

修士論文 (2005年度)

擬二次元 $S = 1/2$ 反強磁性体 Cs_2CuBr_4 の 磁化プラトー領域における核磁気共鳴

福井大学 工学研究科 物理工学専攻 物性・電磁物理講座

橋本 大喜

目 次

1 序論	275
1.1 背景と研究目的	275
1.2 磁氣的フラストレーション	275
1.3 整合構造と不整合構造	276
1.4 磁化プラトー	276
1.5 量子スピン系の三角格子反強磁性体	278
1.5.1 CsCuCl_3	278
1.5.2 Cs_2CuCl_4	278
2 擬二次元反強磁性体 Cs_2CuBr_4	280
2.1 結晶構造	280
2.2 磁氣的性質	281
2.3 磁気相図	284
3 NMR(核磁気共鳴法)の原理	285
3.1 スピン系のハミルトニアン及び磁気共鳴	285
3.2 オブザーバブルの運動方程式	288
3.3 磁化の運動	289
3.4 回転座標表示	291
3.5 振動磁場の影響	292
3.6 ブロッホの方程式	294
3.7 磁気共鳴のシフト	298
3.8 緩和時間の一般的表示	299
4 スピン波の理論	301
4.1 スピン波の古典的な取り扱い	301
4.2 スピン波の半量子的な取り扱い	302

4.3	Holstein-Primakoff の理論	304
4.4	反強磁性体におけるスピン波の理論	307
4.5	ラマン過程による緩和	311
5	実験方法及び実験装置	313
5.1	試料作成	313
5.2	NMR 測定方法	313
5.2.1	スピンエコー	313
5.2.2	スピン-格子緩和時間 T_1 (縦緩和時間)	314
5.3	NMR 測定装置	317
6	実験結果と考察	
	スピンエコースペクトル	318
6.1	スピンエコースペクトルの温度変化と磁場変化	318
6.2	不整合相のスピンエコースペクトル	318
6.3	磁化プラトー領域中のスピンエコースペクトル	320
6.4	不整合相 - 整合相間のスピンエコースペクトル	322
6.5	整合相, 不整合相の割合の変化	323
6.6	スピンエコースペクトルのヒステリシス	323
6.7	スピンエコースペクトルのシフト	326
6.7.1	シフトの温度依存性と臨界指数	326
6.7.2	シフトの磁場依存性	329
7	実験結果と考察	
	核磁気緩和率 T_1^{-1}	329
7.1	核磁化の回復	330
7.2	T_1^{-1} の温度依存性	330
7.2.1	磁場による T_1^{-1} の温度依存性の変化	333
7.2.2	スペクトルの位置の違いによる T_1^{-1} の変化	335
7.3	T_1^{-1} の磁場依存性	336
7.4	T_1^{-1} のヒステリシス	337
7.5	ヒステリシスの相違	337
7.6	プラトー領域中のスピン配列	338
8	まとめ	342
8.1	実験結果を含む磁気相図	342
8.2	結論	342
8.3	今後の課題	343

1 序論

1.1 背景と研究目的

本研究の対象物質である Cs_2CuBr_4 は、 $S = 1/2$ 擬二次元フラストレート系モデルとして提案されている Cs_2CuCl_4 と同構造を持つ物質である。 Cs_2CuCl_4 についてはすでに詳しく調べられているが、磁性イオン間の相互作用が弱く、さらに超低温域で実験を行う必要があった。そこで磁性イオン間の相互作用が強い試料を作成する目的で Cs_2CuBr_4 が作成された。結果的に Cs_2CuCl_4 では見られなかった磁化プラトーなどの特異な現象が見つかり、 Cs_2CuBr_4 が注目されることとなった。

磁性を担う Cu^{2+} イオンは、 bc 面内で歪んだ三角格子を形成し、 b 軸に平行な鎖内と鎖間の相互作用は共に反強磁性的である。このため三角格子上のスピンはフラストレーション効果が期待される。 Cs_2CuBr_4 は、転移温度 ($T_N = 1.4$ K) 以下で外部磁場を b , c 軸方向に印加した場合、磁化過程において飽和磁化の約 $1/3$ に磁化プラトーが見られた。これは $S = 1/2$ の三角格子反強磁性体において Cs_2CuBr_4 が初めての物質である。この磁化プラトーの要因は磁気異方性によるものではなく量子揺らぎによるものであると考えられている [2]。さらに中性子散乱の実験から、スピン構造は磁化プラトー領域では3倍周期となる整合構造であり、磁化プラトーの外ではヘリカルな不整合構造であることが明らかにされている [3]。

そこで、 Cs_2CuBr_4 の相転移及び、整合相におけるスピン構造、スピンの動的振舞いを詳しく調べる目的で ^{133}Cs 核の NMR 測定を東京大学物性研究所 (ISSP) で行った。主に秩序状態となる転移温度以下の領域で、プラトー領域付近の磁場範囲 (13.5 ~ 16 T) で不整合相と整合相の間の相転移について、及びプラトー領域周辺のスピン構造について測定を行った。

1.2 磁氣的フラストレーション

反強磁性体の場合のスピン配置について考える。反強磁性体とは隣合うスピンの互いに反平行になることによってエネルギーを下げ、より安定な状態になるような相互作用を持つ物質のことである。格子の基本が正方形となる図 1(a) のような場合では反強磁性相互作用を満たすスピン配置は決定するが、格子の基本が三角形となる図 1(b) のような場合では反強磁性相互作用を満たせない部分が存在してしまい、スピン配置を決定できない。この状態を磁氣的フラストレーションと呼ぶ。

一般にフラストレーションが存在するとスピン間に働く相互作用に比べ、非常に低温まで秩序化しないことが知られている。低温で秩序化し、このフラストレーションを解消する一例として、三角格子上の隣合うスピンの互いに 120° の角度を持てば全体のエネルギーが最も低い基底状態になることが知られている。理想は互いに 180° の角度を持つ状態であるが、構造上不可能であるので 120° の角度を持つことによって妥協したような状態で安定している。

フラストレーションが存在する三角格子反強磁性体の基底状態は実際の物質においてどのような状態になっているのか？という疑問を明らかにするため、現在盛んに研究が進められている分野のひとつである。

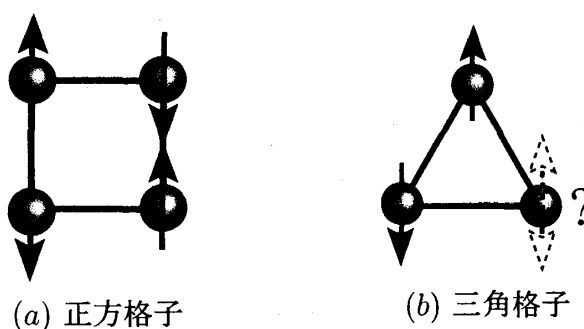


図 1: 反強磁性体におけるスピン配置 (a) 正方格子 (b) 三角格子

1.3 整合構造と不整合構造

高温の常磁性状態から転移温度以下の秩序状態になったときスピンは、整合構造になる場合と不整合構造になる場合がある。本研究の対象物質である Cs_2CuBr_4 は秩序状態で整合構造となるか、不整合構造となるかは磁場によって変化する。ゼロ磁場においては秩序ベクトルの大きさ q が $q = 0.575$ となる不整合構造であることが示唆され、磁化プラトー領域の磁場では $q = 0.662$ とおおよそ $2/3$ で一定となるため、整合構造であることが示唆されている [3]。秩序ベクトルの大きさ q とはスピンの回転周期を表すものであり、隣合うスピンの角度を 2π で割ったものである。整合 (Commensurate) 構造とは隣合うスピンの周期性が簡単な有理数で表せる構造であり、不整合 (Incommensurate) 構造とはその周期性が簡単な有理数では表せない構造である。図 2 に整合構造と不整合構造のスピン配置を示す。

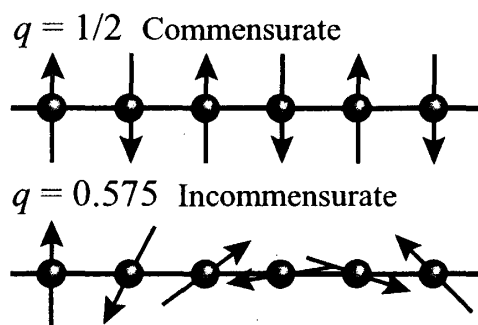


図 2: 整合構造及び不整合構造となるスピン配置

1.4 磁化プラトー

本研究の対象物質である Cs_2CuBr_4 の特徴として、第 1.3 節で述べた不整合構造であることと、磁化曲線に飽和磁化の $1/3$ で磁化プラトーが見られることが挙げられる。磁化プラトーはマクロな量に現れる量子効果として他の多くの物質から見つかっている。量子スピン鎖に磁場を掛けると、その方向の磁化が増加する。今までに良く知られていた例では、磁化は磁場の関数として滑らかに増加してある磁場で飽和する、つまりすべてのスピ

ンが磁場方向を向くことになる。しかし、低温での磁化曲線に平らな部分(プラトー)が出現する例が多く見出されている。東工大の押川らによって、一般に軸対称性のあるスピン鎖にはプラトーが出現する可能性があるが、それは特別な磁化でしか起こらず、プラトーにおける磁化は

$$n(S - m) = \text{integer}$$

という量子化条件を満たすことが示された。ただし、 n は基底状態の周期であり、 S はスピン量子数、 m はサイトあたりの磁化を表す[7]。 Cs_2CuBr_4 の磁性イオン Cu^{2+} は $S = 1/2$ で、磁化プラトー領域で基底状態は3倍周期であるので上式を満たす m は $1/6$ となる。磁化が飽和する時 $m = 1/2$ であるから、飽和磁化の $1/3$ で磁化プラトーが現れることになる。

容易軸型の異方性を持つ三角格子反強磁性体ではその容易軸方向に磁場をかけた場合、2つのスピンが磁場方向を向き、1つが逆方向を向く状態が安定に存在できるため、 $1/3$ 磁化プラトーが存在することは古典論でも説明ができる[8]。しかし、容易軸に垂直な方向に磁場をかけた場合は磁化プラトーは現れない。 Cs_2CuBr_4 の磁化過程は bc 面内で磁化プラトーを持つためこのモデルでは説明できない。次に古典的な異方性のないHeisenberg型三角格子反強磁性体では、up-up-down構造は熱揺らぎにより特定のある磁場でスピンの安定に存在でき、 $1/3$ 磁化プラトーは存在する。しかし、温度の低下に伴って熱揺らぎの効果は減少していき、up-up-down構造となる磁場範囲は小さくなって $T = 0 \text{ K}$ でなくなってしまう[9]。あとの第2.2項の図12で示す Cs_2CuBr_4 の磁化過程は T_N より十分低い $T = 0.4 \text{ K}$ で測定されたもので、この古典的なモデルでも説明できない。次に、スピン量子数 S が小さい場合には量子効果によって磁化過程に $1/3$ 磁化プラトーが現れることが示唆されている[10-12]。フラストレーションによって生じる基底状態でのスピンの縮退が磁場中では量子揺らぎによりとかれ、低磁場中では図3(a)、高磁場中では図3(c)のスピン構造が実現される。また有限の磁場範囲で図3(b)のup-up-down構造で安定するため、飽和磁化の $1/3$ で磁化プラトーの存在が示唆されている[11]。

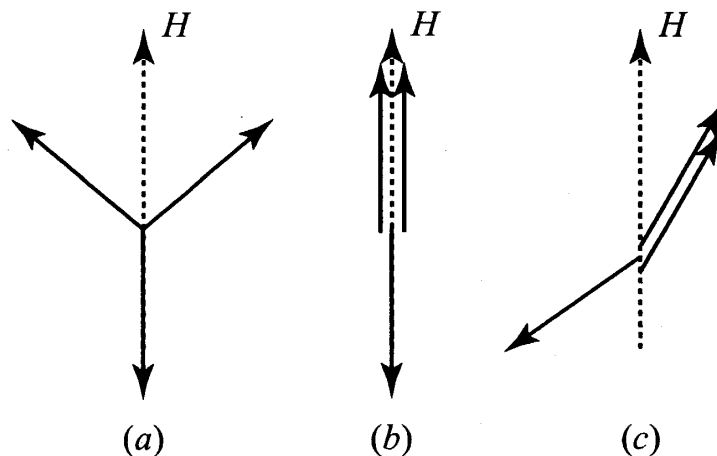


図 3: 三角格子反強磁性体の磁場中におけるスピン構造。点線は磁場方向を表す。(a): 低磁場, (b): 有限の磁場で安定可能, (c): 高磁場 [11]。

1.5 量子スピン系の三角格子反強磁性体

1.5.1 CsCuCl_3

古典論ではスピン系はベクトルスピンで取り扱い、転移温度以下の熱揺らぎが抑えられた状態では三角格子反強磁性体の磁化過程は、飽和磁化まで単調に増加すると考えられていた。しかし最近、 S が小さい場合においては量子効果によって磁化過程の途中で磁化が磁場に依存しなくなる磁化プラトーや、不連続な磁化の跳びなどの異常が現れることが理論的な研究から予測されている [13, 14]。このような異常が CsCuCl_3 において実際に発見されている。 CsCuCl_3 は c 軸方向に強磁性的に配列したスピンが c 面内では反強磁性的な三角格子を形成している。転移温度 $T_N = 10.5$ K で秩序化し、スピンはゼロ磁場において c 面内で 120° 構造をしている。磁場を $H \parallel c$ にかけた場合に現れる $H \sim 12$ T の磁化の跳びは、 c 面内に働く磁気異方性と量子揺らぎとにより、磁気異方性を得する umbrella 構造から量子揺らぎを得する coplanar 構造へ構造転移するためであると考えられている (図 4 を参照)。

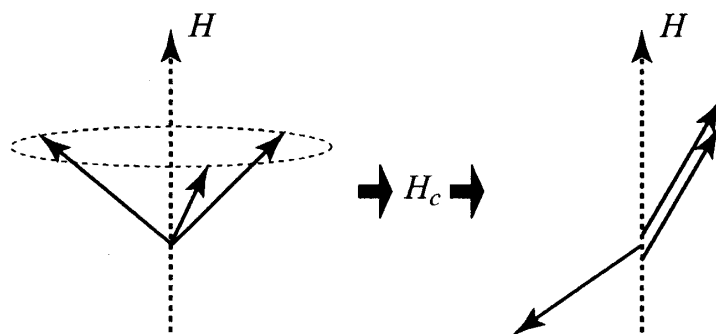


図 4: CsCuCl_3 の $H \parallel c$ におけるスピン構造

一方磁場を $H \perp c$ にかけた場合、磁化過程に $H \sim 11$ T 付近で磁化プラトーと思われるなだらかな部分が現れる。この現象は、 c 軸に対して垂直に働く Dzyaloshinskii-Moriya (D-M) 相互作用によるもので、ヘリカルな不整合構造から、フェリ磁性的な collinear 型の整合構造に転移し、さらに高磁場で coplanar 型の構造に転移するものと考えられている (図 5 を参照)。

CsCuCl_3 についての詳細は文献 [15–18] を参照されたい。

1.5.2 Cs_2CuCl_4

Cs_2CuBr_4 と同系構造であり、 Cs_2CuBr_4 の研究を始めるきっかけとなった物質として Cs_2CuCl_4 がある。 Cs_2CuCl_4 は磁性イオンである Cu^{2+} ($S = 1/2$) が、あとの第 2.2 節の図 8 に示すような b 軸に垂直な方向に歪んだ三角格子を bc 面内に形成し、三角格子面間の相互作用は磁気鎖内の相互作用 J_1 に比べて 2 桁以上小さく、二次元性が高いとされる。 Cs_2CuCl_4 も転移温度 $T_N = 0.62$ K で秩序化し、 b 軸方向に $Q = (0, 0.472, 0)$ の長周期のヘリカル不整合構造をしており、この不整合構造は三角格子の歪みによるものだと考えられている。 Cs_2CuCl_4 においては磁化過程に磁化プラトーは現れず、これは秩序ベクトル Q

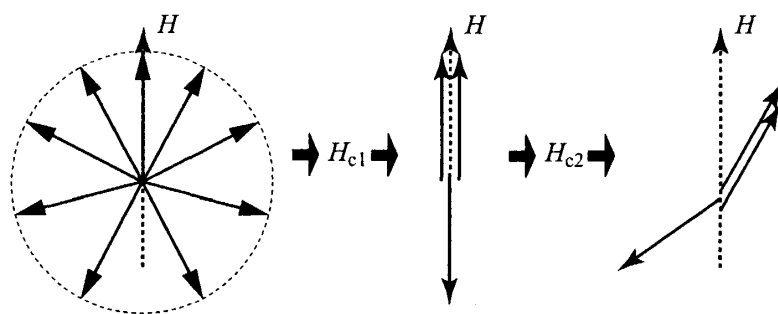


図 5: CsCuCl_3 の $H \perp c$ におけるスピン構造

から決定される相互作用の比が $J_2/J_1 = 0.175$ と小さく、一次元性が強く出ているためと考えられる。また磁場中での中性子散乱の結果から $H \parallel c$ に関しては秩序相で飽和磁場に達する前に秩序状態が壊され、スピン液体と呼ばれるスピン状態が実現することが示唆されている [19-21]。スピン液体は、フラストレーションの存在する $S = 1/2$ の三角格子反強磁性体の場合において理論的にその存在が示唆されている。スピン液体とは図 6 に示すように隣り合う各スピンの向きが反平行になり、 $S = 0$ となっている一重項スピン対 (singlet) で満たされていて、singlet を作るパターンはほぼ無限に存在するため時間的にも空間的にもスピンの向きが決まらない状態である。

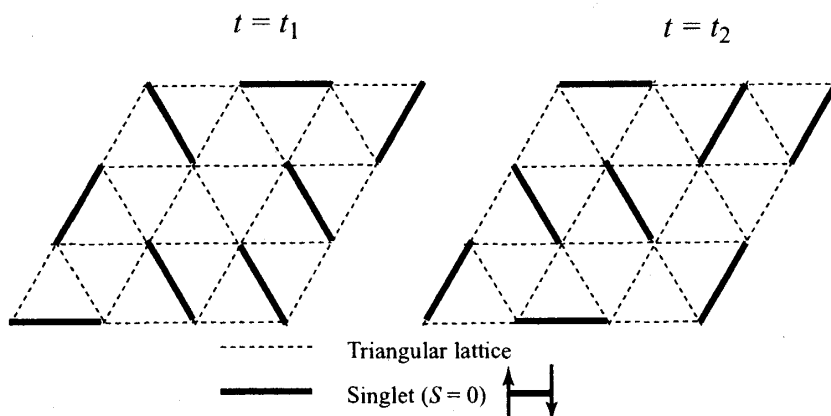


図 6: スピン液体を表したモデル

また、結晶学的に異なる 2 つの Cs サイトについての研究から、Cs の周りに配位する Br の数が異なることによって Cs-Br 間の距離が異なり、その結果 NMR スペクトルの四重極相互作用による分裂の幅、核磁気緩和率、四重極相互作用の非対称パラメータに違いが観測されている。核磁気緩和率の温度依存性からは、温度 $100 \sim 400$ K の範囲で single-phonon の直接過程による緩和を示す温度の 1 乗に比例する結果が得られている [22, 23]。さらに臨界磁場 ($H_c = 8.44$ T) 直下で測定された比熱などの結果からは、magnon の Bose-Einstein 凝縮が実現されていることが報告されている [24, 25]。

2 擬二次元反強磁性体 Cs_2CuBr_4

2.1 結晶構造

図7に Cs_2CuBr_4 の結晶構造を示す。 Cs_2CuBr_4 は、斜方晶構造であり、空間群は $Pnma(D_{2h}^{16})$ 、格子定数は $a = 10.168 \text{ \AA}$, $b = 7.954 \text{ \AA}$, $c = 12.914 \text{ \AA}$ である。また、表1に Cs_2CuBr_4 の原子位置パラメーターを示す。本物質の結晶構造は、 CuBr_4^{2-} 四面体と Cs^+ イオンで構成されていて、特徴としては CuBr_4^{2-} 四面体が b 軸に沿って一次的に配列している。その CuBr_4^{2-} 四面体は Jahn-Teller 効果によって b 軸に垂直な方向に歪んでいる。また磁性イオンである Cu^{2+} イオンは $S = 1/2$ を持ち、 bc 面内で歪んだ三角格子を形成している。さらに結晶内に存在する Cs は結晶学上性質の異なる2つのサイトが存在し、磁性面の近くに位置する Cs と磁性面と磁性面の間に位置する Cs とに分けられる。

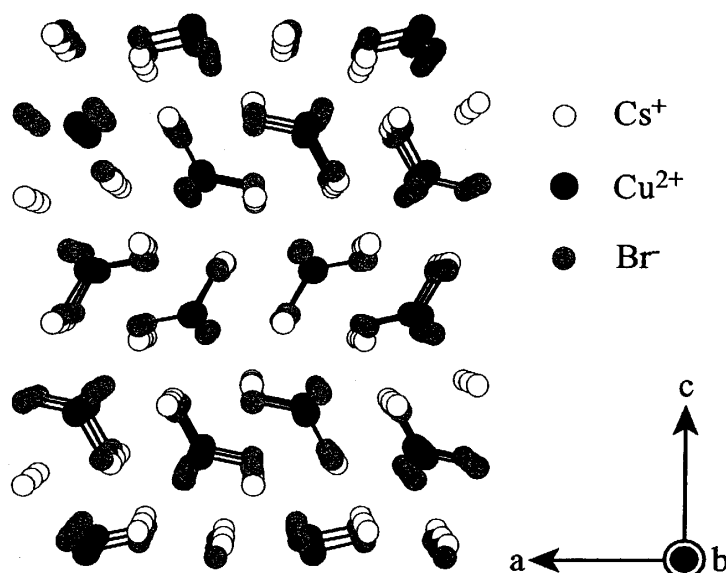


図 7: Cs_2CuBr_4 の結晶構造

Cs	(0.129, 1/4, 0.106)
Cs	(0.005, 1/4, 0.67)
Cu	(0.231, 1/4, 0.419)
Br	(0.001, 1/4, 0.382)
Br	(0.344, 1/4, 0.579)
Br	(0.296, 0.514, 0.355)
Br	(0.296, -0.014, 0.355)

表 1: Cs_2CuBr_4 の原子位置座標

2.2 磁氣的性質

Cs_2CuBr_4 において、磁性イオン Cu^{2+} は歪んだ三角格子を形成している。 b 軸方向に相互作用 J_1 で結合した一次元鎖を形成し、さらに図 8 のように磁気鎖間の相互作用 J_2 が働くと考えられている。この各交換相互作用の大きさが磁化測定の結果から見積もられており、 $2J_1 = -27.8$ K, $2J_2 = -13.0$ K である。そして共に反強磁性的であるために幾何学的フラストレーションが起こる。また、鎖内の相互作用には交換相互作用に加え、Dzyaloshinsky-Moriya(D-M) 相互作用も b 軸に垂直な方向に働いていると考えられる [2]。

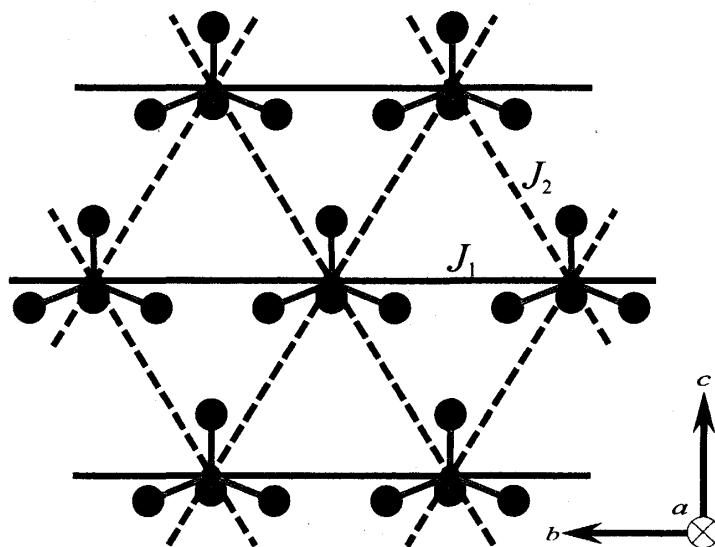


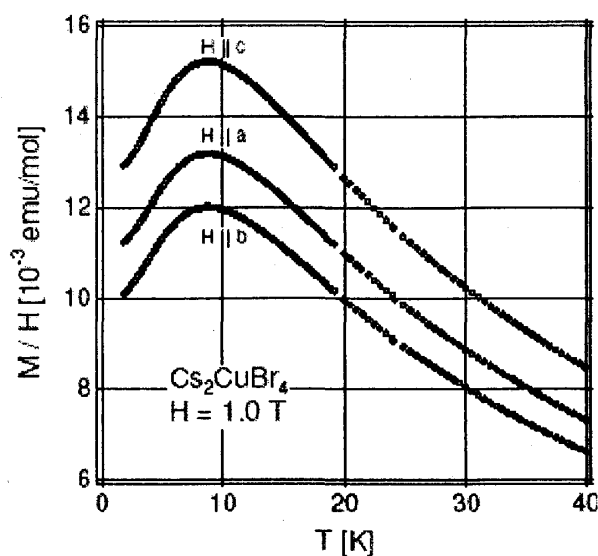
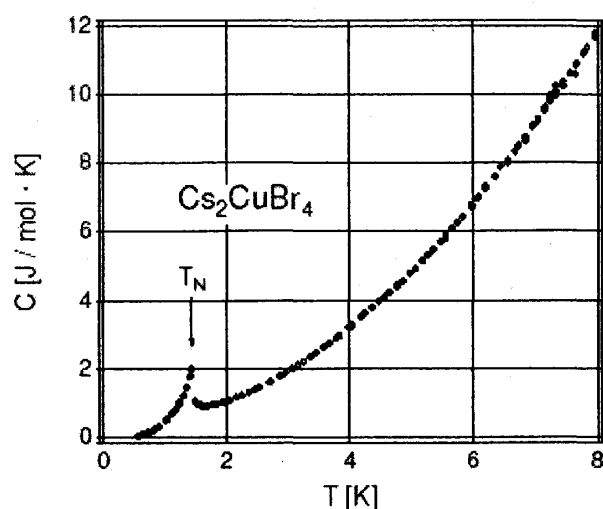
図 8: Cs_2CuBr_4 の Cu^{2+} イオンの配置と交換相互作用

Cs_2CuBr_4 と同構造を持つ物質である Cs_2CuCl_4 については第 1.5.2 項で述べた様に Coldea らによって詳しく調べられている。しかし Cs_2CuCl_4 の転移温度が $T_N = 0.62$ K と低温であるため、秩序状態の物性を調べるのが困難である。同じ結晶構造を持つイオン結晶では、磁性イオン間の相互作用は Cl イオンを介するよりも Br イオンを介した方がより大きくなる場合が多い。そこで東工大の田中氏らによって Cs_2CuBr_4 が作成され、実験が行われた。これまでに報告されている測定結果をそれぞれ磁化率を図 9, ゼロ磁場での比熱を図 10, 磁場中での比熱を図 11, 強磁場磁化を図 12, 中性子散乱を図 13 に示す [1, 2]。

図 9 は、 $H = 1.0$ T で $H \parallel a, b, c$ に関して測定された磁化率である。磁場の方向によらず同じ温度変化をしている。磁化率の絶対値の違いは g 値の異方性によるものである。また、 $T_{\text{MAX}} \approx 9$ K でブロードマキシマムが見られる。これは低次元反強磁性体の特徴をよく表しており、理論的に計算されたフラストレート系 2 次元三角格子反強磁性体の磁化率の温度依存性において、 $J_1/J_2 = 2$ とした時の結果とよく一致する結果である [5]。

図 10 は、ゼロ磁場で測定された比熱である。 $T_N = 1.4$ K で相転移を示す λ 型の異常が見られる。見積もられた相互作用の大きさと比べて転移温度が低いことから低温までスピンの秩序化せず、フラストレーションが存在していると考えられる。

図 11 は a, b, c それぞれの軸方向に磁場をかけて測定された比熱の結果である。図 10 と同様に転移温度で λ 型の異常が見られる。(a) の $H \parallel a$ に関しては磁場の増加に伴っ

図 9: $H \parallel a, b, c$ 各々の Cs_2CuBr_4 の磁化率 [2]図 10: Cs_2CuBr_4 のゼロ磁場比熱 [2]

て転移温度の低下が見られ、 $H = 8 \text{ T}$ 以上で転移温度が上昇している。(b) の $H \parallel b$ 及び、(c) の $H \parallel c$ に関してはほぼ同じ磁場依存性が得られ、磁場増加に伴って転移温度が下がっていく。

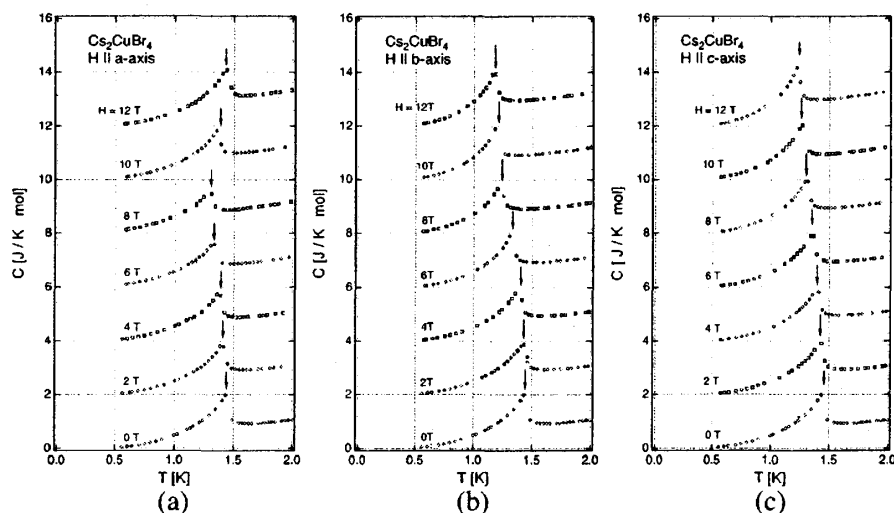
図 11: Cs_2CuBr_4 の磁場中での比熱測定。(a) $H \parallel a$, (b) $H \parallel b$, (c) $H \parallel c$ である [2]。

図 12 は、 $T = 0.4 \text{ K}$, $H \parallel a, b, c$ に関して測定された磁化曲線である。 $H \parallel a$ では磁化が飽和するまで目立った異常は見られない。一方 $H \parallel b, c$ に関してはそれぞれ飽和磁化の約 1/3 に磁化プラトーが見られる。このプラトーは bc 面全体に渡って見られるので、磁気異方性によるものではなく量子揺らぎによるものであると考えられている。さらに最近の報告で、飽和磁化の 2/3 付近にわずかな磁化プラトーが dM/dH 曲線から確認されている [3]。

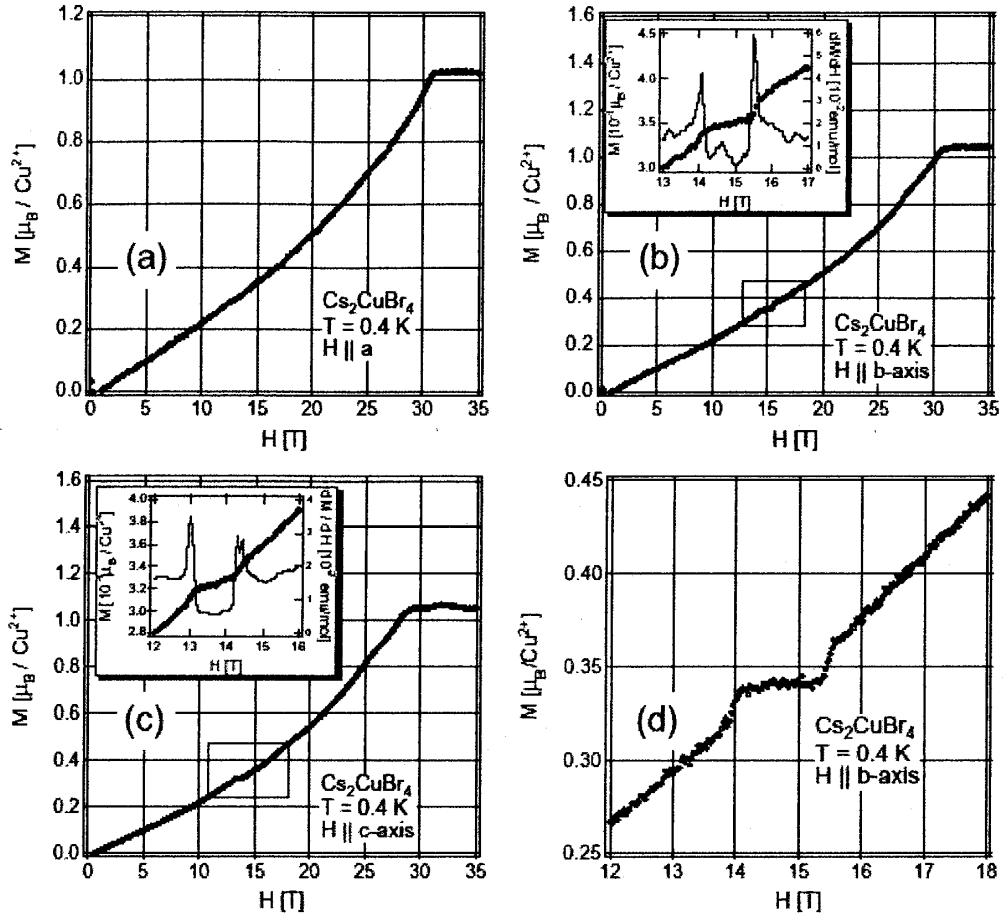


図 12: $T = 0.4$ K で (a) $H \parallel a$, (b) $H \parallel b$, (c) $H \parallel c$ における Cs_2CuBr_4 の磁化曲線, (d) $H \parallel b$ のプラトー領域付近の拡大図, (b) および (c) の挿入図は dM/dH 曲線 [1]

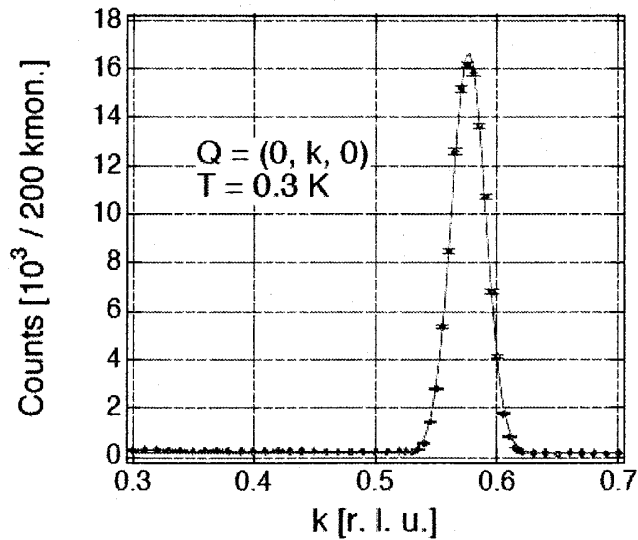


図 13: $T = 0.3$ K での Cs_2CuBr_4 の Cu^{2+} の $Q = (0, k, 0)$ に沿った弾性散乱強度のプロファイル [4]

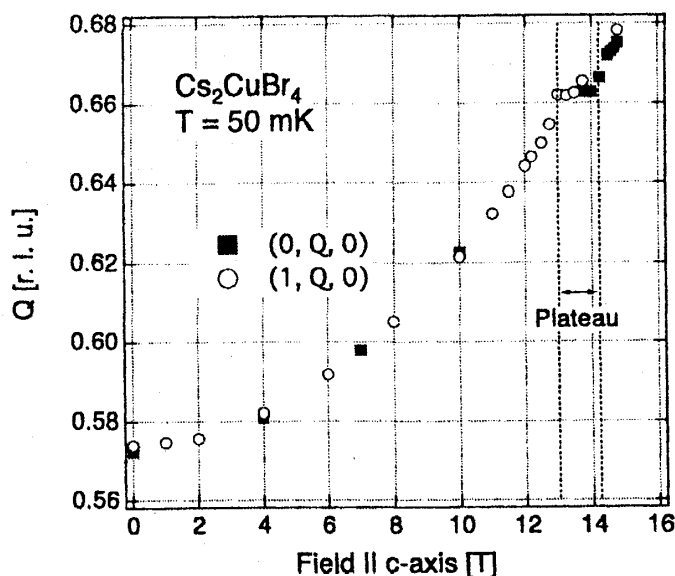


図 14: $T = 50$ mK での Cs_2CuBr_4 の $(0, Q, 0)$ 及び $(1, Q, 0)$ での散乱ピークの磁場変化 [3]

図 13 は $H = 0$ T, $T = 0.3$ K で測定された b^* 軸方向に平行走査した中性子散乱のプロファイルである。この結果から Cs_2CuBr_4 の磁気構造はゼロ磁場で秩序ベクトル $\mathbf{Q} = (0, 0.575, 0)$ を持つことが明らかにされている。また秩序ベクトルは $\cos(\pi Q) = -J_2/(2J_1)$ で与えられることから、相互作用の比は $J_2/J_1 = 0.476$ と Cs_2CuCl_4 の $J_2/J_1 = 0.175$ に比べて 2 倍以上大きいと見積もられ、より 2 次元性が良く、フラストレーションも強いとされる。

図 14 は、 $T = 50$ mK で磁場を $H \parallel c$ に印加し、 $(0, Q, 0)$ 及び $(1, Q, 0)$ でピーク値 Q を掃引した時の変化が示されている。 T_N 以下では磁場の増加に伴って Q の値も増加していることがわかる。このことから T_N 以下でプラトー前の磁場領域 ($H < 13$ T) では磁気構造は b 軸に沿ってヘリカルな不整合構造をしていることが報告されている。また、プラトー中の磁場領域 ($13 \leq H \leq 14$ T) では、 Q の値がほぼ $2/3$ に固定されることから磁気構造が 3 倍周期の up-up-down 構造をしていることが示唆されている。さらにプラトー後の磁場領域 ($H > 14.2$ T) では、再び磁場の増加に伴って Q の値も増加しているので磁気構造は再び不整合になると考えられる [3]。

図 15 は、 $T \sim 50$ mK で磁場を $H \parallel a$ に印加し、 $(0, Q, 0)$ で掃引した時のピーク値 q の値の変化が示されている。磁場が 6 T 付近までは大きな変化は見られないが、6 T 以上の磁場領域では q の値が減少し、10 T 付近で極小を持ったあと上昇に転じている。

2.3 磁気相図

磁場中比熱と強磁場磁化の測定結果から決定された磁気相図を図 16 に $H \parallel a$, 図 17 に $H \parallel b$, 図 18 に $H \parallel c$ を示す [2]。強磁場磁化測定の結果から整合相である磁化プラトー領域は $H \parallel b$ では $H = 14 \sim 15$ T , $H \parallel c$ では $H = 13 \sim 14$ T である [2]。さらに $H \parallel c$ に関しては、辻井らによって磁化プラトー領域の中で詳しく比熱の測定が行わ

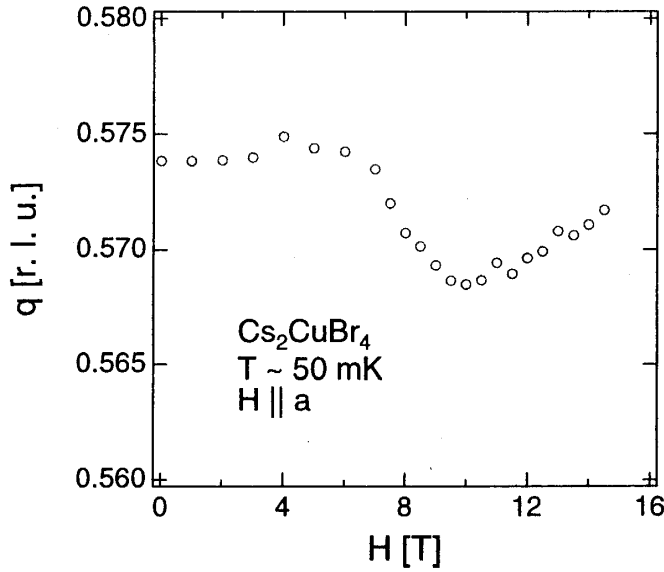


図 15: $T \sim 50$ mK での Cs_2CuBr_4 の秩序ベクトル $(0, q, 0)$ の磁場変化 [4]

れている。その結果から得られた相図を図 19 に示す。プラトー領域の中では転移温度が丸く盛り上がるような結果となっている [6]。

3 NMR(核磁気共鳴法)の原理

3.1 スピン系のハミルトニアン及び磁気共鳴

磁気モーメント μ をもつ一個の原子核が外部磁場 H におかれた場合の μ と H との相互作用エネルギーは古典論では $-\mu \cdot H$ で与えられる。したがって、量子力学における μ と H との相互作用エネルギー演算子、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ は $-\mu \cdot H$ で与えられ、また無次元のスピンの演算子 I は $\mu = \gamma \hbar I$ で定義されるので

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\mu \cdot H \\ &= -\gamma \hbar I \cdot H\end{aligned}\tag{1}$$

で与えられる。この式 (1) で与えられるスピンと磁場との相互作用エネルギーは一般にゼーマンエネルギー (Zeeman energy) と呼ばれる。

ここで、外部磁場が z 軸方向にかけられた静磁場 H_0 のみであるとすると磁場 H は $H = (0, 0, H_0)$ であるから式 (1) は

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z\tag{2}$$

となる。したがって、エネルギーの固有状態は I_z の固有状態と同じであり、その固有値は I_z の固有値 m の $-\gamma \hbar H_0$ 倍である。すなわち、エネルギー E_m は

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m\tag{3}$$

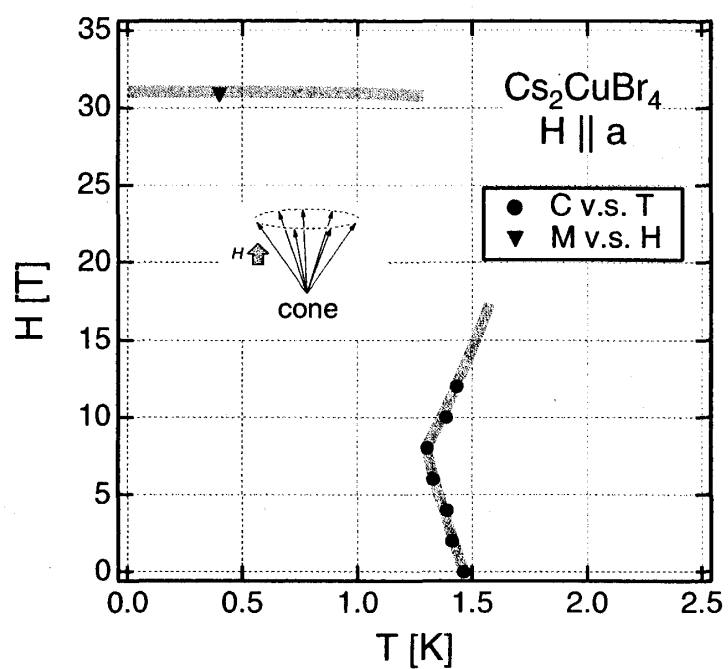


図 16: $H \parallel a$ における Cs_2CuBr_4 の磁気相図 [2]

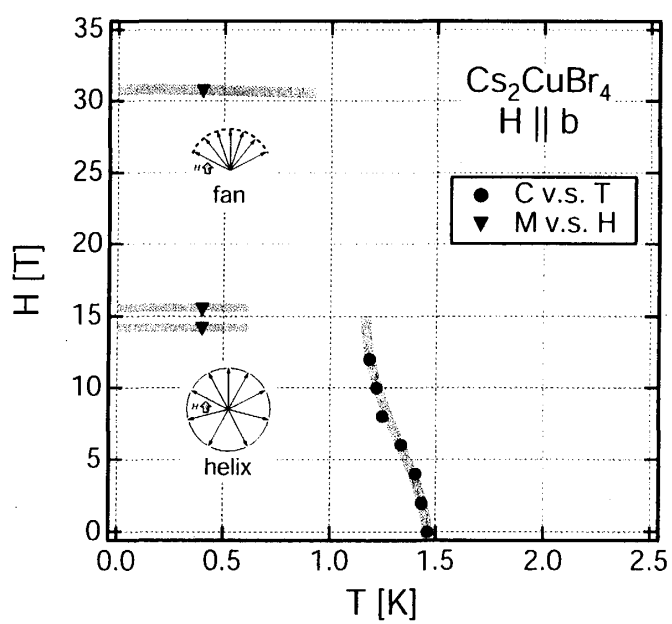


図 17: $H \parallel b$ における Cs_2CuBr_4 の磁気相図 [2]

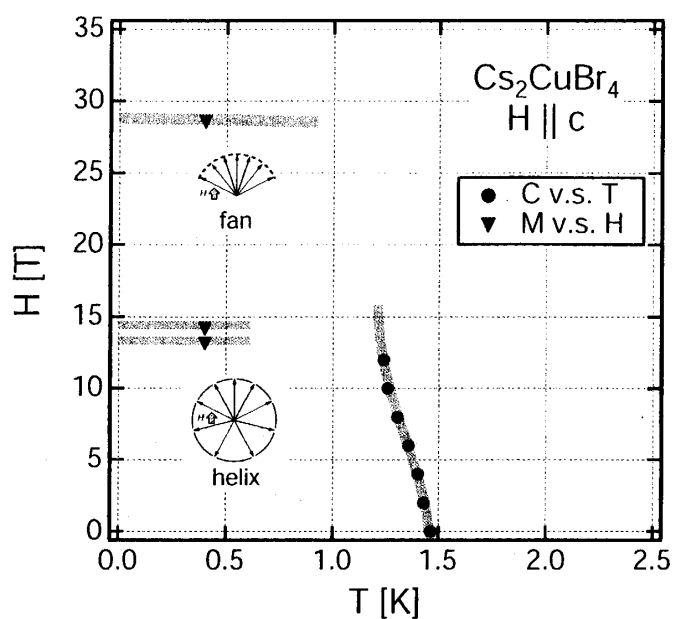


図 18: $H \parallel c$ における Cs₂CuBr₄ の磁気相図 [2]

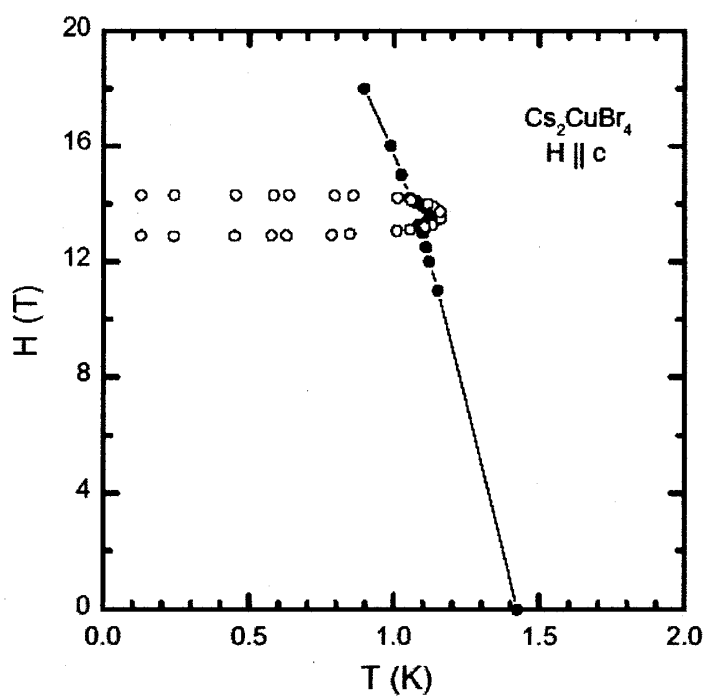


図 19: $H \parallel c$ における磁化プラトー領域近傍での磁気相図 [6]

であり, m には上限と下限があり, 下限は上限の符号をを変えたものである。さらに取り得る値は整数か半整数でなければならない (m の次の固有値は $m \pm 1$ である) ため,

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I$$

で表される $2I+1$ 個の値をとることになる。したがって, 各隣接固有状態間のエネルギー準位差 ΔE は $\omega_0 = -\gamma H_0$ とすると

$$\Delta E = \hbar \omega_0 \quad (4)$$

となる。

スピン系のハミルトニアンが式 (2) で表されるような静磁場との相互作用だけであると, 最初にあった状態は変わらず一定に保たれることになる。しかし, このスピン系に準位間エネルギーに相当する $\hbar \omega_0$ の電磁波の摂動が加わったとき, この準位間に遷移が起こる。特に静磁場に垂直な方向に ω_0 の周期を持つ振動磁場をかけるとこの準位間遷移が最も有効に起こり, 共鳴現象を観測できる。

3.2 オブザーバブルの運動方程式

直接観測可能な物理量に対するエルミート演算子を以下オブザーバブルと呼ぶことにする。ある力学系の任意のオブザーバブルを F とした時, その運動方程式は2通りの表し方がある。状態が時間変化し, オブザーバブル自身は時間変化しないとする方法 (Shrödinger 表示) と, それとは逆に状態は時間変化せず, オブザーバブルが時間変化する方法 (Heisenberg 表示) である。

まず, F が時間変化しない場合の運動方程式から始める。Shrödinger の式に従って時間変動するある系の状態 $|a(t)\rangle$ の運動は $\mathcal{H}$ を使って

$$\frac{d|a(t)\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H} |a(t)\rangle \quad (5)$$

$|a(t)\rangle$ と共役な $\langle a(t)|$ については

$$\frac{d\langle a(t)|}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \langle a(t)| \mathcal{H} \quad (6)$$

となる。この系の任意のオブザーバブル F を用いて内積 $\langle b(t)| F |a(t)\rangle$ ($|b(t)\rangle$ は $|a(t)\rangle$ と同じ系の他の状態) の時間微分を計算すると

$$\frac{d}{dt} \langle b(t)| F |a(t)\rangle = \left[\frac{d}{dt} \langle b(t)| \right] F |a(t)\rangle + \langle b(t)| F \left[\frac{d}{dt} |a(t)\rangle \right] + \frac{d}{dt} \langle b(t)| \frac{dF}{dt} |a(t)\rangle$$

今 F は時間変化しないので右辺第3項は消去できる。従って

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle b(t)| F |a(t)\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle b(t)| (F\mathcal{H} - \mathcal{H}F) |a(t)\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle b(t)| [F, \mathcal{H}] |a(t)\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

と書ける。ここで $[\mathbf{F}, \mathcal{H}] \equiv \mathbf{F}\mathcal{H} - \mathcal{H}\mathbf{F}$ を使用した。

次に Heisenberg 表示の場合について考える。 $\mathcal{H}$ は時間に依存しない演算子であるから式 (5), (6) の解としては

$$|a(t)\rangle = \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) |a(0)\rangle \quad (8)$$

$$\langle a(t)| = \langle a(0)| \exp(i\mathcal{H}t/\hbar) \quad (9)$$

となる。これを式 (7) に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle b(0)| \exp(i\mathcal{H}t/\hbar) \mathbf{F} \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) |a(0)\rangle \\ = \frac{1}{i\hbar} \langle b(0)| \exp(i\mathcal{H}t/\hbar) [\mathbf{F}, \mathcal{H}] \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) |a(0)\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

となる。 $\exp(i\mathcal{H}t/\hbar)$, $\exp(-i\mathcal{H}t/\hbar)$ は $\mathcal{H}$ と交換可能であるから $\mathcal{H} \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) = \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) \mathcal{H}$, $\exp(i\mathcal{H}t/\hbar) \mathcal{H} = \mathcal{H} \exp(i\mathcal{H}t/\hbar)$ を式 (10) に代入して

$$\frac{d}{dt} \langle b(0)| \mathbf{F}(t) |a(0)\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle b(0)| [\mathbf{F}(t), \mathcal{H}] |a(0)\rangle \quad (11)$$

となる。ただし、Heisenberg 表示のオブザーバブル $\mathbf{F}(t)$ は、

$$\mathbf{F}(t) = \exp(i\mathcal{H}t/\hbar) \mathbf{F} \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) \quad (12)$$

であり、 $t=0$ の時の $\mathbf{F}(t)$ は $\mathbf{F}(0) = \mathbf{F}$ である。さらに $\langle b(0)|$, $|a(0)\rangle$ は時間に依存しないので微分演算子を移動して

$$\langle b(0)| \frac{d}{dt} \mathbf{F}(t) |a(0)\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle b(0)| [\mathbf{F}(t), \mathcal{H}] |a(0)\rangle \quad (13)$$

と書くことができる。これは2つの任意の状態に対して成立するので演算子自身について

$$\frac{d}{dt} \mathbf{F}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{F}(t), \mathcal{H}] \quad (14)$$

となり、Heisenberg 表示によるオブザーバブルの運動方程式が成り立つ。

3.3 磁化の運動

まず、古典力学的な磁化の運動を考える。外部磁場 $\mathbf{H}$ のもとでのスピンの運動の古典的な記述は、 $\mathbf{H}$ が磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_c$ をもった磁石に対して $\boldsymbol{\mu}_c \times \mathbf{H}$ のトルクを及ぼす。したがって、磁石が角運動量 $\mathbf{J}_c$ をもち、その運動が摩擦などの影響を受けずに $\mathbf{H}$ だけによって起こるものとする。磁石に対する運動方程式は、トルクが角運動量 $\mathbf{J}_c$ の時間変化に等しいとおけばよい。すなわち

$$\frac{d\mathbf{J}_c}{dt} = \boldsymbol{\mu}_c \times \mathbf{H} \quad (15)$$

ここで、添字 c は古典量であることを示す。 $\boldsymbol{\mu}_c = \gamma \mathbf{J}_c$ の関係を利用して $\mathbf{J}_c$ を消去すれば

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}_c}{dt} = \boldsymbol{\mu}_c \times \gamma \mathbf{H} \quad (16)$$

が得られる。

次に、量子力学的な磁化の運動を考える。第3.2節で述べたとおり、オブザーバブルの運動方程式には Shrödinger 表示と Heisenberg 表示の2つがある。今回は振動磁場が摂動として加わった場合であるため、オブザーバブル F 自身が時間変動する場合の運動方程式を考える。式(14)の F をスピン演算子 I に置き換えると

$$\frac{dI(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[I(t), \mathcal{H}] \quad (17)$$

となる。あるいは x, y, z それぞれの成分に分解して

$$\begin{aligned} \frac{dI_x}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[I_x, \mathcal{H}] \\ \frac{dI_y}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[I_y, \mathcal{H}] \\ \frac{dI_z}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[I_z, \mathcal{H}] \end{aligned} \quad (18)$$

となる。外部磁場 $\mathbf{H}$ のもとでのハミルトニアンは式(1)で与えられているので、 $\mathbf{H} = (H_x, H_y, H_z)$ とすると

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar(H_x I_x + H_y I_y + H_z I_z) \quad (19)$$

となる。式(19)を式(18)に代入して、スピンの成分の交換関係、 $[I_x, I_y] = iI_z, [I_y, I_z] = iI_x, [I_z, I_x] = iI_y$ を用いると

$$\begin{aligned} \frac{dI_x}{dt} &= \gamma(H_z I_y - H_y I_z) \\ \frac{dI_y}{dt} &= \gamma(H_x I_z - H_z I_x) \\ \frac{dI_z}{dt} &= \gamma(H_y I_x - H_x I_y) \end{aligned} \quad (20)$$

この関係をベクトル表記で書くと

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \mathbf{I} \times \gamma\mathbf{H} \quad (21)$$

ただし、 x, y, z それぞれの単位ベクトルを i, j, k として

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = i\frac{dI_x}{dt} + j\frac{dI_y}{dt} + k\frac{dI_z}{dt} \quad (22)$$

である。それゆえ $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$ の関係から、磁化の運動方程式として

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma\mathbf{H} \quad (23)$$

を得る。この結果は古典論とまったく同じであり、磁気モーメントの期待値が運動の古典方程式に従うことを示している。また、スピンの集合の全磁化は各スピンの磁気モーメ

ントを加算したものであり、式(23)は線形であるから全磁化 $\mathbf{M}$ に対する運動方程式としては

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \gamma \mathbf{H} \quad (24)$$

となる。式(24)は、たんに静磁場だけではなく、時間的に変化する磁場すなわち振動磁場の場合にも成立する。したがって、振動磁場によって生ずる影響を研究する際にも古典像を用いることができる。

3.4 回転座標表示

第3.3節の式(24)は磁化 $\mathbf{M}$ が $\mathbf{H}$ の周りを歳差運動することを示している。そこで $\mathbf{H}$ の周りで回転する任意の座標系で $\mathbf{M}$ の運動を考える。

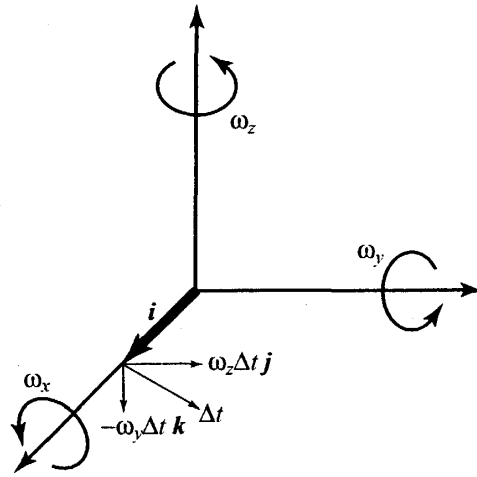


図 20: Ω で回転する座標系と単位ベクトル $\mathbf{i}$ の変化

回転速度ベクトル $\Omega = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ で回転する座標系に移ることにする。 Ω は図20に示してあるように x, y, z 軸それぞれの回転速度 $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ を持つベクトルである。 x, y, z 軸の単位ベクトル $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ の微小時間 Δt 内の Ω による変化を考える。 $\mathbf{i}$ の変化 $\Delta \mathbf{i}$ の y 成分は $\omega_z \Delta t \mathbf{j}$ 、 z 成分は $-\omega_y \Delta t \mathbf{k}$ であるから

$$\Delta \mathbf{i} = \omega_z \Delta t \mathbf{j} - \omega_y \Delta t \mathbf{k}$$

である。従って

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{i}}{dt} &= \omega_z \mathbf{j} - \omega_y \mathbf{k} \\ &= \Omega \times \mathbf{i} \end{aligned} \quad (25)$$

$\mathbf{j}, \mathbf{k}$ についても同様に

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = \Omega \times \mathbf{j} \quad (26)$$

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \Omega \times \mathbf{k} \quad (27)$$

となる関係が得られる。

続いて、回転座標系で $\mathbf{M}$ はスカラー成分を M_{rot}^x , M_{rot}^y , M_{rot}^z とすると

$$\mathbf{M} = M_{\text{rot}}^x \mathbf{i} + M_{\text{rot}}^y \mathbf{j} + M_{\text{rot}}^z \mathbf{k} \quad (28)$$

である。この $\mathbf{M}$ を時間 t で微分すると、

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{dM_{\text{rot}}^x}{dt} \mathbf{i} + \frac{dM_{\text{rot}}^y}{dt} \mathbf{j} + \frac{dM_{\text{rot}}^z}{dt} \mathbf{k} \right) + \left(M_{\text{rot}}^x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + M_{\text{rot}}^y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + M_{\text{rot}}^z \frac{d\mathbf{k}}{dt} \right) \quad (29)$$

と表せる。右辺の第一括弧は $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ が時間変化しないとして $\mathbf{M}$ を時間微分したものである。よって

$$\left(\frac{dM_{\text{rot}}^x}{dt} \mathbf{i} + \frac{dM_{\text{rot}}^y}{dt} \mathbf{j} + \frac{dM_{\text{rot}}^z}{dt} \mathbf{k} \right) = \frac{d\mathbf{M}_{\text{rot}}}{dt} \quad (30)$$

と表すことにする。右辺第二項は式(25)～(27)を使用して、式(30)とあわせると式(29)は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{d\mathbf{M}_{\text{rot}}}{dt} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{M} \quad (31)$$

となり、式(24)を代入すると

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}_{\text{rot}}}{dt} &= \mathbf{M} \times \gamma \left(\mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \right) \\ &= \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} \\ \mathbf{H}_{\text{eff}} &= \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \end{aligned} \quad (32)$$

が得られる。この式の意味は、 $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \boldsymbol{\Omega}/\gamma = 0$ の時、 $d\mathbf{M}_{\text{rot}}/dt = 0$ であるから $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma\mathbf{H}$ で回転する座標系では $\mathbf{M}$ は止まっていることとなり、実験室系では $-\gamma\mathbf{H}$ で歳差運動をしていることになる。磁場 $\mathbf{H}$ を z 軸方向の $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ とすると $\mathbf{M}$ は z 軸の周りを角速度 $-\gamma H_0$ で歳差運動することを意味している。

よって第3.3節で求めた式(24)は回転座標系に移ることによって $\mathbf{M}$ が $\mathbf{H}$ の周りを歳差運動することを意味することが示された。

3.5 振動磁場の影響

z 軸方向の磁場 $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ に振動磁場 $\mathbf{H}_{x1}(t) = (2H_1 \cos \omega t, 0, 0)$ が作用した場合の影響を考えるために、振動磁場を二つの回転磁場に分けて考える(図21)。

$\mathbf{H}_{x1}$ は

$$\mathbf{H}_{x1} = (H_1 \cos \omega t, H_1 \sin \omega t, 0) + (H_1 \cos \omega t, -H_1 \sin \omega t, 0) \quad (33)$$

である。 $\omega > 0$ であれば右辺第一項は正の回転をする磁場で第二項は逆に負の回転をする磁場である。ここで $\mathbf{H}_{x1}$ が $\mathbf{H}_0$ に比べて十分小さいと、二つの回転磁場が同時に作

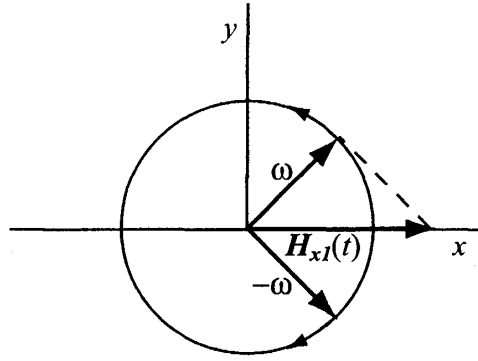


図 21: 線形振動磁場の二つの回転磁場への分解

用した時の効果は別々に作用した二つの回転磁場を足し合わせたものと等しいと仮定してよい。そこで H_{x1} を

$$H_{x1} = (H_1 \cos \omega t, H_1 \sin \omega t, 0) \quad (34)$$

とする。尚、 $\omega < 0$ を用いれば式 (34) は式 (33) の第二項であるので一般性を失うことはない。

式 (34) は角速度 ω で z 軸周りを回転しているので、同じ角速度 ω で z 軸周りを回転している座標系に移れば H_{x1} は回転しなくなる。つまり $H_{x1} = (H_1, 0, 0)$ となり、回転速度ベクトルは $\Omega = (0, 0, \omega)$ である。 z 軸周りの回転であるので H_0 は回転座標系でも変わらないから、第 3.4 節、式 (32) の有効磁場 H_{eff} は

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= H + \frac{\Omega}{\gamma} \\ &= (0, 0, H_0) + (H_1, 0, 0) + \frac{1}{\gamma}(0, 0, \omega) \\ &= (H_1, 0, H_0 + \frac{\omega}{\gamma}) \end{aligned} \quad (35)$$

となる。従って回転座標系で M は H_{eff} の周りを歳差運動することになる。 $\omega_1 = -\gamma H_1$, $\omega_0 = -\gamma H_0$ とすると H_{eff} の大きさは

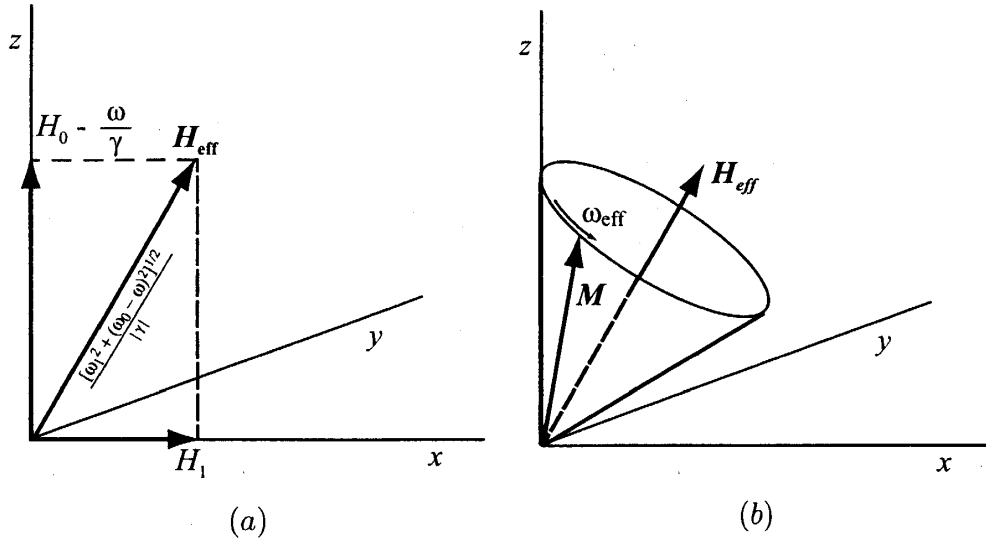
$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= \left[H_1^2 + \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \frac{1}{|\gamma|} \left[\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (36)$$

であり、 H_{eff} の周りの角速度 ω_{eff} は

$$\omega_{\text{eff}} = \frac{\gamma}{|\gamma|} \left[\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2 \right]^{1/2} \quad (37)$$

である。この様子を図 22 に示す。

H_0 が共鳴値を越す場合 ($H_0 > \omega/\gamma$) は、有効磁場は正の z 成分をもち、 H_0 が共鳴値よりも低い場合 ($H_0 < \omega/\gamma$) は、有効磁場は負の z 成分をもつ。共鳴条件を満たす場合

図 22: 回転座標系における (a) 有効磁場と (b) 磁化 M の運動

($\omega = \gamma H_0$) は、有効磁場はたんに iH_1 である。このとき、最初静磁場に平行であった磁気モーメントは $y-z$ 平面内を歳差運動する。すなわち磁気モーメントはつねに H_1 と直角のまま歳差運動をする。短時間 t_w だけ H_1 を印加した場合、磁気モーメントは角度 $\theta = \gamma H_1 t_w$ で歳差運動をすることになる。ここで、 $\theta = \pi$ となるような t_w を選べば磁気モーメントの向きを反転させることができる。このようなパルスをも 180° パルスといい、 $\theta = \pi/2$ (90° パルス) ならば磁気モーメントは z 方向から y 方向に向きを変える。

3.6 ブロッホの方程式

相互作用をしていないスピンの運動について量子力学と古典力学的な記述は、磁化が回転系において周期的運動をするという点では変わらない。もし、 $t = 0$ で $\omega_0 = \gamma H_0$ のとき磁化が静磁場と平行であるならば、磁化は回転系において H_1 のまわりを歳差運動し、静磁場に対して平行になったり、反平行になったりする。実験室系で見た場合、磁化は磁化は大きな静磁場に対してたえずその方向を変化させる。スピンを静磁場に対して平行から反平行にするために振動磁場から供給されるエネルギーは、スピンの反平行から平行になるときに回収され、この運動はエネルギーの永久的な変動を起こすことなく永久に続くことになる。しかし、実際のスピン系は孤立しているのではなく、スピン同士は互いに相互作用をし、また熱容量のきわめて大きい格子と接触している。そのために静磁場 H_0 のもとで、格子との接触による静磁場 z 軸方向の磁化 M_z の時間変動は一般に

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (38)$$

に従った値をとると考えられる。ここで、 M_0 は熱平衡での磁化である。また、 x, y 方向の磁化は平衡状態では 0 になるはずであるから

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (39)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (40)$$

が得られる。ここで、導入した z 方向の磁化の緩和を規定する時定数 T_1 はスピン系と格子との間のエネルギー授受のはやさを規定する時定数でスピン-格子緩和時間 (縦緩和時間) と呼ばれ, x, y 方向の磁化を規定する T_2 はスピン系内部のスピン交換速度を定める時定数でスピン-スピン緩和時間 (横緩和時間) である。この式 (38), (39), (40) は最初 Felix Bloch が提案したもので一般にブロッホの方程式と呼ばれ, 共鳴現象を理解する上できわめて重要である。

スピン系が格子と接触せず, スピンどうしも互いに接触しない時の回転座標系の磁化の運動は第 (3.4) 節の式 (32) で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}_{\text{rot}}}{dt} &= \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} \\ \mathbf{H}_{\text{eff}} &= \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \end{aligned} \quad (41)$$

ここで前節と同様に $H_0 \gg H_1$ であるとして振動磁場を 1 つの回転磁場として扱う。 $\mathbf{H}_{x1}$ を用い, 角速度 ω で z 軸の周りを回転する座標系に移るとすると, $\boldsymbol{\Omega} = (0, 0, \omega)$ の回転座標系での $\mathbf{H}$ は

$$\mathbf{H} = (H_1, 0, H_0) \quad (42)$$

となる。有効磁場に γ をかけた $\gamma\mathbf{H}_{\text{eff}}$ は

$$\begin{aligned} \gamma\mathbf{H}_{\text{eff}} &= \gamma\mathbf{H} + \boldsymbol{\Omega} = (\gamma H_1, 0, \gamma H_0 + \omega) \\ &= (-\omega_1, 0, \Delta\omega) \end{aligned} \quad (43)$$

ただし, $\omega_1 = -\gamma H_1$, $\omega_0 = -\gamma H_0$, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ とした。

また, 式 (41) と式 (38)~(40) をあわせて回転座標系でのブロッホの方程式は

$$\begin{aligned} \frac{dM_{\text{rot}}^x}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_{\text{rot}}^y}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_{\text{rot}}^z}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{aligned} \quad (44)$$

が得られる。この式に式 (43) を代入するとブロッホの方程式は

$$\frac{dM_{\text{rot}}^x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} + \Delta\omega M_{\text{rot}}^y \quad (45)$$

$$\frac{dM_{\text{rot}}^y}{dt} = -\Delta\omega M_{\text{rot}}^x - \frac{M_y}{T_2} + \omega_1 M_z \quad (46)$$

$$\frac{dM_{\text{rot}}^z}{dt} = \omega_1 M_{\text{rot}}^y - \frac{M_z}{T_1} + \frac{M_0}{T_1} \quad (47)$$

となる。ここで $H_1 \rightarrow 0$ につれて M_x と M_y は 0 にならなくてはならないことから, 定常状態において M_z の M_0 からのずれは ω_1^2 程度であることが式 (47) からわかる。そこで式

(46) の M_z を M_0 で置き換える。 $M_+ = M_{\text{rot}}^x + iM_{\text{rot}}^y$ を導入することによって、解はより容易に求まる。式 (45) に式 (46) の i 倍したものを加えることによって

$$\frac{dM_+}{dt} = M_+ \alpha + i\omega_1 M_0 \quad (48)$$

となる。ここで

$$\alpha = \frac{1}{T_2} + i\Delta\omega \quad (49)$$

である。したがって

$$M_+ = A \exp(-\alpha t) + \frac{i\omega_1}{\alpha} M_0 \quad (50)$$

となる。ただし、 A は積分定数である。過渡的な項を無視して $t \rightarrow \infty$ の定常状態では

$$\begin{aligned} M_+ &= \frac{i\omega_1}{\alpha} M_0 = i\omega_1 \left(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega \right)^{-1} M_0 \\ &= \frac{\Delta\omega\omega_1 T_2^2 + i\omega_1 T_2}{1 + i\Delta\omega^2 T_2^2} M_0 \end{aligned} \quad (51)$$

である。 $M_+ = M_{\text{rot}}^x + iM_{\text{rot}}^y$ と比較して

$$M_{\text{rot}}^x = \frac{\Delta\omega\omega_1 T_2^2}{1 + i\Delta\omega^2 T_2^2} M_0 \quad (52)$$

$$M_{\text{rot}}^y = \frac{\omega_1 T_2}{1 + i\Delta\omega^2 T_2^2} M_0$$

ここで、実験室系での M の成分 M_x , M_y と M_{rot}^x , M_{rot}^y の関係を図 23 に示す。

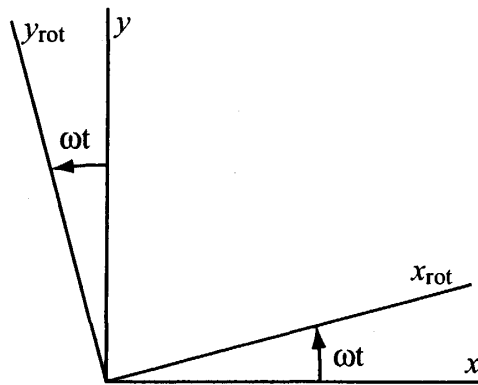


図 23: 回転座標系の x_{rot} , y_{rot} 軸と実験室系の x , y 軸との関係

図 23 から回転座標系において、実験室系の成分 M_x と回転座標系の成分 M_{rot}^x , M_{rot}^y との関係は

$$M_x = M_{\text{rot}}^x \cos \omega t - M_{\text{rot}}^y \sin \omega t \quad (53)$$

であることがわかる。

ここで、磁場は線形磁場であるとして

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{1x}(t) &= (H_{1x} \cos \omega t, 0, 0) \\ 2H_1 &= H_{1x} \end{aligned} \quad (54)$$

と書けるとする。 $\mathbf{H}_{1x}$ が作用して磁化に効果が現れる場合、時間が十分に経過した後では振動磁場と同じ振動数 ω で回転している。また、位相には制約はないので磁化に現れる効果は全ての位相の効果が足し合わさった状態である。しかし一般に振動数 ω と同位相の効果と位相が 90° 遅れた効果の2つの部分からなるものとしてよい。そこで $\mathbf{H}_{1x}$ によって誘起される定常的な磁化を $\mathbf{M}_{\text{ind}}$ とすると

$$\mathbf{M}_{\text{ind}} = (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \mathbf{H}_{1x} V \quad (55)$$

と表せることがわかる。 χ' , χ'' は時間に依存せず、振動磁場の ω だけによって決まる定数であり、動磁化率と呼ばれる。また V は試料の体積である。現在の核磁気共鳴の実験配置では、実験室に固定されたコイルに誘導される起電力を調べることによって磁化を測定する。ここで、もしそのコイルが実験室の x 軸方向に向けられているならば、 x 軸方向に沿った磁化 M_x の時間依存成分の情報から起電力を計算することができる。つまり $\mathbf{M}_{\text{ind}}$ の x 成分が重要であるから

$$M_x(t) = (2\chi' \cos \omega t + 2\chi'' \sin \omega t) H_1 V \quad (56)$$

と書くことにする。この式(56)と式(53)とを比較すると

$$\chi' = \frac{M_{\text{rot}}^x}{2H_1 V}, \quad \chi'' = -\frac{M_{\text{rot}}^y}{2H_1 V} \quad (57)$$

である。この式に式(52)の M_{rot}^x と M_{rot}^y を代入して、 $\chi_0 = M_0/(H_0 V) = -\gamma M_0/(\omega_0 V)$ であることを使うと

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{\chi_0}{2} \frac{(\omega - \omega_0) \omega_0 T_2^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \\ \chi'' &= -\frac{\chi_0}{2} \frac{\omega_0 T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \end{aligned} \quad (58)$$

が得られる。この $H_1 \ll H_0$ の場合の、プロッホの方程式の解である特殊な関数 χ' , χ'' は、吸収線の大体の形を見るのにきわめて便利でありよく用いられるので図24に示す。

動磁化率 χ'' が式(58)で記述できると吸収スペクトル $A(\omega)$ は

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{\omega}{2\pi} \chi''(\omega) \\ &= \frac{-\chi_0 \omega_0}{4\pi} \frac{\omega T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \end{aligned} \quad (59)$$

となり ω に関して奇関数である。この曲線は $\omega = \omega_0$ に中心を持つローレンツ型分布曲線と呼ばれる。

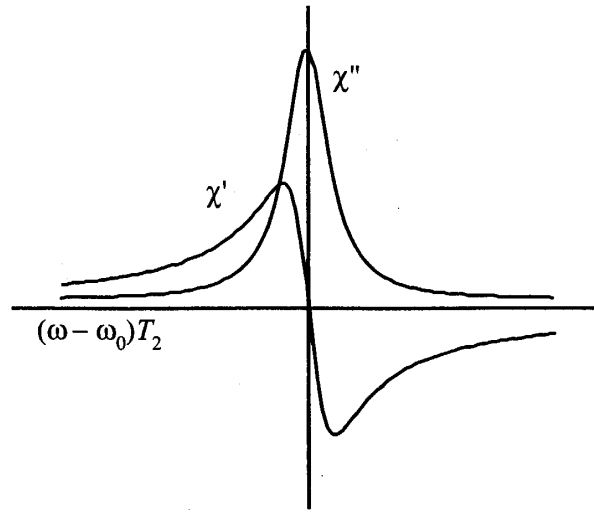


図 24: ブロッホ方程式から計算された χ' と χ'' (ここで横軸は $(\omega - \omega_0)T_2$)

3.7 磁気共鳴のシフト

原子核は、電子と核スピンとの間の磁氣的相互作用によって作られる局所磁場 $\mathbf{H}_{\text{loc}}$ を感じている。そこで、磁氣的な相互作用として超微細相互作用 $A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ を考える場合について述べる。ただし、 A は等方的とする。電子スピンの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_e = -\gamma_e \hbar \mathbf{S} = -g\mu_B \mathbf{S}$ と区別して、核磁気モーメントを以後 $\boldsymbol{\mu}_n = \gamma_n \hbar \mathbf{I}$ と書く。原子核に対する有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_n = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 + A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (60)$$

と書ける。ここで、式 (60) が $\mathbf{H}_{\text{loc}}$ による相互作用 $-\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{loc}}$ と等価とすることにより

$$\mathbf{H}_{\text{loc}} = \mathbf{H}_0 - \frac{A}{\gamma_n \hbar} \mathbf{S} \quad (61)$$

を得る。一般に、電子のエネルギー遷移間の平均時間は、核の歳差運動の周期よりも非常に短い。そのため、 $\mathbf{H}_{\text{loc}}$ は、熱平均成分 $\langle \mathbf{H}_{\text{loc}} \rangle$ と揺らぎの成分 $\delta \mathbf{H}(t)$ に分けて考えることができ、

$$\mathbf{H}_{\text{loc}} = \langle \mathbf{H}_{\text{loc}} \rangle + \delta \mathbf{H}(t) \quad (62)$$

と書ける。第一項の外部磁場に加えて核が感じる局所磁場 $\langle \mathbf{H}_{\text{loc}} \rangle$ は共鳴線にシフトを与え、第二項が緩和現象を与える。 $\mathbf{H}_0$ を z 方向に印加した場合を $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_z)$ とする。さらに電子スピン系は一様に磁化したとすると、シフト K は

$$K \equiv \frac{H_z - \langle \mathbf{H}_{\text{loc} \cdot z} \rangle}{H_z} = \frac{A}{\gamma_n \hbar} \frac{\langle S_z \rangle}{H_z} = \frac{A}{Ng\mu_B \gamma_n \hbar} \chi_0 \quad (63)$$

と書ける。ここで、 χ_0 は電子系の一様磁化率である。従って、シフトを測定することは、局所磁化率を測定することにほかならない。

核のサイトの種類によって $\langle \mathbf{H}_{\text{loc}} \rangle$ に違いがある場合は、共鳴線が分裂する。また、 $\langle \mathbf{H}_{\text{loc}} \rangle$ にばらつきがある場合は、共鳴線に幅を持たせる。磁性体においては、低温でスピンの揺らぎがおさまっている秩序状態にある場合、自発磁化に伴った $\langle \mathbf{H}_{\text{loc}} \rangle$ すなわち内部磁場が発生する。この内部磁場によってゼロ磁場共鳴が観測される。従って、共鳴線のシフトからはスピン系の静的な情報が得られる。

3.8 緩和時間の一般的表示

核が感じている $\mathbf{H}_{\text{loc}}$ は、固体のすべてにおいて存在する格子振動との相互作用をはじめ、金属における伝導電子との相互作用、磁性体における局在スピンとの相互作用、及び磁気秩序状態におけるスピン波との相互作用等の緩和 $\delta \mathbf{H}(t)$ によって時間的に揺らいでおり、この揺らぎが核スピンの緩和時間 T_1 と密接な関係がある。従って、スピン-格子緩和は、核スピンを取り巻く環境の動的な情報を与える。ここでは、電子間相互作用を含んだ緩和率の一般表示について述べる。

摂動 $\mathcal{H}'$ による最初の状態 a から最終の状態 b への遷移確率は

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_b |\langle a | \mathcal{H}' | b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b) \quad (64)$$

である。磁場中での核スピン系と電子スピン系 ($\mathcal{H}_e$) を含めた全ハミルトニアン $\mathcal{H}$ は

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar I_z \cdot H_0 + \sum_l A/\hbar \{ I_z S_{lz} + (1/2) [I_+ S_{l-}(t) + I_- S_{l+}(t)] \} + \mathcal{H}_e \quad (65)$$

と書ける。時間による摂動 $\mathcal{H}' = (A/2\hbar) [I_+ S_{l-}(t) + I_- S_{l+}(t)]$ によって、核スピンが m から $m+1$ へ、電子系が ν から ν' に遷移する確率は

$$W_{m, \nu \rightarrow m+1, \nu'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m, \nu | \mathcal{H}' | m+1, \nu' \rangle|^2 \delta(E_{\nu'} - E_\nu - \hbar\omega_0) \quad (66)$$

で表される。ここで $\omega_0 = \gamma_n H_0$ である。また、次の関係式

$$\delta(E_{\nu'} - E_\nu - \hbar\omega_0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\{(E_{\nu'} - E_\nu)/\hbar - \omega_0\}t} dt \quad (67)$$

を用いて式 (66) を変形すると、

$$\begin{aligned} W_{m, \nu \rightarrow m+1, \nu'} &= \sum_{\nu', l} \left(\frac{A}{2\hbar} \right)^2 |\langle m | I_+ | m+1 \rangle|^2 \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \langle \nu' | (e^{iE_{\nu'}t/\hbar} S_{l+} e^{-iE_\nu t/\hbar}) | \nu \rangle \langle \nu | S_{l-} | \nu' \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \\ &= \{I(I+1) - m(m+1)\} \sum_{\nu', l} \left(\frac{A}{2\hbar} \right)^2 \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \langle \nu' | S_{l+}(t) S_{l-}(0) | \nu' \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \\ &= (I-m)(I+m+1) \sum_l \left(\frac{A}{2\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_{l+}(t) S_{l-}(0) \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \end{aligned} \quad (68)$$

となり、同様に $W_{m+1,\nu' \rightarrow m,\nu}$ も求められる。ここで、

$$S_+(t) = e^{i\mathcal{H}_e t/\hbar} \delta H_+ e^{-i\mathcal{H}_e t/\hbar}$$

$$\langle S_+(t) S_-(0) \rangle = \frac{\text{Tr}[\{S_+(t) S_-(0)\} e^{-(\mathcal{H}_e/k_B T)}]}{\text{Tr}[e^{-(\mathcal{H}_e/k_B T)}]}$$

である。 T_1 を

$$\frac{1}{T_1} = \frac{W_{m,\nu \rightarrow m+1,\nu'} + W_{m+1,\nu' \rightarrow m,\nu}}{(I-m)(I+m+1)} \quad (69)$$

によって定義すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \sum_l \left(\frac{A_\perp}{2\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \{ \langle S_+(t) S_-(0) \rangle + \langle S_-(t) S_+(0) \rangle \} e^{-i\omega_0 t} dt \\ &= \frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{A_\perp}{2\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_+(t) S_-(0) \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \end{aligned} \quad (70)$$

となる。ここで次の関係式

$$\langle S_+(t) S_-(0) \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle S_+(t) S_-(0) \rangle + \langle S_-(t) S_+(0) \rangle \} \quad (71)$$

を用いた。このように T_1^{-1} は電子スピン揺らぎの時間相関関数のフーリエ周波数スペクトルの成分の中で NMR 周波数 (ω_0) での揺らぎのスペクトル密度に比例している。さらに $\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \sum_l \mathbf{S}_l \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l)$ とフーリエ展開すると式 (70) は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \sum_q (A_q A_{-q})_\perp \int_{-\infty}^{\infty} \langle [S_q^+(t), S_{-q}^-(0)] \rangle e^{-i\omega_0 t} dt \quad (72)$$

となる。ここで $\perp$ の意味は、NMR の磁場及び、電場勾配の主軸、つまり核スピン系の量子化軸に対して垂直な成分を表している。揺動散逸定理

$$\frac{2\hbar \chi''_\perp(\mathbf{q}, \omega_0)}{(\gamma_e \hbar)^2 (1 - e^{-\hbar\omega_0/k_B T})} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_0 \tau \langle [S_q^+(\tau), S_{-q}^-(0)] \rangle \quad (73)$$

を使って、 $\hbar\omega_0 \ll k_B T$ とすると式 (72) は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q (A_q A_{-q})_\perp \frac{\chi''_\perp(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (74)$$

であり、同様にして T_2 も

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{2k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \sum_q (A_q A_{-q})_\parallel \frac{\chi''_\parallel(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \quad (75)$$

となる。ここで、 $\chi''_\perp(\mathbf{q}, \omega_0)$ は動的磁化率の虚数部分の量子化軸に対する垂直成分、 $\chi''_\parallel(\mathbf{q}, \omega)$ は水平成分であり、波数ベクトル $\mathbf{q}$ と周波数 ω に依存する。第1項は、核スピンの横成分が、これに垂直な電子スピンの横成分の揺らぎによって z 方向に緩和する緩和率に対応し、 T_1^{-1} の $1/2$ である。第2項は電子スピンの z 方向の揺らぎにより、核スピンの横成分を x, y 面内に緩和させる項である。式 (74) は一般的な表式であり、金属、非金属にかかわらず適用され、緩和率 T_1^{-1} から動的磁化率 $\chi''_\perp(\mathbf{q}, \omega_0)$ に関する情報が得られる。

尚、この章は文献 [28-30] を参照した。

4 スピン波の理論

4.1 スピン波の古典的な取り扱い

この節ではスピン波を古典的に取り扱って考えてみる。スピン波の運動方程式は1個のスピンの角運動量の時間変化が隣接スピンから受ける交換相互作用によるトルクと等しいというものである。 l 番目の磁気モーメントは $\mathbf{M}_l = g\mu_B \mathbf{S}_l$ である。この磁気モーメントが隣のスピンから受ける交換相互作用を磁場で表すと

$$-2J(\mathbf{S}_l \cdot \sum_{\rho} \mathbf{s}_{l+\rho}) = -(\mathbf{M}_l \cdot \mathbf{H}_E) \quad (76)$$

であり、 $\mathbf{H}_E$ は

$$\mathbf{H}_E = \frac{1}{g\mu_B} 2J \sum_{\rho} \mathbf{S}_{l+\rho} \quad (77)$$

と決定され、有効交換磁場と呼ばれる。 ρ は最隣接スピンへのベクトル ρ の大きさである。よって運動方程式は

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_l}{dt} = \mathbf{M}_l \times \mathbf{H}_E = 2J(\mathbf{S}_l \times \sum_{\rho} \mathbf{S}_{l+\rho}) \quad (78)$$

もし $\mathbf{S}_L \parallel \mathbf{S}_{l+\rho}$ なら式(78)は0であるからスピンは平衡状態である。この平衡値を $\mathbf{S}_0$ とし、全スピンに対して共通で時間に依存しないベクトルである。

$\mathbf{S}_l$ が少し変化すれば

$$\mathbf{S}_l = \mathbf{S}_0 + \delta\mathbf{S}_l \quad (79)$$

と書くことができる。尚、 $\delta\mathbf{S}_l \ll \mathbf{S}_0$ として2乗以上の項は省略する。式(79)を式(78)に代入すると

$$\hbar \frac{d\delta\mathbf{S}_l}{dt} = 2J \left\{ \sum_{\rho} (\delta\mathbf{S}_l - \delta\mathbf{S}_{l+\rho} \times \mathbf{S}_0) \right\} \quad (80)$$

となる。 $\delta\mathbf{S}_l$ は波数ベクトル $\mathbf{k}$ を持ち、 ω_k の角振動数の波動を表すものとして

$$\delta\mathbf{S}_l = \mathbf{A}_k \exp\{i(\omega_k t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{l})\} \quad (81)$$

とおく。 $\mathbf{A}_k$ は $\delta\mathbf{S}_l$ を向くベクトルである。すると式(80)は

$$i\hbar\omega_k \mathbf{A}_l = 2J \sum_{\rho} \{1 - \exp(i\mathbf{k} \cdot \rho)\} (\mathbf{A}_k \times \mathbf{S}_0) \quad (82)$$

を得る。この解は

$$\hbar\omega_k = 2zJS(1 - \gamma_k) \quad (83)$$

$$i\mathbf{A}_k = \left(\mathbf{A}_k \times \frac{\mathbf{S}_0}{S_0} \right) \quad (84)$$

であることがわかる。式 (83) 中の γ_k は

$$\frac{1}{z} \sum_{\rho} \exp(i\mathbf{k}\rho) \equiv \gamma_k \quad (85)$$

$$\sum_k \gamma_k = 0$$

で定義され、結晶によって決まる $\mathbf{k}$ のみの関数である。式 (84) の $\mathbf{S}_0/S_0$ は z 軸方向の単位ベクトルである。従って x, y 軸方向の単位ベクトルをそれぞれ $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ とすると式 (84) は

$$\mathbf{A}_k = A_k(\mathbf{i} + i\mathbf{j}) \quad (86)$$

となり、 A_k は k に依存するスカラー量である。この式を式 (81) に代入して実部をとると

$$\delta S_l^x = A_k \cos(\omega_k t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \quad (87)$$

$$\delta S_l^y = -A_k \sin(\omega_k t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{l})$$

が得られる。式 (87) の意味は $\delta \mathbf{S}_l$ が $\mathbf{S}_0$ に垂直で半径 A_k の円周を回転していることとなる。その角度は ω_k でスピンの反対方向から見ると反時計回りで、隣のスピンとは位相が ka 異なる。その様子を図 25 に示す。

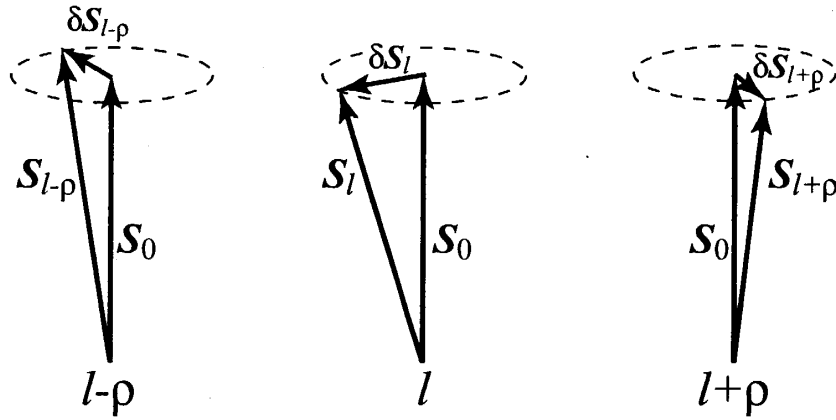


図 25: 古典論から見たスピン波

4.2 スピン波の半量子的な取り扱い

スピン演算子の成分の恒等式

$$(S^x)^2 + (S^y)^2 + (S^z)^2 = S(S+1) \quad (88)$$

において S^x, S^y, S^z を単なる数と見て S^z を近似的に求めると

$$S^z = S - \frac{1}{S} \{ (S^x)^2 + (S^y)^2 - S \} \quad (89)$$

この展開は $1/S$ の展開で、右辺第一項は S の 1 乗で第二項は 0 乗の項であるから $(S^x)^2 + (S^y)^2$ は S の 1 乗程度である。ここまでは S^x , S^y , S^z を数として取り扱ったがこれからは演算子として取り扱うので、半量子的な取り扱いと呼ばれる。

次に $S^\pm = S^x \pm iS^y$ の交換関係は

$$[S_l^+, S_m^-] = 2S_l^z \delta_{lm} \quad (90)$$

$$= 2S \delta_{lm} \quad (91)$$

であり、演算子 S_l^z の期待値はほとんど S と変化ないとして考える。式 (91) はボーズ演算子 a_l , a_l^* の交換関係

$$[a_l, a_m^*] = \delta_{lm} \quad (92)$$

と同じ形をしている。そこで $S_l^\pm$ をフーリエ変換する。

$$S_l^+ = \left(\frac{2S}{N}\right)^{1/2} \sum_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) a_k \quad (93)$$

$$S_l^- = \left(\frac{2S}{N}\right)^{1/2} \sum_k \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) a_k^*$$

逆変換は

$$a_k = \left(\frac{1}{2SN}\right)^{1/2} \sum_l \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) S_l^+ \quad (94)$$

$$a_k^* = \left(\frac{1}{2SN}\right)^{1/2} \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) S_l^-$$

であるから

$$[a_k, a_{k'}^*] = \frac{1}{2SN} \sum_{l,l'} \exp\{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{l}')\} [S_l^+, S_{l'}^-] \quad (95)$$

式 (91) を用いて簡単にすると

$$[a_k, a_{k'}^*] = \delta_{kk'} \quad (96)$$

となり、 a_k , $a_{k'}$ もボーズ演算子であることがわかった。

ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ S_i^z S_j^z - \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right\} \quad (97)$$

は式 (89) を用いて書き直すと

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -zNJS(S+1) + J \sum_{\langle im \rangle} \left\{ \frac{1}{2} (S_l^+ S_l^- + S_l^- S_l^+ + S_m^+ S_m^- + S_m^- S_m^+) \right. \\ & \left. - (S_l^+ S_m^- + S_l^- S_m^+) \right\} \end{aligned} \quad (98)$$

となる。ここで

$$\sum_{\langle im \rangle} = 1/2 \sum_l \sum_\rho \quad (99)$$

であることに注意する。重複して数えている分を 1/2 を掛けることによって打ち消している。これを用いて

$$\begin{aligned} \sum_{\langle lm \rangle} S_l^+ S_l^- &= \frac{1}{2} \sum_l \sum_\rho \frac{2S}{N} \sum_k \sum_{K'} a_k a_{k'}^* \exp\{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{l}\} \\ &= S \sum_\rho \sum_k \sum_{K'} a_k a_{k'}^* \delta_{kk'} = zS \sum_k a_k a_k^* \end{aligned} \quad (100)$$

同様にして

$$\begin{aligned} \sum_{\langle lm \rangle} S_l^+ S_m^- &= \frac{1}{2} \sum_l \sum_\rho \frac{2S}{N} \sum_k \sum_{K'} a_k a_{k'}^* \exp[-i\{(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{l} + \mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\rho}\}] \\ &= zS \sum_k \gamma_k a_k a_k^* \end{aligned} \quad (101)$$

が得られる。ただし、 γ_k は式 (85) で定義された式である。式 (100) と式 (101) を式 (98) に代入して

$$\mathcal{H} = -zJNS(S+1) + 2zJS \sum_k (1 - \gamma_k) \left(a_k a_k^* + \frac{1}{2} \right) \quad (102)$$

$$= -zJNS^2 + \sum_k \epsilon_k a_k a_k^* \quad (103)$$

ただし

$$\epsilon_k = 2zJS(1 - \gamma_k) \quad (104)$$

となる。式 (103) の $a_k a_k^* = n_k$ は $\mathbf{k}$ の波数を持ったスピン波の数である。式 (104) の ϵ_k は波数 $\mathbf{k}$ を持ったスピン波のエネルギーであり、古典的な取り扱いの結果と一致する。また、式 (102) の右辺の最後の 1/2 は $n_k = 0$ でも存在し、 S に比例する。これを 0 点エネルギーという。

4.3 Holstein-Primakoff の理論

スピンの大きさが S で z 成分が m であるスピン関数を Θ_S^m とする。 m は $S, S-1, \dots, -S$ の $2S-1$ 個の値をとることができる。量子力学の角運動量の公式から

$$\begin{aligned} S^+ \Theta_S^m &= \sqrt{(S-m)(S+m+1)} \Theta_S^{m+1} \\ S^- \Theta_S^m &= \sqrt{(S+m)(S-m+1)} \Theta_S^{m-1} \\ S^z \Theta_S^m &= m \Theta_S^m \end{aligned} \quad (105)$$

である。特に $S = 1/2$ の時, $m = \pm 1/2$ の値のみとるから $\Theta_{1/2}^{1/2} = \alpha$, $\Theta_{1/2}^{-1/2} = \beta$ とする。この時式 (105) は

$$\begin{aligned} S^+\alpha &= 0, \quad S^-\alpha = \beta, \quad S^z\alpha = \frac{1}{2}\alpha \\ S^+\beta &= \alpha, \quad S^-\beta = 0, \quad S^z\beta = -\frac{1}{2}\beta \end{aligned} \quad (106)$$

となる。ここで,

$$n = S - S^z \quad (107)$$

で定義される演算子を導入する。 S^z は対角化されていて固有値は m であるから n も対角化されていてその固有値は

$$n = S - m \quad (108)$$

この固有値 n はスピンの z 成分が S からどれだけずれているかを表しているの、演算子 n は spin deviation operator と呼ばれる。

スピン波の理論ではスピンの成分より spin deviation の方がより重要な量である。そこでスピン関数 Θ_s^m よりも spin deviation を明示した $F_s(n)$ を以後用い, Θ_s^{m-1} , Θ_s^{m+1} も同様に $F_s(n+1)$, $F_s(n-1)$ とする。そこで式 (105) を変形してやると

$$S^+F_s(n) = \sqrt{n(2S-n+1)}F_s(n-1) = \sqrt{2S}\sqrt{1-\frac{n-1}{2S}}\sqrt{n}F_s(n-1) \quad (109)$$

$$S^-F_s(n) = \sqrt{(2S-n)(n+1)}F_s(n+1) = \sqrt{2S}\sqrt{n+1}\sqrt{1-\frac{n}{2S}}F_s(n+1) \quad (110)$$

$$S^zF_s(n) = (S-n)F_s(n) \quad (111)$$

となる。ここでボーズ粒子の生成, 消滅演算子 a^* , a を導入する。1つの準位に n 個の粒子が存在している状態を $c(n)$ で表すと

$$ac(n) = \sqrt{nc(n-1)} \quad (112)$$

$$a^*c(n) = \sqrt{n+1}c(n+1) \quad (113)$$

$$a^*a^*c(n) = nc(n) \quad (114)$$

が得られる。spin deviation をボーズ粒子とみなすと $F_s(n)$ を $c(n)$ に対応させることができる。そこから式 (111) と式 (114) を比較すると

$$S^z = S - a^*a \quad (115)$$

の対応が存在することになる。さらに式 (109) と式 (112) を比較すると

$$S^+ = \sqrt{2S}f(S)a \quad (116)$$

$$f(S) = \sqrt{1-\frac{a^*a}{2S}} = \sqrt{1-\frac{n}{2S}} \quad (117)$$

の対応がある。同様に

$$S^- = \sqrt{2S} a^* f(S) \quad (118)$$

である。こうしてスピン演算子をボーズ演算子で表すことができた。この場合のボーズ演算子を Holstein-Primakoff の演算子という。

次に $f(S)$ の取り扱いについて考える。まず、平方根を展開して

$$\begin{aligned} f(S) &= 1 - \frac{a^* a}{4S} - \frac{a^* a a^* a}{32S} - \dots \\ &= 1 - \frac{n}{4S} - \frac{n^2}{32S} - \dots \end{aligned} \quad (119)$$

と表すとする。尚、この Holstein-Primakoff の演算子は交換関係を満たす。

今、 z 軸方向に外部磁場 H が加わっている時の強磁性体のハミルトニアンを Holstein-Primakoff の演算子を使って書き表す。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -2J \sum_{\langle lm \rangle} (S_l \cdot S_l - g\mu_B H \sum_l S^z) \\ &= -2J \sum_{\langle lm \rangle} \{ S^2 + S a_l^* f_l(S) f_m(S) a_m + S f_l(S) a_l a_m^* f_m(S) \\ &\quad - S a_l^* a_l - S a_m^* a_m - a_l^* a_l a_m^* a_m \} - g\mu_B H \sum_l (S - a_m^* a_l) \end{aligned} \quad (120)$$

これ以後、演算子を含まない $-zJNS^2 - g\mu_B NHS$ は省略する。

式 (120) の固有値を求めることは非常に難しい。その要因は $f_l(S)$, $f_m(S)$ と $a_l^* a_l a_m^* a_m$ の項が存在するためである。 $f_l(S)$, $f_m(S)$ は式 (119) を用いて展開し、4 次以上の項を全て省略すると

$$\mathcal{H}_0 = 4JS \sum_{\langle lm \rangle} (a_l^* a_l - a_m^* a_m) + g\mu_B H \sum_l a_m^* a_l \quad (121)$$

となり、ここで l と m について対称であるから

$$\sum_{\langle lm \rangle} a_l^* a_l = \sum_{\langle lm \rangle} a_m^* a_m, \quad \sum_{\langle lm \rangle} a_l^* a_m = \sum_{\langle lm \rangle} a_l a_m^* \quad (122)$$

となる関係式を使用した。

続いて式 (121) の固有値を求める。まず、 a_l , a_l^* をフーリエ変換する。

$$a_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) a_k \quad (123)$$

$$a_l^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) a_k^*$$

この変化によって生じた a_k , a_k^* もボーズ演算子である。逆変換をすると

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) a_l \quad (124)$$

$$a_k^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) a_l^*$$

であり、交換関係は

$$\begin{aligned}
 [a_k, a_{k'}^*] &= \frac{1}{N} \sum_l \sum_{l'} \exp\{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{l}')\} [a_l, a_{l'}^*] \\
 &= \frac{1}{N} \sum_l \sum_{l'} \exp\{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{l}')\} \delta_{ll'} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_l \exp\{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{l}\} = \delta_{kk'}
 \end{aligned} \tag{125}$$

と交換関係を満たしている。同様に

$$[a_l, a_{l'}] = 0, [a_k^*, a_{k'}^*] = 0 \tag{126}$$

も満たしている。式(123)を式(121)に代入して計算すると

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k \{2zJS(1 - \gamma_k) + g\nu_B H\} a_k^* a_k = \sum_k \epsilon_k n_k \tag{127}$$

ただし、 ϵ_k は

$$\epsilon_k = 2zJS(1 - \gamma_k) + g\nu_B H \tag{128}$$

である。この結果 $\mathcal{H}_0$ で記述される体系は、波数 $\mathbf{k}$ 、エネルギー ϵ_k を持ったボーズ粒子の性質を持つ自由粒子の体系である。この粒子がスピン波、もしくは magnon と呼ばれるものである。そのエネルギー ϵ_k は第4.1節の式(83)、第4.2節の式(104)と一致している。式(127)から、全ての $\mathbf{k}$ で $n_k = 0$ である時、つまり magnon が全く存在していない時が強磁性体の基底状態である。

4.4 反強磁性体におけるスピン波の理論

反強磁性体のスピン波の理論は最初、Anderson が半量子的な方法で求めた。その後、久保が強磁性体における Holstein-Primakoff の量子的な方法を反強磁性体に拡張した。

反強磁性体の格子を2つの部分格子、 a 格子、 b 格子とし、 a 格子のスピンは全て+向き、 b 格子のスピンは全て-向きの状態であると考ええる。 a 格子のスピン演算子は強磁性体と同じであるから Holstein-Primakoff の演算子を用いて a 格子の中の $\mathbf{l}$ の位置のスピン演算子は

$$\begin{aligned}
 S_l^+ &= \sqrt{2S} f_l(S) a \\
 S_l^- &= \sqrt{2S} a_l^* f_l(S) \\
 S_l^z &= S - a_l^* a_l
 \end{aligned} \tag{129}$$

ただし、

$$f_l(S) = \sqrt{1 - \frac{a_l^* a_l}{2S}} \tag{130}$$

である。次に b の格子スピンは $-$ 向きであることを考慮して b 格子の中の m の位置のスピン演算子は

$$\begin{aligned} S_m^+ &= \sqrt{2S} b_m^* f_m(S) \\ S_m^- &= \sqrt{2S} f_m(S) b \\ S_m^z &= -S + b_m^* b_m \end{aligned} \quad (131)$$

ただし,

$$f_m(S) = \sqrt{1 - \frac{b_m^* b_m}{2S}} \quad (132)$$

である。ここで b_m^* , b_m は m のスピンの spin deviation の生成及び、消滅演算子である。これらの演算子には

$$[a_l, a_{l'}^*] = \delta_{ll'}, [b_m, b_{m'}^*] = \delta_{mm'} \quad (133)$$

$$[a_l, b_m] = [a_l^*, b_m] = [a_l, b_m^*] = [a_l^*, b_m^*] = 0$$

の関係があるため、お互いに独立なボーズ演算子である。

反強磁性体のハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = 2|J| \sum_{\langle lm \rangle} (\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m) - g\mu_B H^z \left(\sum_l S_l^z + \sum_m S_m^z \right) - D \left\{ \sum_l (S_l^z)^2 + \sum_m (S_m^z)^2 \right\} \quad (134)$$

とおく。ただし、 D は異方性エネルギー一定数であり、 $\pm z$ が容易軸である。このハミルトニアンを式 (129) と式 (131) を代入して書き直すと

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -z|J|NS^2 - DNS^2 - g\mu_B NH^z S \\ &+ 2|J|S \sum_{\langle lm \rangle} \left(a_l^* a_l + b_m^* b_m + f_l a_l f_m b_m + a_l^* f_l b_m^* f_m - \frac{1}{S} a_l^* a_l b_m^* b_m \right) \\ &+ g\mu_B H^z \left(\sum_l a_l^* a_l - \sum_m b_m^* b_m \right) \\ &+ D \left[\sum_l \{ (2S-1) a_l^* a_l - a_l^* a_l^* a_l a_l \} + \sum_l \{ (2S-1) b_m^* b_m - b_m^* b_m^* b_m b_m \} \right] \end{aligned} \quad (135)$$

となり、強磁性体のときと同様に f_l , f_m を近似し、演算子について 4 次以上の項を省略すると式 (135) は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= -z|J|NS^2 - DNS^2 - g\mu_B NH^z S \\ &+ 2|J|S \sum_{\langle lm \rangle} (a_l^* a_l + b_m^* b_m + a_l b_m + a_l^* b_m^*) \\ &+ g\mu_B H^z \left(\sum_l a_l^* a_l - \sum_m b_m^* b_m \right) \\ &+ D(2S-1) \left(\sum_l a_l^* a_l + \sum_m b_m^* b_m \right) \end{aligned} \quad (136)$$

強磁性体の時と同様に a_l , a_l^* , b_m , b_m^* をフーリエ変換して

$$a_l = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_l \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) a_k, \quad a_l^* = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) a_k^* \quad (137)$$

$$b_m = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_m \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}) b_k, \quad b_m^* = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_m \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}) b_k^*$$

が得られ, 式(133)の関係から a_k , a_k^* , b_k , b_k^* は

$$[a_k, a_{k'}^*] = [b_k, b_{k'}^*] = \delta_{kk'} \quad (138)$$

$$[a_k, b_k] = [a_k^*, b_k] = [a_k, b_k^*] = [a_k^*, b_k^*] = 0$$

であることがわかる。従って a_k , a_k^* , b_k , b_k^* もそれぞれボーズ演算子である。式(137)を式(136)に代入すると

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & -z|J|NS^2 - DNS^2 - g\mu_B NH^z S \\ & + 2z|J|S \sum_k \{ (1 + h^z + d) a_k^* a_k + (1 - h^z + d) b_k^* b_k + \gamma_k (a_k b_k + a_k^* b_k^*) \} \end{aligned} \quad (139)$$

ここで

$$h^z = \frac{g\mu_B H^z}{2z|J|S}, \quad d = \frac{D(2S-1)}{2z|J|S} \quad (140)$$

であり, γ_k は式(85)で定義されたものである。式(139)はまだ対角化されていない。そこでさらに次のような変換を行う。

$$a_k = \alpha_k \cosh \theta_k - \beta_k^* \sinh \theta_k, \quad a_k^* = \alpha_k^* \cosh \theta_k + \beta_k \sinh \theta_k \quad (141)$$

$$b_k = -\alpha_k^* \sinh \theta_k + \beta_k \cosh \theta_k, \quad b_k^* = -\alpha_k \sinh \theta_k + \beta_k^* \cosh \theta_k$$

この逆変換は

$$\alpha_k = a_k \cosh \theta_k + b_k^* \sinh \theta_k, \quad \alpha_k^* = a_k^* \cosh \theta_k + b_k \sinh \theta_k \quad (142)$$

$$\beta_k = a_k^* \sinh \theta_k + b_k \cosh \theta_k, \quad \beta_k^* = a_k \sinh \theta_k + b_k^* \cosh \theta_k$$

この新たな演算子 α_k , α_k^* , β_k , β_k^* も式(133), 式(138)から

$$[\alpha_k, \alpha_{k'}^*] = [\beta_k, \beta_{k'}^*] = \delta_{kk'} \quad (143)$$

$$[\alpha_k, \beta_k] = [\alpha_k^*, \beta_k] = [\alpha_k, \beta_k^*] = [\alpha_k^*, \beta_k^*] = 0$$

の関係が導かれる。よってこの演算子もボーズ演算子である。式 (141) を式 (139) に代入して

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_0 = & -z|J|NS^2 - DNS^2 - g\mu_B NH^z S \\
& + 2z|J|S \sum_k [(1+d)(\cosh 2\theta_k - 1) - \gamma_k \sinh 2\theta_k \\
& + \{(1+d) \cosh 2\theta_k - \gamma_k \sinh 2\theta_k + h^z\} \alpha_k^* \alpha_k \\
& + \{(1+d) \cosh 2\theta_k - \gamma_k \sinh 2\theta_k - h^z\} \beta_k^* \beta_k \\
& - \{(1+d) \sinh 2\theta_k - \gamma_k \cosh 2\theta_k\} (\alpha_k \beta_k + \alpha_k^* \beta_k^*)]
\end{aligned} \quad (144)$$

ここで θ_k は式 (144) の $\alpha_k \beta_k + \alpha_k^* \beta_k^*$ を消すようにして決める。すると

$$\tanh 2\theta_k = \frac{\gamma_k}{1+d} \quad (145)$$

となる。この式を式 (144) に代入すると

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_0 = & -z|J|NS^2 - DNS^2 - g\mu_B NH^z S \\
& + 2z|J|S \sum_k \left[\sqrt{(1+d)^2 + \gamma_k^2} - (1+d) \right. \\
& \left. + \left\{ \sqrt{(1+d)^2 + \gamma_k^2} + h^z \right\} \alpha_k^* \alpha_k + \left\{ \sqrt{(1+d)^2 + \gamma_k^2} - h^z \right\} \beta_k^* \beta_k \right]
\end{aligned} \quad (146)$$

以上でハミルトニアンは対角化された。ここに現れた励起子は反強磁性体のスピン波で波数 k に対し、2 種類のモード $\alpha_k^* \alpha_k$ と $\beta_k^* \beta_k$ が存在する。それぞれのスピン波のエネルギーを ϵ_k^+ と ϵ_k^- とすると

$$\epsilon_k^\pm = 2z|J|S \sqrt{(1+d)^2 + \gamma_k^2} \pm g\mu_B H^z \quad (147)$$

が得られる。もし外部磁場がなく、異方性エネルギーも小さければ、 $\epsilon_k^\pm$ は k が小さい領域では k に比例する。強磁性体のスピン波の場合、スピン波のエネルギーは k の 2 乗に比例するのでこの点で大きく異なる。波数 k とエネルギー ϵ_k の関係を図 26 に示す。

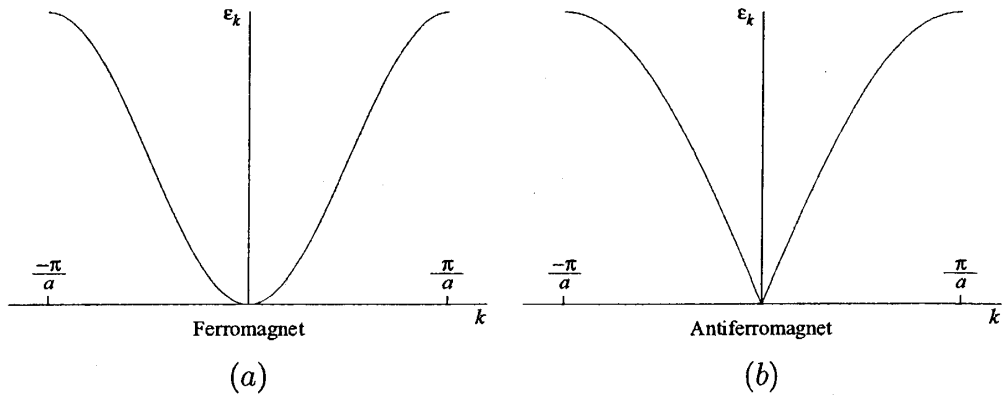
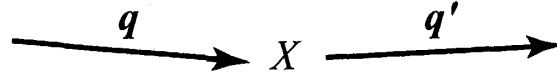


図 26: 波数 k とエネルギー ϵ_k の関係。(a) 強磁性体, (b) 反強磁性体

4.5 ラマン過程による緩和

図 27 にラマン過程による緩和を示す。ただし、実際はもっと複雑である。核スピンのフリップすることによって波数 k を持ったスピン波が消滅し、 k' を持ったスピン波が生成されることを意味している。

Raman relaxation process



X : Nuclear spin flip

図 27: ラマン過程による緩和。X は核スピンのフリップを表す。

この時、エネルギー保存則から k, k' それぞれのエネルギーを $E_k, E_{k'}$ とすると $AS + E_k = E_{k'}$ を満たす必要がある。ただし、 A は超微細結合定数である。ここで問題が生じる。それは角運動量の縦成分の保存により、電子スピンに変化を与えることなく、核スピンのフリップする必要がある。そのため、通常等方的な超微細相互作用は次のように表されるが、

$$AI \cdot S = A \left\{ I_z S_z + \frac{1}{2} (I^+ S^- + I^- S^+) \right\} \quad (148)$$

この中に $I^+ S^z$ の項は存在しない。しかし、周囲の状況によってラマン過程による緩和が起こりうる。もし交換相互作用が異方的であるなら角運動量の z 成分の保存は要求されない。それはつまり、 $[S^z + I^z, \mathcal{H}]$ が交換可能でないことを意味する。ここでラマン過程による緩和を誘起する $A^{xz} I^x S^z$ の項を加える。交換相互作用が等方的であるとするが、しかし電子スピンと核スピンの量子化軸の間の角度 θ が存在し、ラマン過程による核磁気緩和によって生じる項は $(1/2)AI^+ S^z \sin \theta$ で表される。もし、試料に容易軸があるなら、外部磁場 H によって電子スピンの軸の法線方向に角度を持つ。核スピンの軸は $\tan \theta = H/H_{hf}$ で決まる角度 θ の分だけ傾く。ここで H_{hf} は超微細場であり、 $H_{hf} = AS/g_N \mu_N$ で表される。反強磁性体の場合は、電子スピンがお互いに反平行であったのが、外部磁場によって $\tan \phi = H/(2H_e + H_A)$ で決まる角度 ϕ だけ容易軸から傾く。ただし、 H_e は交換磁場で $\hbar \omega_e = g \mu_B H_e$ 、 H_A は異方性磁場で $\hbar \omega_A = g \mu_B H_A$ である。今、容易軸からの傾きが小さいとするならスピン波スペクトルへの影響は小さく、無視できると考える。

まず、強磁性体の場合のラマン過程による緩和を記述する。もし核スピンの量子化軸が電子スピンの量子化軸から θ だけ傾いていた場合、核スピン緩和を生み出す相互作用は

$$\mathcal{H}' = -\frac{A}{2N} I^+ \sin \theta \sum_{k, K'} a_k^* a_{k'} \quad (149)$$

であり、第 3.8 節の式 (64) に代入すると T_1^{-1} は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} \left(\frac{A}{2N} \right)^2 \sin^2 \theta \sum_{k, k'} n_{k'} (1 + n_k) \delta(E_k - E_{k'} - AS) \quad (150)$$

n_k は温度 T における波数 k を持つスピン波の平均の数であり,

$$n_k = \langle a_k^* a_k \rangle = \frac{1}{\exp(E_k/k_B T) - 1} \quad (151)$$

で表される。また, 核スピンのフリップする時のエネルギー AS は E_k と比べて十分小さいと考え, 省略する。式 (150) の和を積分で置き換える。

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{4\pi}{\hbar} \left(\frac{A}{2N} \right)^2 \sin^2 \theta \frac{V^2}{(2\pi)^2} (4\pi)^2 \\ &\times \int_0^{k_{\max}} \int_0^{k_{\max}} k^2 dk k'^2 dk' \frac{\exp(E_k/k_B T)}{\{\exp(E_k/k_B T) - 1\}^2} \delta(E_k - E_{k'}) \end{aligned} \quad (152)$$

ここで V は試料の体積で単純立方格子の場合 Na^3 である。長波長近似を用いると

$$E_k \sim g\mu_B H + 2JSk^2 a^2 \quad (153)$$

と近似できる。 $k_B T \ll 2JS$ の時, 式 (153) を用いて積分の範囲を $g\mu_B H$ から ∞ とすると式 (152) は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A^2}{\hbar} \frac{\sin^2 \theta}{2(2\pi\hbar\omega_e)^3} \int_{g\mu_B H}^{\infty} dE (E - g\mu_B H) \frac{\exp(E/k_B T)}{\{\exp(E/k_B T) - 1\}^2} \quad (154)$$

となる。ただし $\hbar\omega_e = 2JS$ である。続いて $x = E/k_B T$, $x_0 = g\mu_B H/k_B T$ とおくと部分積分を用いて

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A^2}{\hbar^2 \omega_e} \frac{\sin^2 \theta}{2(2\pi)^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_e} \right)^2 \int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{\exp(x) - 1} \quad (155)$$

を得る。また, 積分公式を使って $g\mu_B H \ll k_B T$ の極限では

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{A^2}{\hbar^2 \omega_e} \frac{\sin^2 \theta}{2(2\pi)^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_e} \right)^2 \ln \left(\frac{k_B T}{g\mu_B H} \right) \quad (156)$$

と近似できる。

反強磁性体におけるラマン過程による緩和は第 4.4 節の時と同様にスピンの + 向きの格子と - 向きの格子の 2 つの副格子に分けて考える。反強磁性体の場合の $\mathcal{H}'$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_i &= -\frac{A}{2N} \sin \theta (I_i^+ + I_i^-) \sum_{k, k'} \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i\} \\ &\times (\cosh \theta_k \cosh \theta_{k'} \alpha_k^* \alpha_{k'} + \sinh \theta_k \sinh \theta_{k'} \beta_k \beta_{k'}^*) \end{aligned} \quad (157)$$

で表され, ここで

$$2 \cosh \theta_k \sinh \theta_k = -\frac{\omega_e \gamma_k}{\omega_k}, \quad (\cosh \theta_k)^2 + (\sinh \theta_k)^2 = \frac{\omega_e + \omega_A}{\omega_k} \quad (158)$$

$$\omega_k^2 = (\omega_e + \omega_A)^2 - (\omega_e \gamma_k)^2$$

である。強磁性体と同様に T_1^{-1} の計算を行うと

$$\frac{1}{T_1} = \frac{A^2}{\hbar^2 \omega_e} \frac{8 \sin^2 \theta}{(2\pi)^3 b^6} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_e} \right)^3 \int_{T_{AE}/T}^{\infty} \frac{x dx}{\exp(x) - 1} \quad (159)$$

$$k_B T_{AE} = \hbar \omega_{AE} = g \mu_B (2 H_e H_A)^{1/2}$$

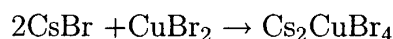
が得られる。反強磁性体の場合は $\hbar \omega_e = 2 J_z S$ である。この結果から、ラマン過程による緩和について強磁性体では温度の 2 乗に比例し、反強磁性体の場合は温度の 3 乗に比例することがわかる。

尚、この章は文献 [31–33] を参照した。

5 実験方法及び実験装置

5.1 試料作成

本研究で用いた試料 Cs_2CuBr_4 は



の反応式で作られる。 Cs_2CuBr_4 の単結晶は、 CsBr と CuBr_2 のモル比が 2 : 1 の水溶液を蒸発させることによって得られる。単結晶試料 Cs_2CuBr_4 は、以下の手順で作成した。

1. CsBr と CuBr_2 のモル比が 2 : 1 になるように秤量し、それぞれをビーカーに入れて蒸留水に溶かす。
2. CsBr と CuBr_2 のそれぞれの水溶液を混合し、ビーカーにラップをかける。
3. 温度を 20 ~ 30 °C に設定した恒温槽で水溶液を蒸発させる。またラップに開ける穴の数で水溶液の蒸発速度を調節する。
4. 水溶液の底から単結晶の Cs_2CuBr_4 が成長する。

このようにして得られた単結晶試料 Cs_2CuBr_4 は茶褐色で ab 面で劈開する。また劈開した ab 面内には筋が入っており、その筋に沿った方向が結晶の a 軸となる [36]。

5.2 NMR 測定方法

5.2.1 スピンエコー

Erwin Hahn は、第一パルスの τ 時間後に第二の $\pi/2$ のパルスをかけると 2τ 時間後にあらたに自由誘導の信号が現れることを発見した。Hahn は実験的にスピンエコーを発見したが、その後エコーの存在をブロッホ方程式から導いた。この解によると、 τ を変えるにつれてエコーの振幅が時定数 T_2 をもって指数関数的に減衰する。このようにして、エコーによって磁場の不均一度よりもはるかに狭い線幅を測定する方法が得られた。この方

法において、第一パルスをも $\pi/2$ 、第二パルスを π とする $\pi/2 - \pi$ パルス系列は、Carr と Purcell によって最初に報告された。 z 方向に静磁場 H が印加されているもて、最初は熱平衡にあるスピンを考える。熱平衡磁化 M_0 は図 28 (a) に示すように H の方向を向いている。試料全体にわたって磁場にひろがりがあると仮定し、その磁場の平均値を H_0 とする。また、 T_1 と T_2 の効果を見捨てることと仮定して考える。

$t = 0$ で、平均磁場 H_0 で共鳴条件を満たす振動数 $\omega = \gamma H_0$ の回転磁場 H_1 をかける。ここで H_1 は十分に強いとしてパルス長は無視できるくらい短いと考える。最初のパルスの直前と直後の時刻をそれぞれ $t = 0^-$ と $t = 0^+$ で表し、2 番目のパルスの直前と直後の時刻をそれぞれ $t = \tau^-$ と $t = \tau^+$ で表す。スピンの振る舞いを見るために x 軸を H_1 の方向にとり γH_0 で回転する座標系をとる。まず、 $\pi/2$ パルスによって M_0 は y 方向に倒れる (図 28 (b))。このとき静磁場が均一であれば試料中の全てのスピンは γH_0 で歳差運動をするから試料中の各部分の磁化は y 方向を向いたままとなる。磁場が不均一であるときは、歳差運動の速さにばらつきが生じるためその位相が乱れる。ここで、試料中の微小な部分の核磁化 δM を考え、歳差運動が γH_0 より速いものを δM^+ とし、遅いものを δM^- とする。 T_1 過程を見捨れているので時間間隔 $t = 0^+ \sim \tau$ の間では全ての δM は $x - y$ 平面内にとどまっている。しかし、 $t = \tau^-$ に近づくと、その面内の δM^+ の方向は y 方向からある角度 θ だけ進み、 δM^- は θ だけ遅れる (図 28 (c))。ここで θ は

$$\theta = \gamma \delta H \tau \quad (160)$$

で与えられる。ただし

$$\delta H = H - H_0 \quad (161)$$

は H の不均一を表す。つまり、 δM^+ または δM^- のいずれかになる要因は δH の符号が正か負のどちらかによるものである。次に、 $t = \tau$ で π パルスにかかる。 π パルスの直後の状況を図 28 (d) に示す。 δM^+ の方位に注目すると、時間間隔 $t = \tau \sim 2\tau$ の間に δM^+ はふたたび同じ角度 θ だけ進み、逆に δM^- は θ だけ遅れる。そして $t = 2\tau$ で $-y$ 方向に揃うことが分かる (図 28 (e))。このことはすべてのスピンに対して、それが受ける δH がどんな大きさでも成り立つ。

このようにしてすべてのスピンは $t = 2\tau$ で位相が揃うが、磁場の不均一のためにふたたび位相が乱れて自由誘導減衰 (FID) の信号が観測される。その様子を図 29 に示す。ここで $t = 2\tau$ 以降のエコーの減衰は $t = 0^+$ 以降の FID と同じ時間の関数である。 $t = 2\tau$ 以前のエコー信号の立ち上がりは、 $t = 2\tau$ 以後の減衰の時間に関する鏡像である [28]。

5.2.2 スピン-格子緩和時間 T_1 (縦緩和時間)

核スピン-格子緩和時間 T_1 は縦緩和時間とも呼ばれ、磁場に対して垂直な向きの内部磁場の揺らぎを測定するものである。通常 T_1 の測定には飽和回復 (Saturation Recovery) 法が用いられる。一般に固体中の核スピンは線幅が広く一つのパルスでは全磁化を飽和させることができないので、図 30 のようなパルス系列を用いる。

櫛上パルスで磁化を $x - y$ 平面内に倒し、 t 秒後に回復したスピンのみが $\pi/2 - \pi$ パルス系列によってスピンエコーを生じる。 t 秒後に回復する磁化 M の z 成分 M_z は、プロッ

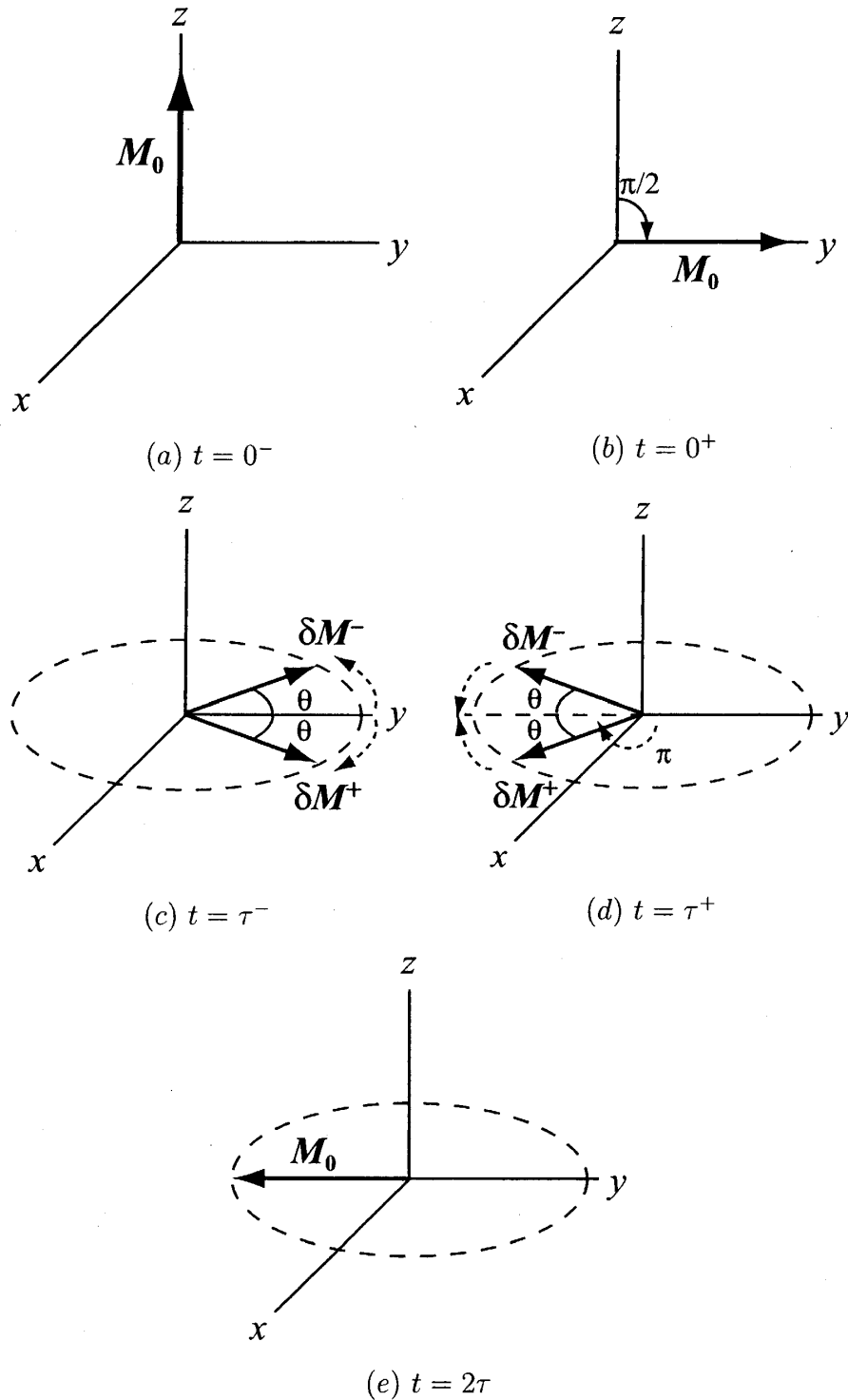


図 28: 回転座標系での $\pi/2 - \pi$ パルス系列によるスピンエコーの形成。(a) $t = 0^-$ において磁化 M_0 は z 方向に向いており、熱平衡にある。(b) $\pi/2$ パルス直後の磁化。(c) 磁化の要素 δM^+ 及び δM^- は磁場の不均一性のために角度 θ だけ多く、または少なく歳差運動している。(d) π パルスによって δM^+ , δM^- に及ぼす効果を示す。(e) 時刻 2τ で磁化の全要素が $-y$ 方向に再び揃う。

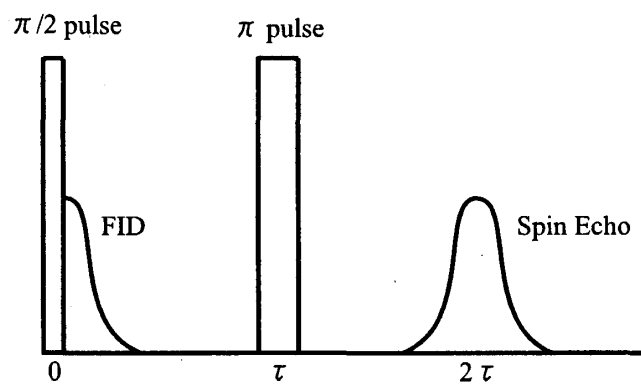


図 29: $\pi/2 - \pi$ パルス系列でのスピリエコーの様子

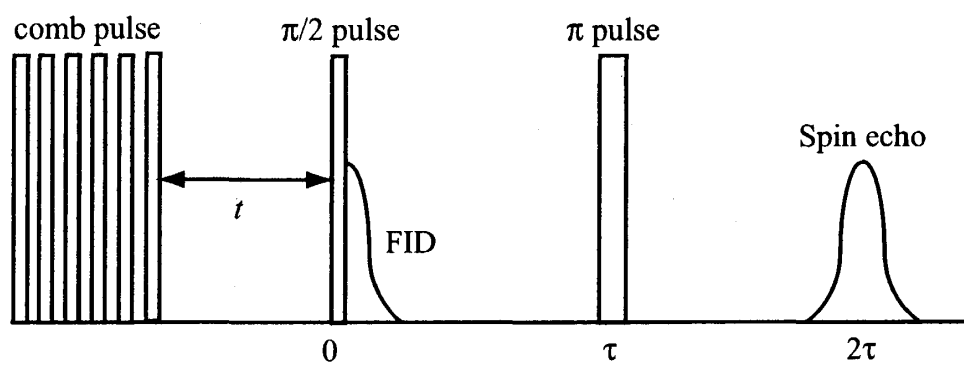


図 30: 飽和回復法でのパルス系列

ホ方程式の式 (38) を $M_x = M_y = 0$ として $t = 0$ のとき $M_z = 0$ の初期条件で積分すると与えられる。すなわち

$$M_z = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad (162)$$

となり、指数関数的に回復する [28]。

5.3 NMR 測定装置

本研究では、液体 ^3He の温度領域 (0.4 ~ 1.5 K) とプラトー領域 (14.0 ~ 15.2 T) を超える磁場範囲まで測定を行うため、東京大学物性研究所の瀧川研究室の実験装置を用いた。東京大学の NMR 測定装置のブロック図を図 31 に示す。

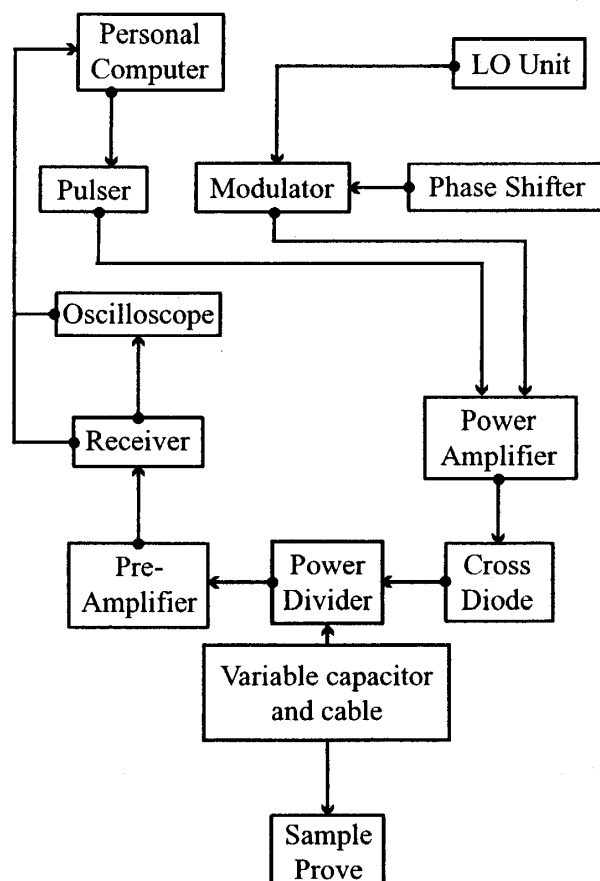


図 31: 東京大学瀧川研究室の NMR 測定装置のブロック図

パルス法 NMR においてスペクトルを描くのに、周波数を固定して磁場を掃引する方法と、磁場を固定したまま FID (free induction decay) やスピンエコーをフーリエ変換 (Fourier transformation) によって横軸が周波数のスペクトルに変換する方法がある。本研究では磁場変化が重要であるため、磁場を変化させずに測定できる後者を採用した。

6 実験結果と考察

スピンエコースペクトル

卒論の結果であるが、スピン構造を理解しやすくするため以下に示す。実験では磁場方向を b 軸に平行に固定したまま測定を行った。主に転移温度 (ゼロ磁場で $T_N = 1.4$ K) 以下で実験を行うため、液体 ^3He の温度領域 ($T = 0.37 \sim 1.5$ K), 磁化プラトー領域を含む磁場範囲での実験を行うため磁化プラトーが始まる前の 13.5 T から装置の上限である 16.0 T 直前の 15.9 T まで測定を行った。

Cs_2CuBr_4 は結晶学上性質の異なる 2 つの Cs サイトを有し、それを A-site, B-site とした。

6.1 スピンエコースペクトルの温度変化と磁場変化

$H \parallel b$ でのスピンエコースペクトルの温度変化の測定結果を図 32 に (磁場は 13.5 T で一定である), 磁場変化の測定結果を図 33 に (温度は T_N 以下の 0.46 K で一定である) 示す。図 32 は B-site のみを示してある。尚、図の横軸は外部磁場のみで局所的な内部磁場が存在しないときの共鳴周波数を f_0 とし、その f_0 からのずれを横軸の値とした。つまりこの f_0 からのずれが内部磁場の存在に対応している。

まず、温度変化の測定結果からは、

- 転移温度以上 ($T > T_N$) の常磁性相ではピークは 1 本である。
- 転移温度以下 ($T < T_N$) の秩序相ではピークは 2 本に分裂する。

という結果を得た。

そして、磁場変化の測定結果からは、

- 磁化プラトー領域 外 の磁場ではスペクトルは定性的に同じ形をしている。
- 磁化プラトー領域 外 の磁場ではピーク間に連続的な分布を持つ。
- 磁化プラトー領域 中 の磁場ではピーク間の連続的な分布が消えている。
- A-site は B-site と比較して、磁場増加に伴う f_0 からのずれが大きい。

という結果を得た。

6.2 不整合相のスピンエコースペクトル

プラトー領域の直前と直後でスペクトルに大きな変化が見られなかった。第 2.2 節の図 14 に示されている散乱ベクトルの大きさには変化が現れているが、スペクトルで見える限りでは少なくともプラトー領域を出た直後は、プラトー領域の前と同じヘリカルな不整合構造のままであると考えられる。

秩序相の温度領域 ($T < T_N$) で不整合相の磁場値 ($H > H_{c2}, H < H_{c1}$) では 2 つのピークが存在し、そのピーク間の強度はゼロではなく、連続的な分布が存在する。不整合相で

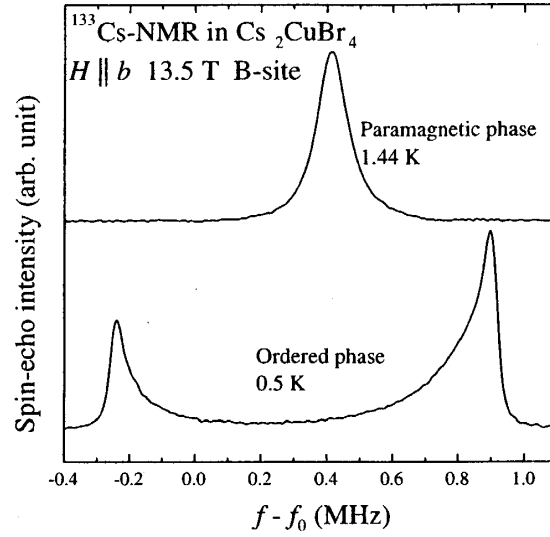


図 32: Cs_2CuBr_4 の ^{133}Cs 核スペクトルの温度変化

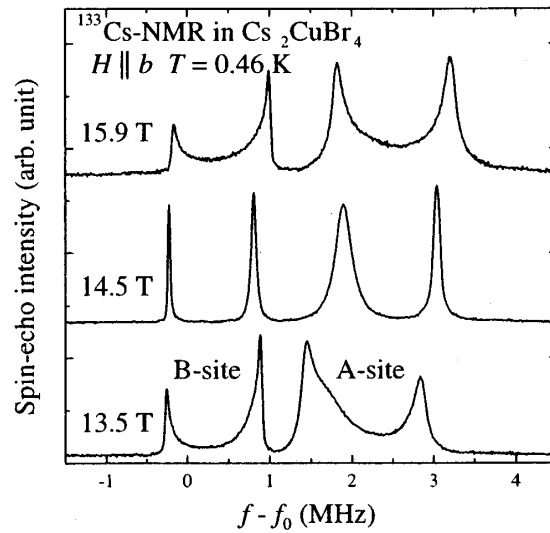


図 33: Cs_2CuBr_4 の ^{133}Cs 核スペクトルの磁場変化

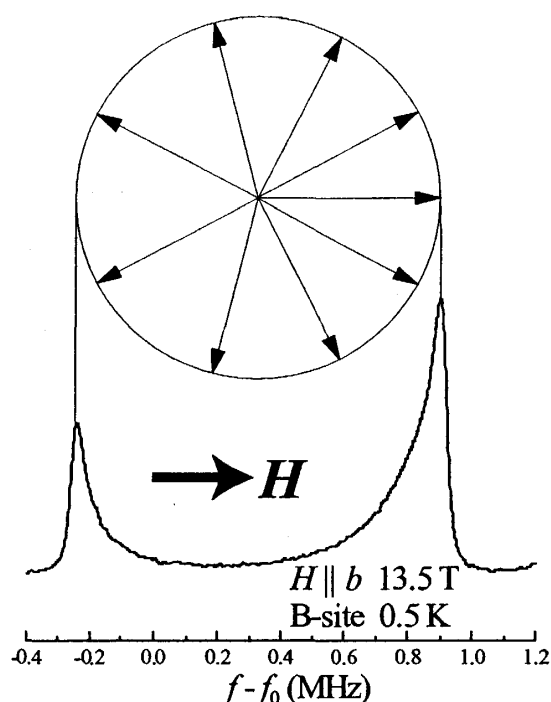


図 34: 秩序相における不整合相のスペクトルとスピン構造

のスピンは図 34 に示してあるヘリカルな構造をしているので、色々な向きのスピが存在する。NMR のスペクトルとは Cs 核の位置における超微細場成分の中で、外部磁場に平行な成分の分布を表す。ヘリカルな不整合スピン構造ではそれは連続的な分布になり、磁場と平行、反平行な向きのスピンは強度が強く、垂直に近い向きのスピンは弱くなる。磁場を b 軸方向にかけた場合スピンの bc 面内に存在し、磁気モーメントは磁場方向により大きな割合を占めるため、内部磁場の分布に偏りが出てくる。つまり、磁場と反平行な向き (down) のスピンは少なくなり、平行な向き (up) のスピンは多くなるため、低周波数側のピークは小さく、高周波数側のピークが大きくなる。

6.3 磁化プラトー領域中のスピネコースペクトル

第 6.1 節のスペクトルの磁場変化の結果からプラトー領域中のスペクトルはピーク間の連続的な分布が消えることに加え、さらに第 2.2 節の図 14 の散乱ベクトル測定の結果からは、プラトー領域中で散乱ベクトルの大きさ q はほぼ $2/3$ で一定となることから、スピン構造は up-up-down となる整合構造であると考えられている。

そこで前回の実験で得られたプラトー領域中のスペクトルの積分を行い、ピーク位置における積分強度の比較を試みた。その結果を図 35 と表 2 に示す。積分強度は B-site の低周波数側のピークを 1 とした。A-site, B-site 共にその積分強度はおよそ 1:2 となることがわかった。よってこの結果からもプラトー領域中のスピン構造は up-up-down となる整合構造であると強く示唆される。

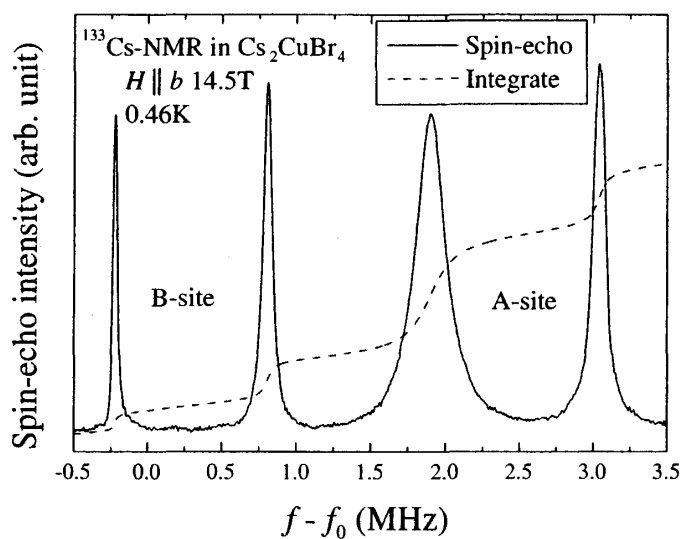


図 35: 磁化プラトー領域中のスペクトルの積分

B-site	低周波数	1.00
	高周波数	1.99
A-site	低周波数	4.81
	高周波数	2.31

表 2: プラトー領域中のスペクトルの各ピーク位置における積分強度

6.4 不整合相 - 整合相間のスピンエコースペクトル

次に、プラトー前の不整合相からプラトー中の整合相へ転移する 13.5 ~ 14.0 T の範囲で磁場を増加させながら細かく測定した結果を図 36(a) に B-site のみを示す。比較しやすい様に低い磁場のスペクトルから順に下から縦に並べて示してある。図中のスペクトルは下 2 本がプラトー領域前の不整合相, 上 3 本がプラトー領域中の整合相であると考えられる。そして真ん中の 6 本のスペクトルは不整合相と整合相が共存している可能性が見てとれる。ここで、共存していると考えられる領域を中間領域と呼ぶことにする。

同じ磁場範囲で図 36(b) に示されている磁場を減少させた場合の結果も同様に共存の可能性 (真ん中の 4 本) が見てとれる。さらに、プラトー中の整合相からプラトー後の不整合相へ転移する 15.0 ~ 15.9 T の範囲でも図 37 に示されているように同じく共存の可能性 (図 37(a) は真ん中の 3 本, (b) は真ん中の 4 本) が見てとれる。

また磁場値の決定には、コイルに使用した銅線の ^{63}Cu -NMR を行って求めた共鳴周波数を用いた。 ^{63}Cu の磁気回転比は 11.285 MHz/T でさらに銅線は導体なので Knight shift によって 0.239 % 高周波数側にシフトする。この ^{63}Cu の NMR 測定により 6 桁以上の精度で磁場値を決定できた。

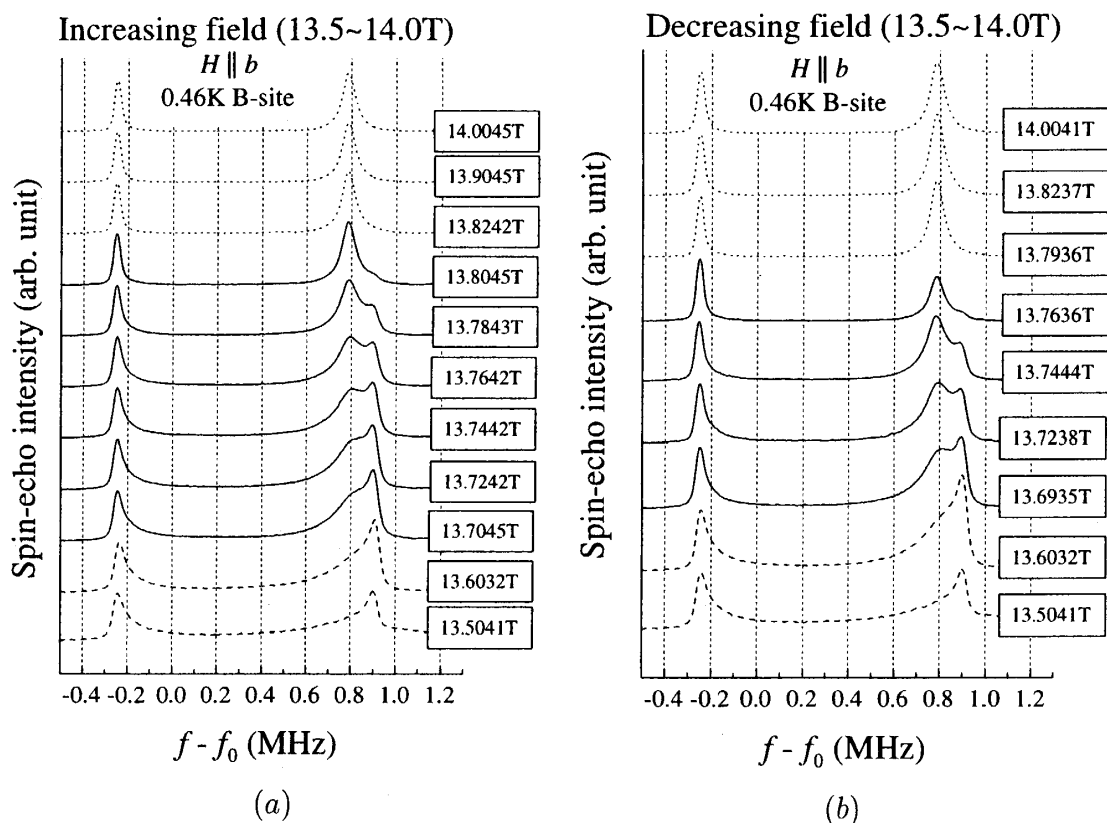


図 36: Cs_2CuBr_4 の (a) 磁場増加 (13.5 → 14.0 T), (b) 磁場減少 (13.5 ← 14.0 T) での不整合相から整合相への転移

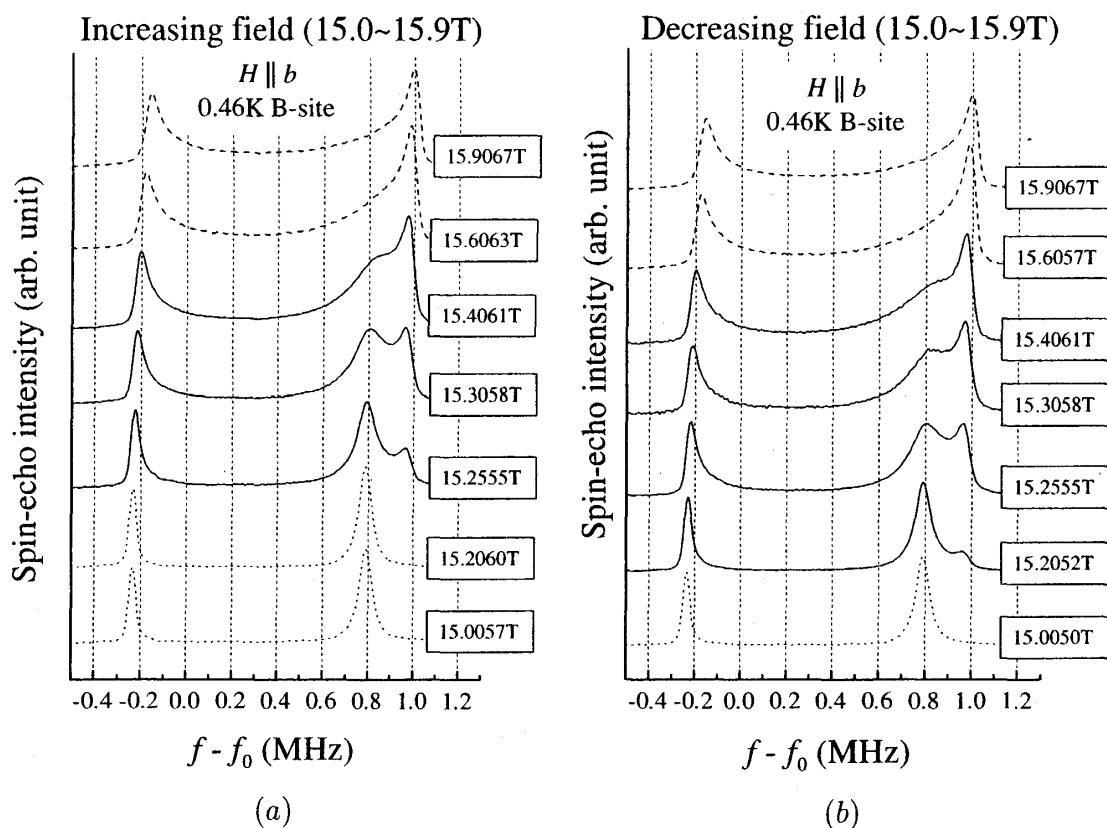


図 37: Cs₂CuBr₄ の (a) 磁場増加 (15.0 → 15.9 T), (b) 磁場減少 (15.0 ← 15.9 T) での不整合相から整合相への転移

6.5 整合相，不整合相の割合の変化

そこで，不整合相のスペクトルと整合相のスペクトルとを適当な割合で足し合わせて中間領域のスペクトルとの比較を試みた。図 36 においては不整合相のスペクトルとして 13.6 T のものを，整合相としては 14.0 T のものを，図 37 においては整合相のスペクトルとして 15.0 T のものを，不整合相としては 15.9 T のものを代表として用いた。その結果，図 38 に典型として示してあるように不整合と整合相を足し合わせたスペクトルは，中間領域のスペクトルを非常に近い形で再現することができた。中間領域の 6 本のスペクトルを再現する整合相と不整合相の割合を図 39 に示す。それぞれの割合が徐々に入れ替わっていく結果となった。

6.6 スピンエコースペクトルのヒステリシス

第 6.4 節で不整合相と整合相の間の転移では，この二相が共存していることがわかった。この節では図 36(a) に示した磁場増加の場合と図 36(b) に示した磁場減少の場合において中間領域のスペクトルを再現する整合相の割合がどのような変化をしているのか比較してみた。その結果を図 40 に示す。図 40 から整合相の割合は磁場増加の場合と磁場減少の場合でヒステリシスを持つことがわかった。同様に，不整合相の割合の磁場増加，減少に

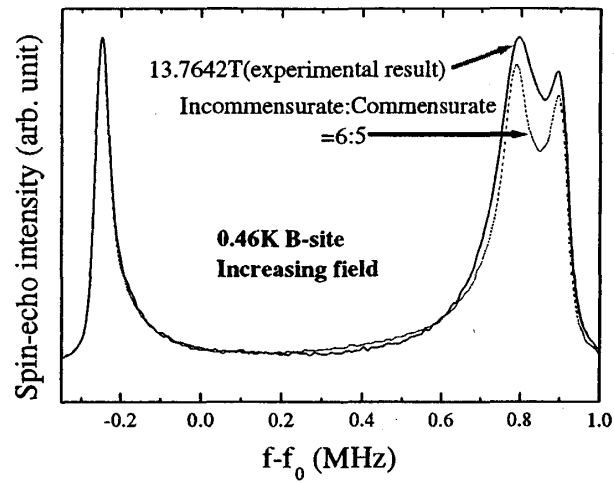


図 38: 不整合相と整合相を足し合わせたスペクトルによる中間領域のスペクトルの再現

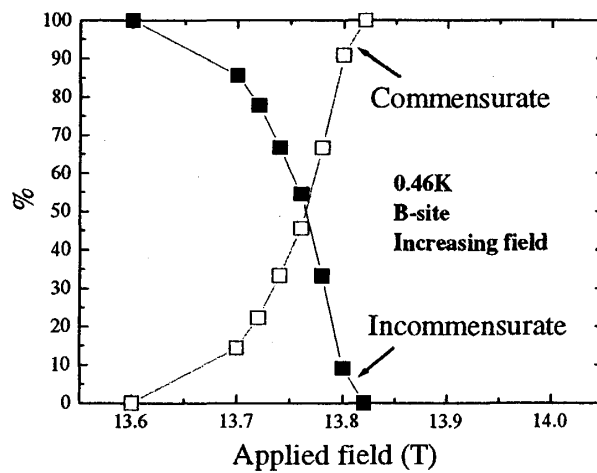


図 39: 中間領域のスペクトルを再現する整合相と不整合相の割合 (13.5 → 14.0 T)

よる変化もヒステリシスを持つ結果が得られた。さらに、図 37 に示した磁場範囲での磁場増加、減少による不整合相、整合相のそれぞれの割合の変化も同様にヒステリシスを持つ結果が得られた (図 41)。先程の二相が共存している結果と合わせて、これらの結果からプラトー領域の両端の転移は一次であると言える。

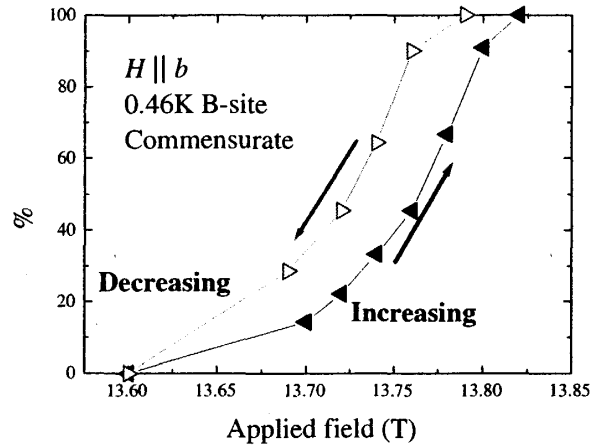


図 40: 中間領域のスペクトルを再現する整合相の割合の磁場増加、減少による変化 (13.5 ~ 14.0 T)

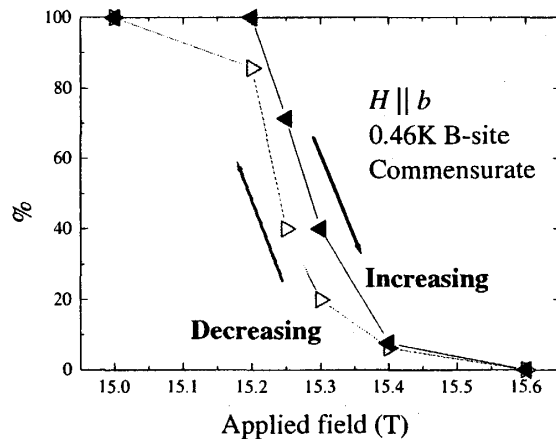


図 41: 中間領域のスペクトルを再現する整合相の割合の磁場増加、減少による変化 (15.0 ~ 15.9 T)

一次転移とは転移点において自由エネルギーそのものは連続であるが、温度による一階微分であるエントロピーや体積が不連続である転移のことである。代表的な一次転移として固体 - 液体間の転移、液体 - 気体間の転移等がある。磁性の領域では体積は磁化に相当し、磁化プラトーの両端で不連続になる。第 2.2 節の図 12(d) に示された磁化曲線でこの不連続が見られる。一次転移では自由エネルギーは 2 つの極小値を持ち、その間では均一な状態で存在しているよりも 2 相が共存している状態でエネルギーがより低くなり安定し

ている。また、ヒステリシスを持つことについては磁場が変化していき、2つの極小値が変化しても暫くはエネルギーは極小値の方が低いため、そのエネルギーのまま留まっている。ヒステリシスを持つのは、2つの極小値があるため磁場増加の場合と減少の場合で留まっているエネルギーの極小値が異なるためである [34]。

6.7 スピンエコースペクトルのシフト

6.7.1 シフトの温度依存性と臨界指数

図 42 に B-site のピーク位置のシフトの温度変化を示す (外部磁場は 15.6 T)。縦軸は f_0 からのずれを表している。 T_N で 2 つに別れて、温度低下に伴って広がっていることがわかる。 T_N 近傍で測定結果に分裂は見られないが、実際にはスペクトルの分裂は少しずつ始まっていて重なっている状態であると考えられる。分裂したあとのスペクトル強度は高周波数側の方が強いいため、重なって見えるスペクトルのピークは少し高磁場側になる。その結果として T_N 近傍のシフトが少し大きくなったと考えている。

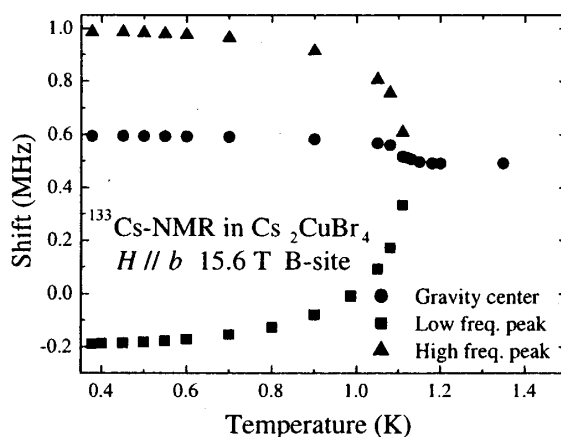


図 42: ピーク位置のシフトの温度依存性 (15.6 T)

次に縦軸をピーク間の幅とし、 T_N 付近を式 $M \sim (T_N - T)^\beta$ (M : 磁化, T : 温度, β : 臨界指数) でフィッティングして β の見積もりを行った。転移温度についてはスペクトルが分裂する直前の温度をおよその T_N とした。その結果を図 43 (13.5 T), 図 44 (13.9 T), 図 45 (14.5 T), 図 46 (15.0 T), 図 47 (15.6 T) に示し、表 3 にまとめた。

13.9 T と 15.0 T は転移点直下の測定点が少ないため、整合相は 14.5 T の結果を代表とする。 β の値は整合相より不整合相のほうが大きい結果が得られた。川村による不整合の方が少し小さくなる結果とは異なっている [26, 27]。臨界指数を決定するには転移点直下での精密な測定を必要とする。今回行った測定では、転移点直下のスペクトルのピークが重なっていることや精度の高い温度コントロールが困難であったため、臨界指数についての議論は困難であると考えられる。 T_N は概算であるため誤差が ± 10 mK 程度はあると考えられる。振舞いとしてはプラトーの真ん中で少し高くなり、プラトー領域を出るとまた下がり始めた。これは辻井らによって行われた、磁場中での比熱測定 [6] から決定された T_N の振舞いと一致するものである。

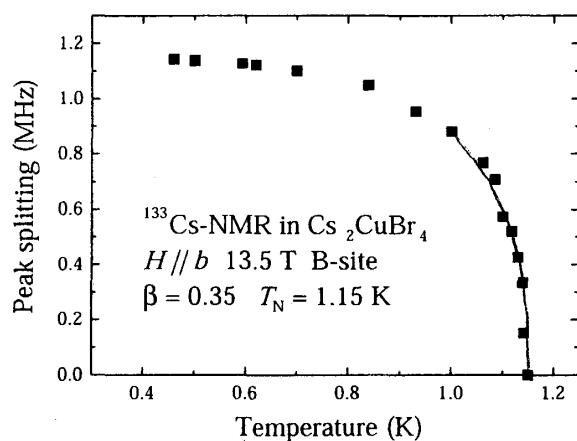


図 43: 13.5 T を印加した場合のピーク分裂の温度変化

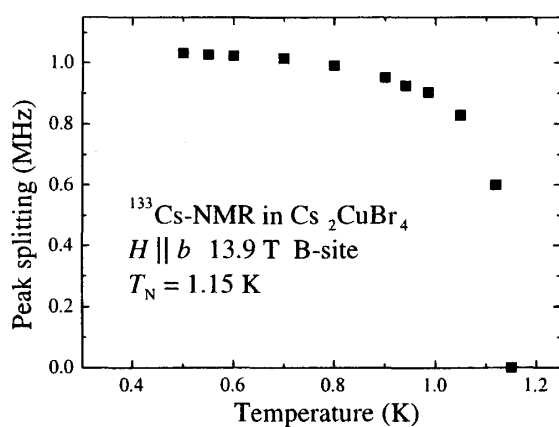


図 44: 13.9 T を印加した場合のピーク分裂の温度変化

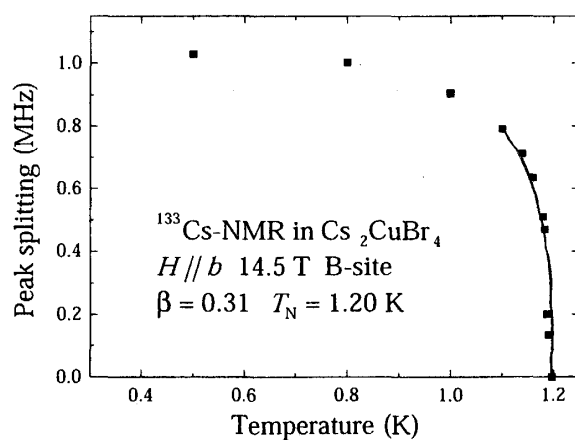


図 45: 14.5 T を印加した場合のピーク分裂の温度変化

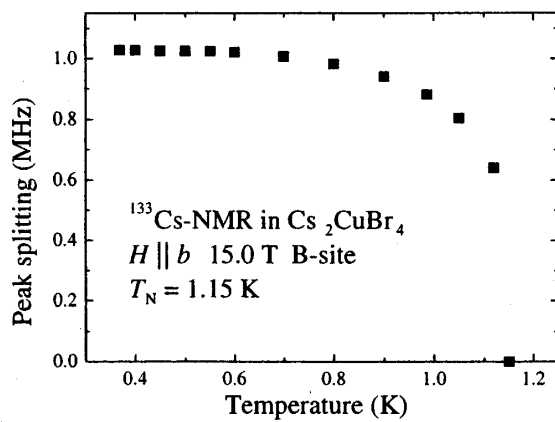


図 46: 15.0 T を印加した場合のピーク分裂の温度変化

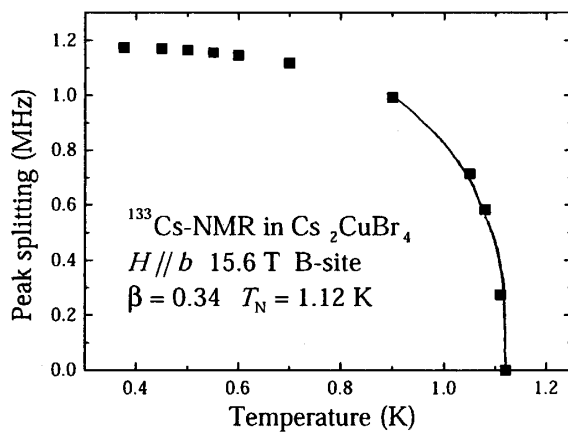


図 47: 15.6 T を印加した場合のピーク分裂の温度変化

外部磁場 (T)	β	T_N (K)
13.5	0.35	1.15
13.9		1.15
14.5	0.31	1.20
15.0		1.15
15.6	0.34	1.12

表 3: 各磁場における臨界指数と転移温度

6.7.2 シフトの磁場依存性

図 48 にスペクトルの B-site におけるピーク位置のシフトの磁場依存性の図を示す。右側には低周波数側のピーク位置のシフトを拡大したものを図 49 に示す。

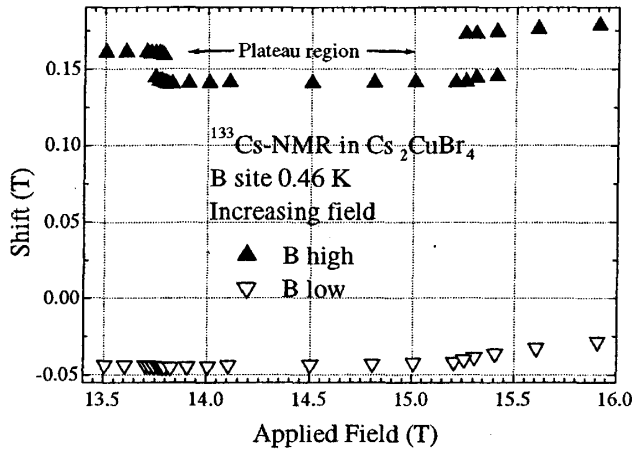


図 48: B-site のピーク位置のシフト

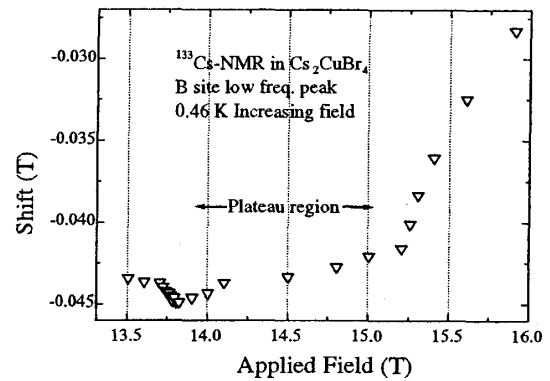


図 49: 低周波数側のピークのシフトを拡大した図

これから

- プラトー領域中で高周波数側のシフトは変化していない。
- 低周波数側のシフトはプラトー領域の両端で緩やかに増加する傾向がある。
- 低周波数側のシフトは不整合⇒整合での変化は小さいが、整合⇒不整合での変化は大きい。

という結果を得た。

7 実験結果と考察

核磁気緩和率 T_1^{-1}

^{133}Cs 核の核磁気緩和時間 T_1 の測定は、スペクトルの測定と同様、磁場方向を b 軸に平行に固定したまま行い、温度範囲は転移温度 ($T_N = 1.4$ K) 以上の 1.5 K から到達可能な最低温度である 0.37 K までで、磁場範囲は 13.5 T から装置の上限である 16.0 T 直前の 15.9 T まで測定を行った。

7.1 核磁化の回復

櫛状パルスと第一パルスの間の時間を t としたときのスピネコー強度を $M(t)$ とし、熱平衡状態でのスピネコー強度を M_0 として測定された核磁化の緩和の回復の様子の典型を図 50 に示す。縦軸を $(M_0 - M(t))/M_0$ にとり、 t の変化をプロットした。単一指数関数の式 162 でフィットした結果を図 50 の直線で示す。核磁気緩和時間 T_1 の値としては、 $T_1 = 39.6$ (ms) を得た。図 50 は Cs の B-site のピーク位置における測定結果で条件は $H \parallel b$, $H = 13.5$ T, $T = 1.17$ K である。

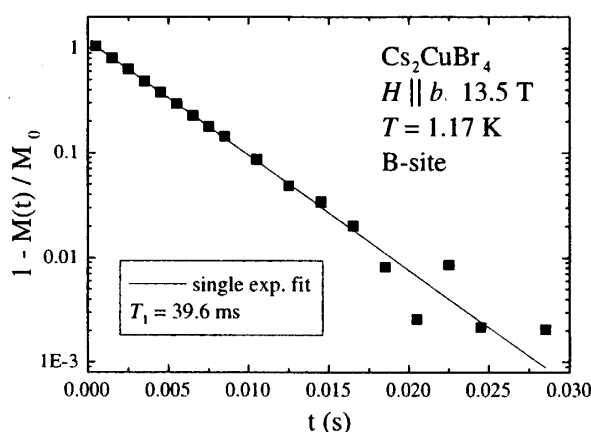


図 50: Cs_2CuBr_4 における ^{133}Cs 核の核磁気緩和の測定結果の一例

本来ならば、 ^{133}Cs 核の核スピンは $I = 7/2$ であるので核四重極相互作用を考慮した関数でフィッティングしなければならないが、図 50 からわかる様に単一指数関数でもきれいなフィッティング結果が得られているので T_1^{-1} の決定には単一指数関数を用いた。図 50 以外の測定でも T_1^{-1} の決定には同様に、単一指数関数を用いてフィッティングを行った。

7.2 T_1^{-1} の温度依存性

T_1^{-1} の温度依存性についての測定は、不整合相である $H = 13.5, 15.6$ T と、整合相である $H = 13.9, 15.0$ T の 4 つの磁場で行った。別の機会に行われた実験の $H = 14.5$ T での T_1^{-1} の温度依存性の結果も解析、考察を行う上で用いた。

尚、整合相の $H = 13.9, 15.0$ T はプラトー領域の両端の磁場と考えて測定を行った。その根拠としては第 6.4 節で述べた整合相と不整合相の共存が見られないこと、第 6.6 節で述べたスペクトルにヒステリシスが見られないこと、の 2 点が挙げられる。

まず初めに各磁場で測定した T_1^{-1} の温度依存性の全データを示す。それぞれ図 51 が 13.5 T, 図 52 が 13.9 T, 図 53 が 14.5 T, 図 54 が 15.0 T, 図 55 が 15.6 T である。この結果から整合-不整合による変化、プラトー領域の中での変化、スペクトルの位置による変化について以下で考察を行う。

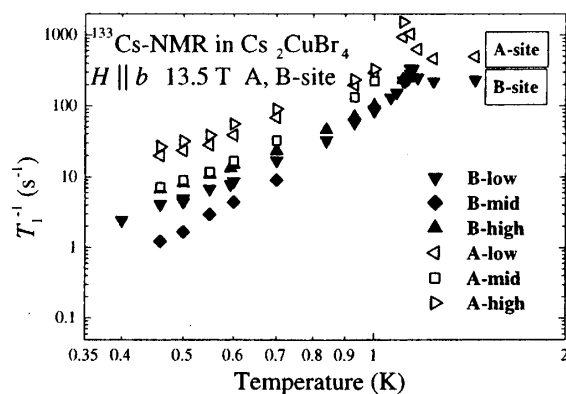


図 51: 13.5 T で測定した ^{133}Cs 核の T_1^{-1} の温度依存性

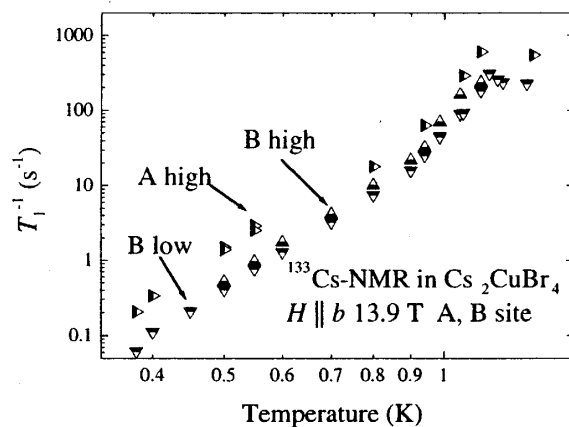


図 52: 13.9 T で測定した ^{133}Cs 核の T_1^{-1} の温度依存性

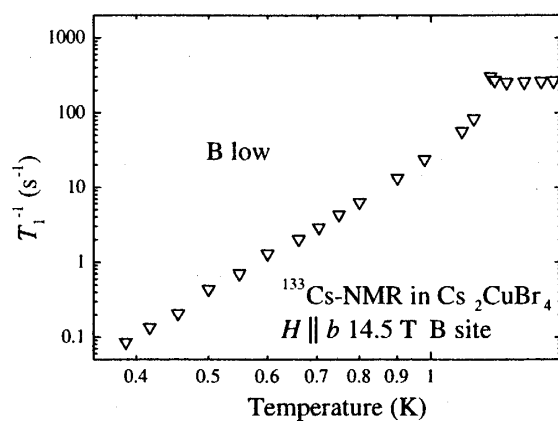


図 53: 14.5 T で測定した ^{133}Cs 核の T_1^{-1} の温度依存性

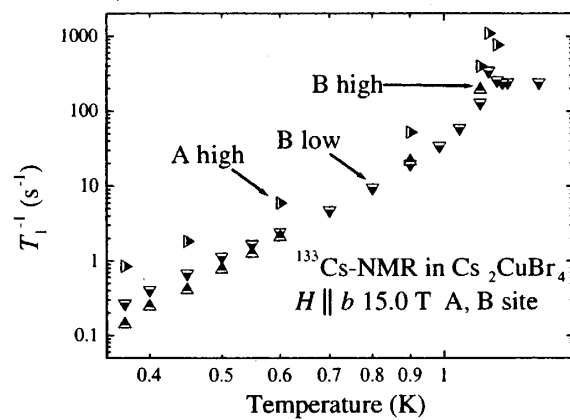


図 54: ^{133}Cs 核の 15.0 T で測定した T_1^{-1} の温度依存性

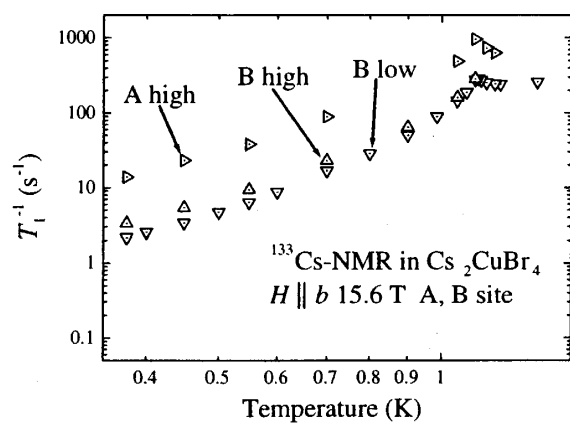


図 55: 15.6 T で測定した ^{133}Cs 核の T_1^{-1} の温度依存性

7.2.1 磁場による T_1^{-1} の温度依存性の変化

図 56 は磁場 $H = 13.5 \sim 15.6$ T, B site の低周波数側のピークで測定した T_1^{-1} の温度依存性を表した図である。

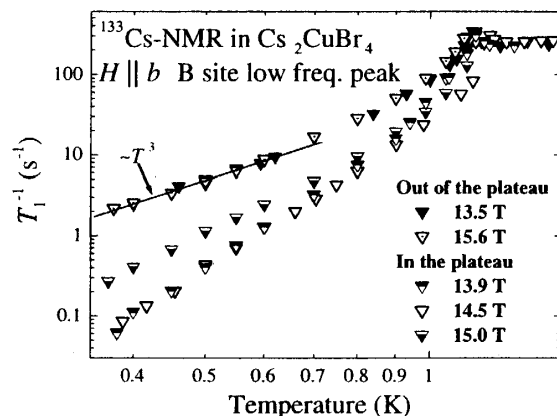


図 56: ^{133}Cs 核の B site low freq. peak で測定した T_1^{-1} の温度依存性

この測定から

- T_N 以上の常磁性相から温度の低下に伴って T_N 付近で T_1^{-1} の発散的な増大が見られた。
- T_N 以下の秩序相では温度の低下に伴って T_1^{-1} も減少が見られた。
- T_N 以下の秩序相では整合相と不整合相で異なる T_1^{-1} の温度依存性を示した。
- 整合相の中でも高周波数側の端になる 15.0 T だけは異なる振舞いを示した。

という結果を得た。

不整合相では中性子散乱やスペクトル測定から、スピン構造はプラトー領域を出た直後はプラトー領域の前と同じヘリカルな不整合構造である結果が得られていたが、今回の T_1^{-1} の温度依存性の結果からスピンドイナミクスもプラトー領域前と同様であると示唆できる。また、0.7 K 以下で温度の 3 乗に比例している。これはスピン波の励起によるものと考えられる。ヘリカルな不整合構造については、容易面型の異方性がある場合、スピン波の分散関係は図 57 のようになる。 q が不整合構造の周期である Q と等しくなる時エネルギーは極小値をとる [34]。しかし、転移温度以下の秩序状態では $q \approx 0$ 近傍のスピン波の寄与が大きいと考えられる。その結果、ラマン過程による緩和についてはヘリカルな不整合構造の場合も反強磁性体と同様に温度の 3 乗に比例する結果が得られたと考えられる。

次に、整合相ではエネルギーギャップを反映した熱活性型の振舞いを示した。ただし、15.0 T だけは熱活性型の振舞いであることに変わりはないが、異なった温度依存性を示す結果となった。そこで図 56 の整合相の T_1^{-1} だけを取り出し、横軸を温度の逆数でプロッ

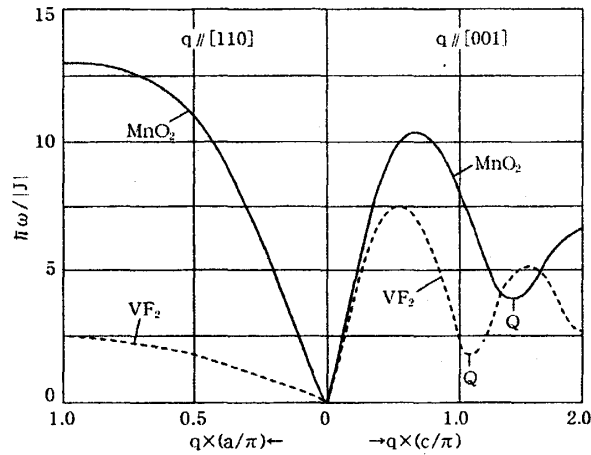


図 57: 不整合構造を持つスピンの分散関係。MnO₂を実線、VF₂を破線で示す。[34]

とし、式 $T_1^{-1} \sim \exp(-\frac{\Delta}{k_B T})$ を用いてエネルギーギャップの大きさ Δ/k_B の見積もりを行った。その結果を図 58 に示す。

Δ/k_B は 13.9 T と 14.5 T ではおよそ 3.1 K, 15.0 T ではおよそ 2.1 K となり、エネルギーギャップの大きさも 15.0 T のみ異なる結果が得られた。さらに図 59 に示す 15.0 T で B-site の両ピークで測定を行った結果から、高周波数側のピークの T_1^{-1} は 13.9 T, 14.5 T とほとんど違いはないが、低周波数側のピークの T_1^{-1} は高周波数側のピークの T_1^{-1} と途中で入れ替わって増大している。測定を行った磁場の中でこのように T_1^{-1} の入れ替わりが起こったのは、15.0 T のみであった。

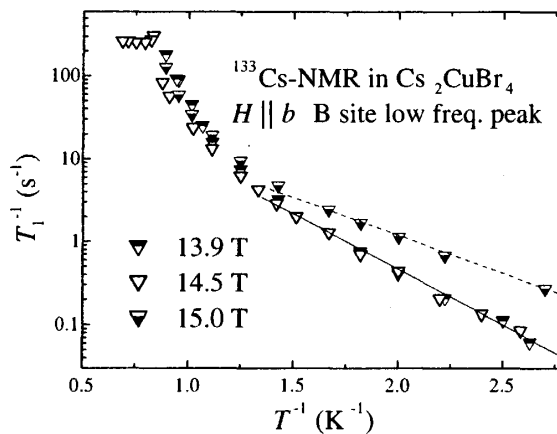


図 58: T_1^{-1} を温度の逆数でプロットした図。直線はエネルギーギャップ Δ/k_B の見積もりを行ったもので実線が $\Delta/k_B \sim 3.1$ K で破線が $\Delta/k_B \sim 2.1$ K

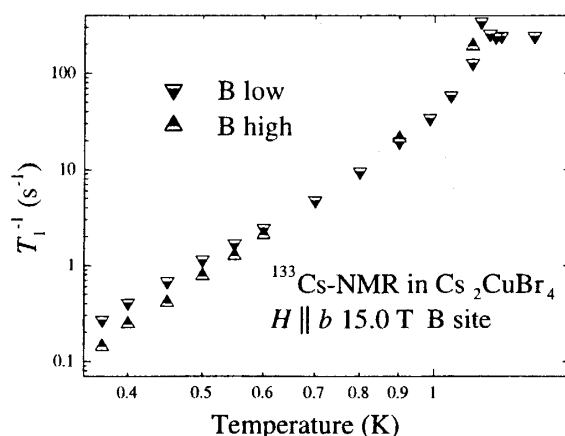


図 59: 外部磁場 15.0 T を印加して測定した ^{133}Cs 核の B site の両ピークの T_1^{-1} の温度依存性

7.2.2 スペクトルの位置の違いによる T_1^{-1} の変化

第 6.2 節で示したように不整合相ではピーク間に連続的な分布を持つ。そこで不整合相の磁場 13.5 T で、 T_N 以上の常磁性相では A-site, B-site それぞれのピークで、 T_N 以下の秩序相では図 61 に示すそれぞれのスペクトル位置で T_1^{-1} 測定を行った。図 60 にスペクトルの位置の違いによる T_1^{-1} の変化の図を示す。尚、図 61 は $T = 0.46$ K でのスペクトルである。

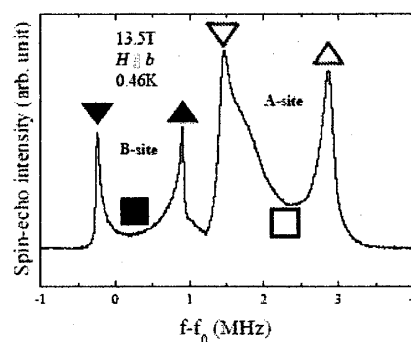
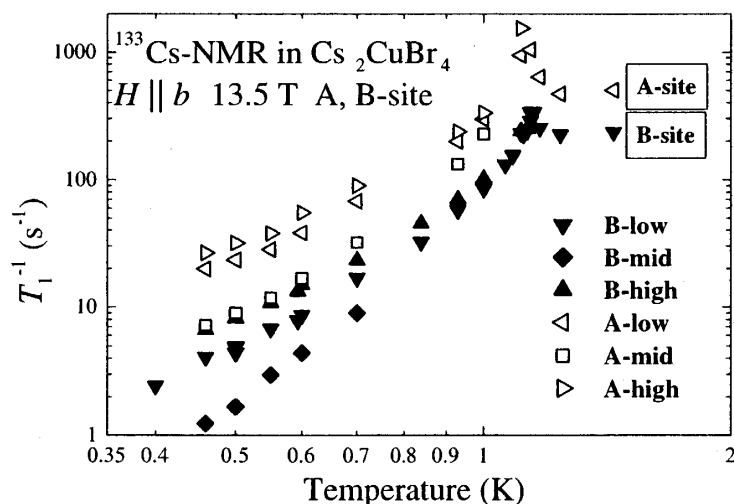


図 61: 秩序相における T_N の測定位置

図 60: Cs_2CuBr_4 のスペクトルの位置の違いによる T_1^{-1} の変化

このようにスペクトルの位置の違いによって変化が生じる要因としては、この測定は不整合相である 13.5 T で行ったもので、スピンは bc 面内に存在し、ヘリカルな構造である

ことが考えられる。 T_1^{-1} は内部磁場の揺らぎの内、外部磁場に垂直な成分によって決定される。よってピーク位置のスペクトルは外部磁場に対して平行なスピンであるのでその揺らぎは必ず外部磁場に対して垂直方向となるため緩和時間が短く、緩和率 T_1^{-1} が大きくなると考えられる。またピークとピーク間のスペクトルは磁場に対して平行でないスピンであるので、その揺らぎは必ず外部磁場に対して水平方向となるため揺らぎの垂直な成分によって決まる緩和時間は長く、緩和率 T_1^{-1} が小さくなると考えられる。

7.3 T_1^{-1} の磁場依存性

T_1^{-1} の磁場依存性については温度を T_N 以下の $T = 0.46$ K に固定し、磁場を $H = 13.5 \sim 15.9$ T の範囲で測定を行った。スペクトルの位置は B-site の低周波数側のピーク位置である。 T_1^{-1} の磁場依存性を図 62 に示す。この測定結果から

- 整合相である磁化プラトー領域では不整合相に比べて T_1^{-1} が減少している。
- 磁化プラトー領域の中でも高磁場側は T_1^{-1} が少し増大している。

という結果を得た。磁化プラトーで T_1^{-1} が小さくなる要因として、磁化プラトーでは磁化は磁場に依存していないため、スピンがギャップ状態にあることが挙げられる。ギャップが存在するとほとんど励起が起これないため緩和時間が長くなり、緩和率が小さくなると考えられる。ギャップの大きさについては第 7.2.1 項に示してある。

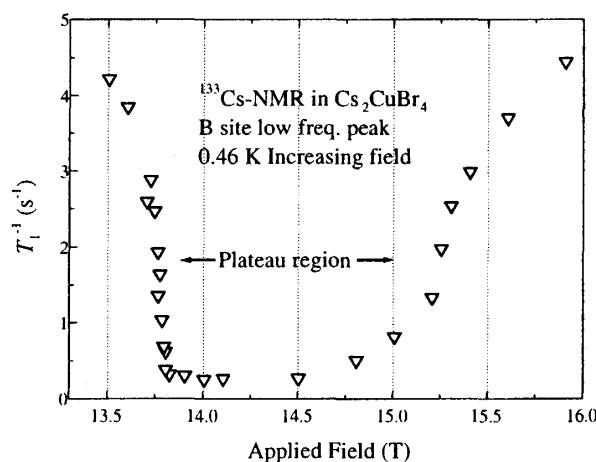


図 62: Cs_2CuBr_4 の ^{133}Cs 核の B-site low freq. peak における核磁気緩和率 T_1^{-1} の磁場依存性

また、B-site の低周波数側のピーク位置におけるシフトと T_1^{-1} の磁場依存性を比較したところ両者は相似した変化をしており、やはり 15.0 T 付近での振舞いに、何らかの関連があるように見える。その結果を図 63 に示す。図 63 は図 48 の低周波数側のピーク位置におけるシフトを拡大したものと、図 62 を重ねたものである。

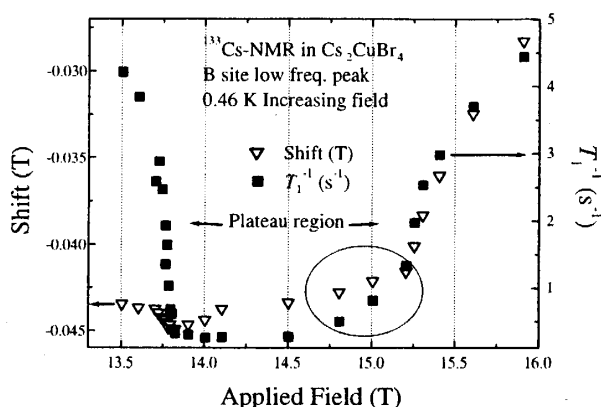


図 63: Cs_2CuBr_4 の B-site low freq. peak におけるシフトと T_1^{-1} の磁場変化

7.4 T_1^{-1} のヒステリシス

T_1^{-1} の磁場変化を磁場を上昇させながらと、減少させながらの2回測定を行った。その結果を図 64 に示す。図からプラトー領域の両端でヒステリシスが見られ、その形は非対称である。ヒステリシスの見られる磁化プラトーの両端を拡大したものを図 65 に示す。

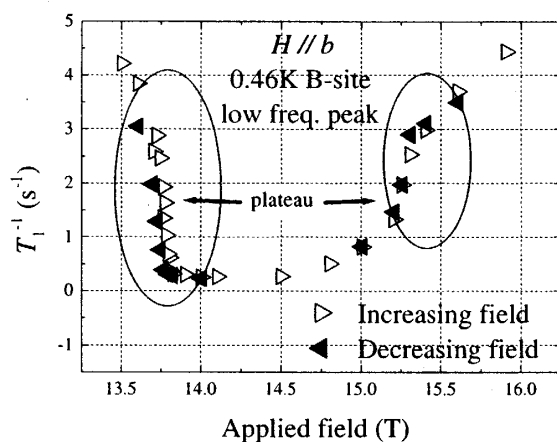


図 64: Cs_2CuBr_4 の ^{133}Cs 核の核磁気緩和率 T_1^{-1} の磁場依存性

7.5 ヒステリシスの相違

第 6.6 節ではスペクトルの割合に、第 7.4 節では緩和率 T_1^{-1} のそれぞれについて磁化プラトーの両端にヒステリシスが存在することを述べた。この結果、磁化プラトー前のヒステリシスに比べて磁化プラトー後のヒステリシスは、小さくなっていることが示唆される。この要因に考えられることとして、まず、スペクトルと緩和率の両方には、第 2.3 節の図 17 に示されているとおり、磁場が増加するにつれて転移温度が低下しており、測定を行った温度が転移温度に比べて十分低温でなかったことが挙げられる。さらに、磁場を

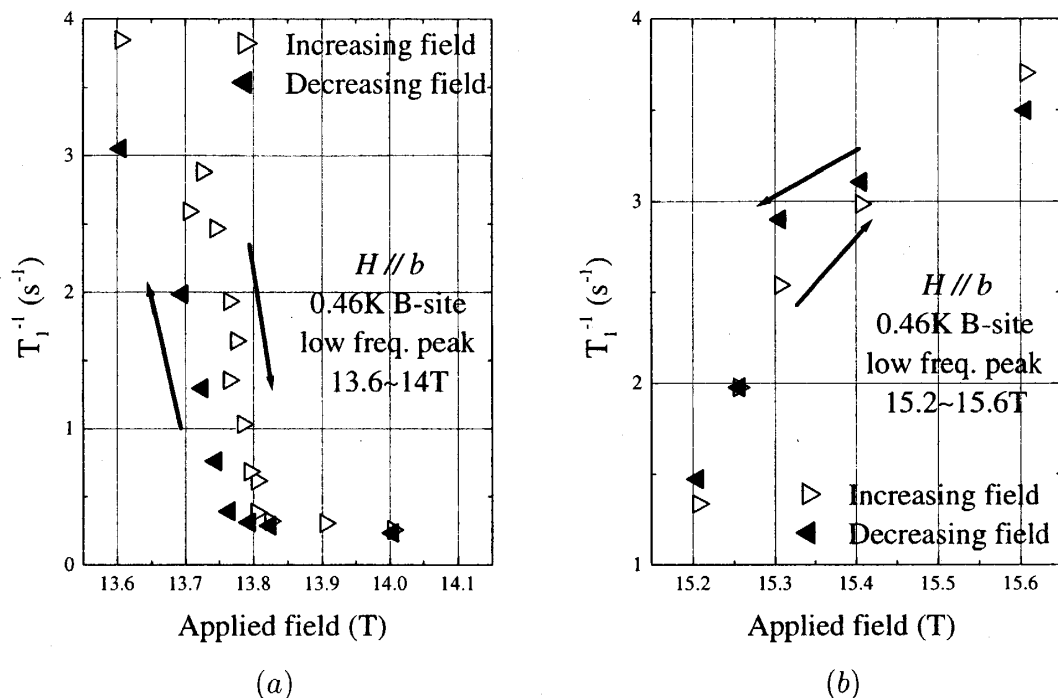


図 65: 図 62 の磁化プラトーの両端を拡大した図 (a) は $13.6 \rightleftharpoons 14.0$ T, (b) は $15.2 \rightleftharpoons 15.6$ T である。

かけた方向が b 軸方向からわずかにずれていた可能性が挙げられる。また緩和率のほうには、第 2.2 節の図 14 に示されているとおり、プラトー領域の直前と直後で散乱ベクトルに変化が見られる。そのためスピン構造はヘリカルな不整合構造であることに変わりはないが散乱ベクトルの変化がスピンドイナミクスに何らかの変化を与えている可能性が挙げられる。

7.6 プラトー領域中のスピン配列

Cs_2CuBr_4 中の Cs は結晶学上性質の異なる 2 つのサイトが存在し、A-site, B-site とした。この 2 つのサイトは Cs の周りに存在する Br の配位のし方が異なっており、隣り合う三角格子面の間のほぼ真ん中に存在しているのが A-site, ある三角格子面の近くに存在しているのが B-site と考えられる。図 66 に B-site の Cs と最近接の Cu の三角格子を示す。図中の数字 1, 2, 3 をそれぞれ Cu(1), Cu(2), Cu(3) とする。図に示したとおり Cs と Cu(2), Cu(3) とは等距離であるが、Cu(1) とは少し近いことがわかる。

図 67 はプラトー領域でのスピンの配列を示したものである。図 67 のように隣の b 軸の down スピンがどこに来るかで 3 通りに分けられる。しかし、(a) と (b) は上下を反対にすれば同じ配列になり、鎖間相互作用が反強磁性的となるものが少ない。よって (c) の配列で安定している、つまり down スピンどうしが隣り合わない様な配列をしていることがわかる。 c 軸方向には図に示した 2 本が交互に配列しているため b 軸 2 本分だけを示してある。また図 68 には整合相の Cu スピン配列と B-site の Cs を示す。

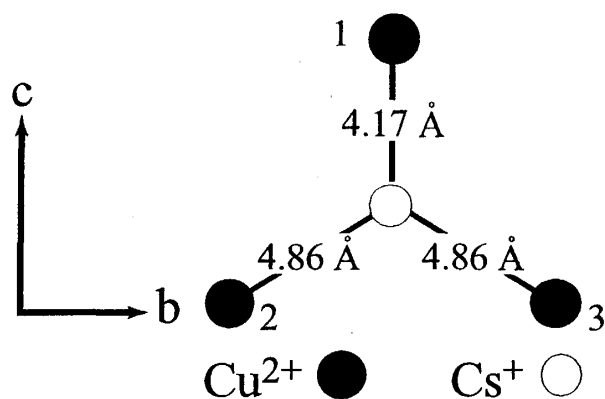


図 66: B-site の Cs 核の周りの Cu の配置と距離。図中の数字 1, 2, 3 はそれぞれ Cu(1), Cu(2), Cu(3) を示す。

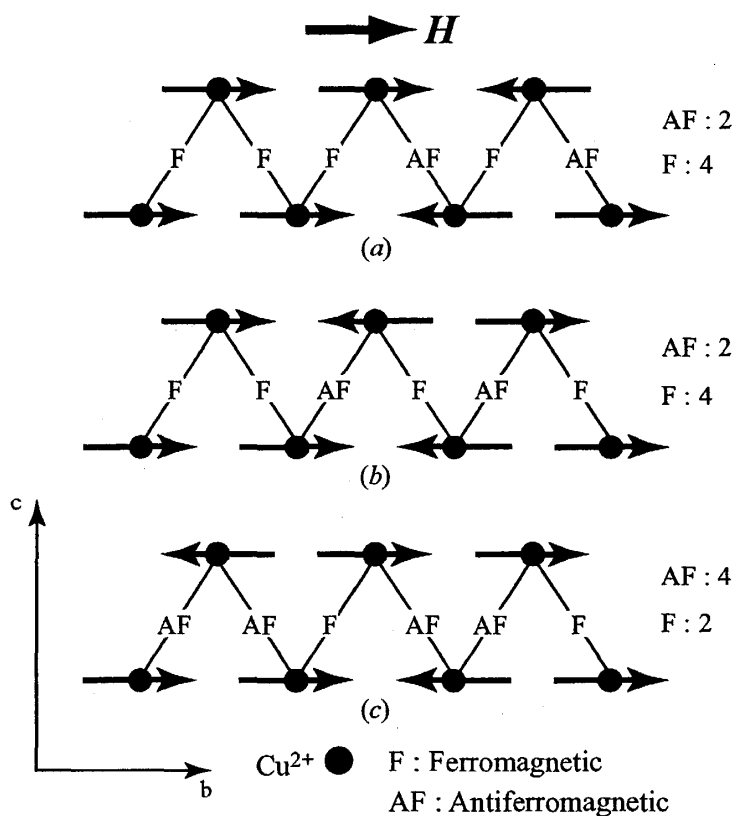


図 67: プラトー領域中の Cu スピンの配列

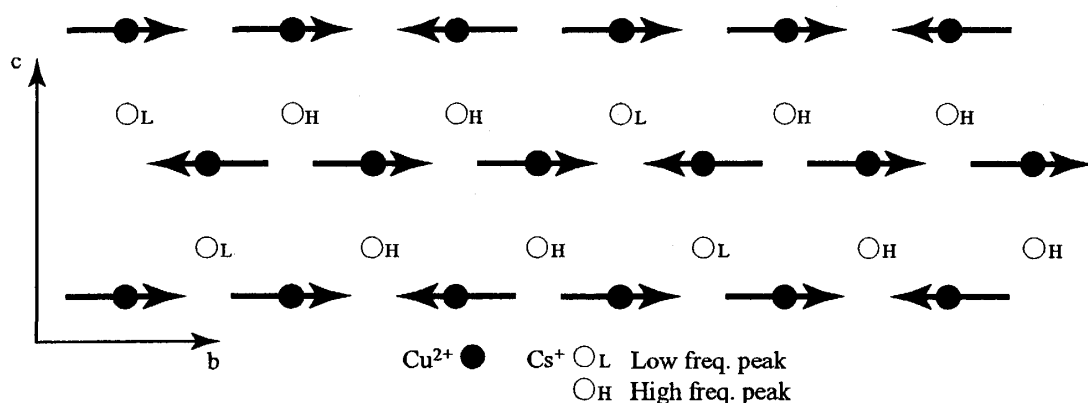


図 68: プラトー領域中の Cu スピンの配列と B-site の Cs

以上のことから Cs の感じる内部磁場は Cu(1), Cu(2), Cu(3) のどこに down スピンが存在するかで 3 種類に分けられる。しかし, Cu(2) と Cu(3) は Cs からの距離が等しいため, どちらに down スピンがある場合も Cs の感じる内部磁場は等しい。よって down スピンが Cu(1) にある Cs_L と Cu(2), Cu(3) にある Cs_H の比は 2:1 であるため, Cs_L がスペクトルの低周波数側のピークに現れ, Cs_H が高周波数側のピークに現れていることがわかる。また図 66 に示したとおり Cu(1) との距離が短いため, より強い内部磁場を感じると考えられる。

今回, プラトー領域の高磁場側での測定で得られた B-site の低周波数側のピークにおけるシフト及び T_1^{-1} の変化 (第 6.7.2 項の図 48, 図 49 及び第 7.2.1 項の図 58, 図 59) は, Cu(1) に存在する down スピンから及ぼされるものであり, この down スピンが整合構造の up-up-down を保持したままより安定な状態へ移ろうと変化し始めていることが示唆される。さらに低周波数側のピークのみ振舞いが異なる要因は, down スピンは外部磁場に対して反平行であるため, その分エネルギーが高く不安定であることが挙げられる。

続いて図 69 に A-site の Cs について最近接の Cu の三角格子とその距離を示す。図中の A, B, C, D, E, F をそれぞれ Cu(A), Cu(B), Cu(C), Cu(D), Cu(E), Cu(F) とする。また, A-site は三角格子面の間に位置するので 2 つの三角格子が関係している。そこで見やすくするために図 69 の (b) は Cu(D), Cu(E), Cu(F) を横にずらして示してある。尚, bc 面から見た正しい位置は次の図 70 の (b) に示してある。

図 69 (b) から Cs に一番近い Cu は Cu(A) で, つぎは Cu(E) と Cu(F) である。その結果, Cs は Cu(A) の内部磁場を一番強く感じると思われるが, これは第 6.3 節の図 35 及び表 2 に示した A-site の低周波数側と高周波数側のピーク比が 2:1 になっていることと矛盾する。そこでもし間に介する Br との関係等で Cs の感じる Cu(A) からの内部磁場が弱いとすると, 次に強いのは Cu(E) と Cu(F) からの内部磁場であると考えられる。この場合, 図 70 の (b) からわかるとおり, Cu(E) と Cu(F) のどちらかに down スピンが存在する Cs と両方 up スピンが存在する Cs の比は 2:1 であるため第 6.3 節の結果と矛盾しない。しかし, このような状況があり得るかは今のところわかっていない。

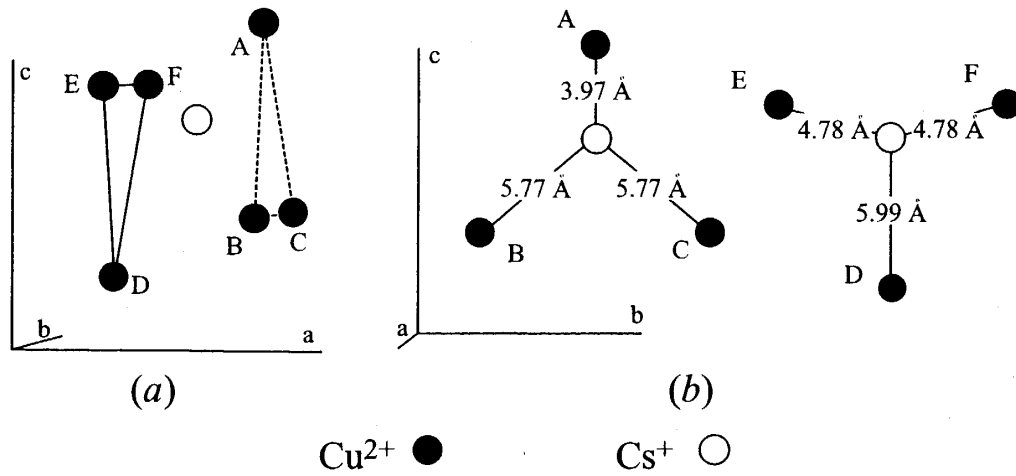


図 69: A-site の Cs 核の周りの Cu の配置と距離。(a) は 10° 傾けた ac 面から, (b) は bc 面から見たものである。図中の A, B, C, D, E, F はそれぞれ Cu(A), Cu(B), Cu(C), Cu(D), Cu(E), Cu(F) を示し, Cu(D)~Cu(F) は横にずらしてある。

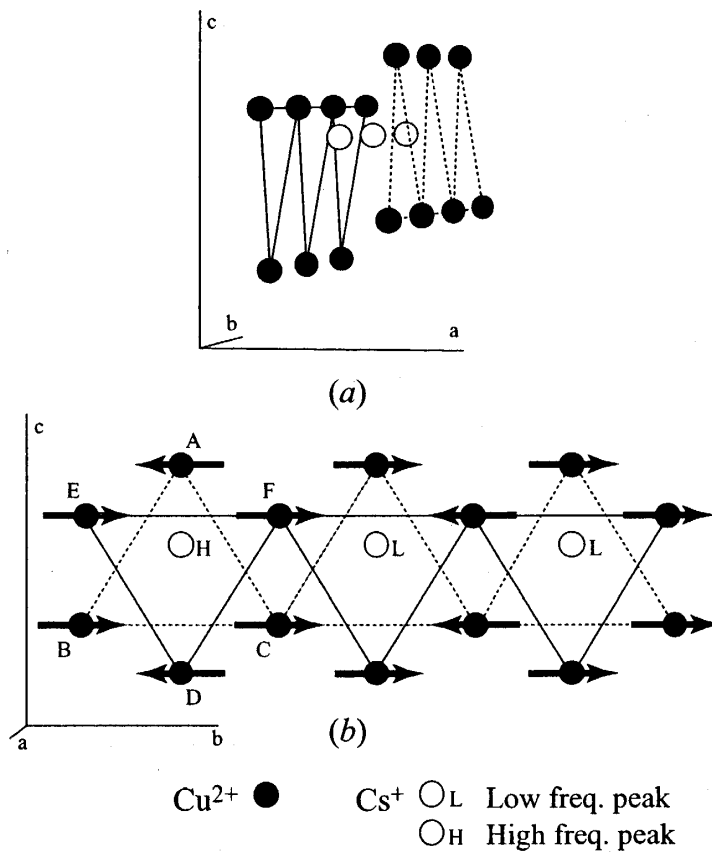


図 70: プラトー領域中の Cu スピンの配列と A-site の Cs。(a) は 10° 傾けた ac 面から, (b) は bc 面から見たもので, 実線, 破線で示した三角格子はそれぞれ対応している。(b) の A, B, C, D, E, F は図 69 の Cu と対応している。

8 まとめ

8.1 実験結果を含む磁気相図

第2.3節の図17に今回の実験結果を加えた磁気相図を図71に示す。緩和率に発散的増大がピークをもつ温度から決定した転移温度 T_N は第2.3節の図19に示した比熱測定から得られた相境界と一致する結果が得られた。また、整合相-不整合相間の転移は一次転移であると示唆され、磁化プラトーを出た直後はヘリカルな不整合構造であり、磁化プラトー領域中ではこれまで報告されてきた up-up-down となる整合構造であることを示唆する結果が得られた。

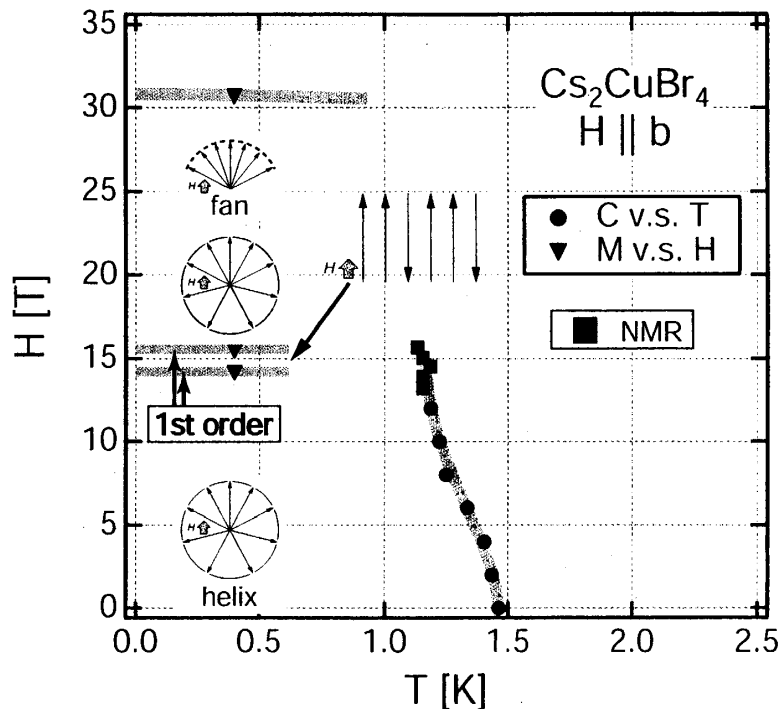


図 71: Cs_2CuBr_4 の $H \parallel b$ における今回の実験結果を加えた磁気相図

8.2 結論

擬二次元三角格子反強磁性体 Cs_2CuBr_4 の相転移及び磁化プラトー領域中のスピン構造、スピンの動的の振舞いを調べるため ^{133}Cs 核の NMR 測定を行った。磁場を $H \parallel b$ に固定し、0.4 ~ 1.5 K の温度領域、13.5 ~ 15.9 T の磁場領域で測定を行った。

Cs_2CuBr_4 の ^{133}Cs のスピンエコースペクトルの測定結果からは、

- 常磁性相で一本だったスペクトルのピークが、転移温度以下の秩序相では二本に分裂する。

- 磁化プラトー領域外のスペクトルは定性的に同じ形をしており、A-site, B-site 共にピーク間に連続的な分布が見られる。この結果から磁化プラトー領域外のスピン構造はヘリカルな不整合構造を示唆する。
- 磁化プラトー領域中のスペクトルはピーク間の分布が消えており、A-site, B-site のピークの積分強度は共におよそ 1 : 2 で up-up-down となる整合構造を示唆する。
- 整合相-不整合相間の中間領域はこの二相が共存しており、さらにヒステリシスも見られることから、整合相-不整合相間は一次転移であることを示唆する。
- 臨界指数は整合相に比べて不整合相のほうが値が大きい結果となった。

という結論を得た。

核磁気緩和率 T_1^{-1} の測定結果からは、

- 転移温度付近で発散的な増大が見られる。
- 温度依存性から最低温域で不整合相ではおよそ T^3 に比例することから、温度依存性の結果はスピン波の励起によるものと考えられる。さらにスペクトルに位置による違いも見られることから、 T_1^{-1} にスピンのヘリカルな不整合構造を反映しているためと考えられる。
- 温度依存性から整合相では T_1^{-1} はエネルギーギャップを反映した振舞いを示すことから、ギャップの大きさを見積もったところ 13.9 T と 14.5 T で約 3.1 K, 15.0 T で約 2.1 K となった。
- 磁場依存性から、 T_1^{-1} はプラトー領域中でギャップを反映して小さくなる。
- 磁化プラトー領域の両端でヒステリシスが見られることから、スピンダイナミクスにもヒステリシスが存在する。

という結論を得た。

さらにスペクトルと緩和時間の両方に関する結論を以下に示す。

- 磁化プラトーの両端で見られるヒステリシスは大きさが異なる。この要因については、測定を行った温度が T_N に比べて十分低温でなかったことや、磁場方向のずれ、スピン構造の変化が考えられる。
- プラトー領域の高磁場側で B-site の低周波数側のピークのみスペクトルのシフトや緩和率に変化が見られることから、down スピンは整合構造を保ったままより安定な状態へ変化しようとしていることが示唆される。

8.3 今後の課題

今後に残された課題としては、

- スピン構造のモデルをたてて、実験で得られたスペクトルを再現する。

- プラトー領域の高磁場側で見られた変化から、スピン構造、スピンドYNAMICSについてより詳しい考察を行う。

などが挙げられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、千葉明朗教授、菊池彦光助教授、藤井裕助手にはこの2年間多大なご指導、ご協力をいただくと共に、多くの貴重な経験、学習ができましたことを大変感謝しております。特に担当の藤井助手には実験、修士論文の作成にあたり、夜遅くまでご指導、ご助言をいただき、誠にありがとうございます。

実験に必要な寒剤を提供してくださいました坪川勝治技官に大変感謝しております。

また本研究の実験機会を与えて下さった ISSP(東京大学物性研究所)の瀧川仁教授、樹神克明助手(現 日本原子力研究開発機構所属)、院生の皆様方には多大なご指導、ご協力をいただき、誠にありがとうございます。

同研究室の修士1, 2年の方々、4年生の方々にはこの一年間研究を含めたすべてにおいて多くのご助言、ご協力をいただいたこと、大変感謝しております。特に4年生の安田氏には長期に渡る実験に貴重な時間を割いてご協力いただき、誠にありがとうございます。

この二年間お世話になった皆様に心より感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Tanaka *et al.*, Prog. Theor. Phys. Suppl. **145** (2002) 101.
- [2] T. Ono *et al.*, Phys. Rev. B. **67** (2003) 104431.
- [3] T. Ono *et al.*, Prog. Theor. Phys. Suppl. **159** (2005) 217.
- [4] T. Ono, Private connection.
- [5] W. Zheng *et al.*, Phys. Rev. B. **71** (2005) 134422.
- [6] H. Tsujii *et al.*, AIP Conference Proceedings, 24th Low Temperature Physics (2006) in press.
- [7] M. Oshikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1984.
- [8] S. Miyashita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 3605.
- [9] H. Kawamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4530.
- [10] H. Nishimori, S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 4448.
- [11] A. V. Chubukof, D. I. Golosov, J. Phys. Condens. Matter **3** (1991) 69.
- [12] A. Honecker, J. Phys. Condens. Matter **11** (1999) 4697.

- [13] T. Nikuni, H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3268.
- [14] A. E. Jakobs *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 4066.
- [15] H. Nojiri *et al.*, J. de Phys. **49** Suppl. (1988) 1459.
- [16] U. Schotte *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **6** (1994) 10105.
- [17] M. Chiba *et al.*, Physica B. **211** (1995) 196.
- [18] M. Motokawa *et al.*, Physica B. **211** (1995) 199.
- [19] R. Coldea *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **8** (1996) 7473.
- [20] R. Coldea *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 151.
- [21] R. Coldea *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1335.
- [22] A. R. Lim *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1373.
- [23] A. R. Lim, J. K. Jung, Solid State Commun. **132** (2004) 393.
- [24] R. Coldea *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 137203.
- [25] T. Radu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 127202.
- [26] H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 584.
- [27] H. Kawamura, Prog. Theor. Phys. Suppl. **101** (1990) 545.
- [28] C. P. Slichter, Principles of Nuclear Magnetic Resonance (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [29] 北丸 竜三, 核磁気共鳴の基礎と原理 共立出版 (1993).
- [30] 安岡 弘志, 本河 光博, 実験物理学講座 7 磁気測定 丸善 (2000).
- [31] 小口 武彦, 物理学選書 12 磁性体の統計理論 裳華房 (1970).
- [32] D. Beeman, P. Pincus, Phys. Rev. **166** (1968) 359.
- [33] V. Jaccarino, Nuclear Resonance in Antiferromagnets, Chap. 5 in Magnetism Vol. IIA, eds. G. T. Rado, H. Suhl Academic Press (1965).
- [34] 望月 和子, 鈴木 直, 固体の電子状態と磁性 大学教育出版 (2003).
- [35] 宮下 精二, 物理学基礎シリーズ 4 熱・統計力学 培風館 (1993).
- [36] 中村 剛, 福井大学大学院工学研究科 修士論文 (2003).