragam, 富田 和久, 田中 基之 "核の磁性" 吉岡書店.
- [56] 北丸 竜三 "核磁気共鳴の基礎と原理" 共立出版.
- [57] N.ブラックマン "mathematica 実践的アプローチ" トップラン.
- [58] 平島 進史 千葉大学理学部物理学科 1995 年度修士論文.