

NMR/NQR による URu_2Si_2 の微視的対称性の研究

兵庫県立大学大学院物質理学研究科物質科学専攻

服部 翠

目次

1	序論	2
1.1	背景	2
1.2	URu_2Si_2 の物性	2
1.3	最近の群論に基づく理論	11
1.4	研究の目的	12
2	NQR/NMR の概説	12
2.1	核四重極共鳴 (NQR: nuclear quadrupole resonance)	12
2.2	核磁気共鳴 (NMR: nuclear magnetic resonance)	14
2.3	ナイトシフト (Knight Shift: K)	15
2.4	NMR スペクトル	16
2.5	スピネコー法 (spin-echo)	19
3	過去の報告	20
3.1	URu_2Si_2 の NQR/NMR 測定	20
3.2	$\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ ~NQR による対称性低下の検出例~	23
4	実験方法	25
4.1	実験試料	25
4.2	NQR スペクトル測定	29
4.3	NMR スペクトル測定	29
5	実験結果・考察	29
5.1	4d(Ru) サイトの局所対称性	29
5.2	4e(Si) サイトの局所対称性	37
6	総括	42
	謝辞	
	付録	
	参考文献	

1 序論

1.1 背景

ウラン系化合物に代表される、周期表上で 89 (Ac) ~103 (La) に属するアクチノイド元素を含む化合物は、強磁性、反強磁性、超伝導の競合、共存など数多くの多様な物性を示すことが知られ、活発に研究されている。これらの物性はアクチノイド系化合物の磁性、伝導性を担う $5f$ 電子に起因する。 $5f$ 電子は、軌道の空間的広がりが $4f$ 軌道と $3d$ 軌道の間位置するため、局在的な $4f$ 電子と遍歴的な $3d$ 電子の中間的な性質を持つことが知られている。この性質がアクチノイド系化合物の多様な物性発現のメカニズムに深く関わっていると考えられるが、十分な理解には至っていない。

URu_2Si_2 は、三元系ウラン化合物 UT_2Si_2 (T: 遷移金属) の研究において 1985-86 年にオランダ、アメリカ、ドイツの 3 か所ではほぼ同時期に発見された。 $T_0 = 17.5\text{K}$ で $U5f$ 電子による 2 次相転移を示し、ある種の磁気秩序の可能性が示唆された。さらに低温の $T_c = 1.1\text{K}$ では異方的超伝導転移を示し、重い電子系超伝導体である。そのため、磁性と超伝導が共存することで当時注目された [6-8]。とくに「 T_0 以下で約 $0.02\mu_B/U$ という極めて微小な磁気モーメントをもつ反強磁性体」という特異な磁性という観点からも発見以来 10 年以上にわたって多くの人の興味が集中し、この微小磁気モーメントについて多くのモデルが提唱された。ところが、1999 年の Amitsuka らの高圧下での中性子実験による圧力と共に U の磁気モーメントが増大するという報告以来 [13]、この URu_2Si_2 についての理解が大きく前進した。その直後、Matsuda らの高圧下 ^{29}Si -NMR により、この磁気モーメントの増加は、 $0.02\mu_B/U$ より 10 倍以上大きい $0.4\mu_B/U$ くらいの磁気モーメントをもつ反強磁性領域と常磁性領域との「領域の共存」という描像が確立した [14]。すなわち、昇圧とともにウランの磁気モーメントが増加するのではなく、 $0.4\mu_B/U$ くらいの磁気モーメントをもつ反強磁性領域が増大するという機構である。 T_0 における転移は、比熱、電気抵抗、磁化率等の巨視的物理量の異常からその存在が確認されているが、転移の秩序機構は未だに明らかにされていない。そのため、磁気秩序とは別の「隠れた秩序 (Hidden Order)」の存在が提案され、現在も議論されている。

この隠れた秩序転移によるの構造上の対称性変化は、観測されにくいという事実から物質内の局所的な電荷分布変化によるものである可能性が高く、この系では格子歪みを伴わない局所電荷分布の回転対称性変化のみが期待されるという群論を用いた理論的な指摘もある [20]。本研究では、局所電荷分布の変化を検出する手段として、観測する原子核と周囲の電荷がつくる電場勾配との相互作用である核四重極相互作用に着目し、 URu_2Si_2 の単位胞内の $4d(\text{Ru})$ 、 $4e(\text{Si})$ サイトにおいて NMR (核磁気共鳴) /NQR (核四重極共鳴) を行った。

1.2 URu_2Si_2 の物性

1.2.1 結晶構造

URu_2Si_2 は ThCr_2Si_2 型 体心正方晶系の結晶構造を持つ。空間群は $I4/mmm$ である。表 1 に空間群のパラメーターを示す。 $4e$ サイトの z 座標は物質ごとに任意の値が入るが、T.D.Matsuda らの測定では、 $T = 300\text{K}$ で $z = 0.3724(5)$ [35]。

Atom	Site	Site symmetry	x	y	z
U	2a	$4/mmm$	0	0	0
Ru	4d	$\bar{4}m2$	0	1/2	1/4
			1/2	0	1/4
Si	4e	$4mm$	0	0	z
			0	0	z

表 1 URu₂Si₂ の空間群パラメーター

図 1 に URu₂Si₂ の結晶構造を示す。U は単位格子の体心の位置、Si は各 U 原子の上下に位置している。Ru は格子の面上にある。格子定数は $a \sim 4.13\text{\AA}$ 、 $c \sim 9.58\text{\AA}$ であり、X 線回折実験において 300 ~ 4.2K まで結晶の空間対称性が変化しないことが報告されている [6, 7]。2a(U)、4e(Si) サイトに 4 回回転対称、4d(Ru) サイトに 4 回回反対称が存在する。4e(Si)、4d(Ru) サイトの原子配置を図 2 に示す。

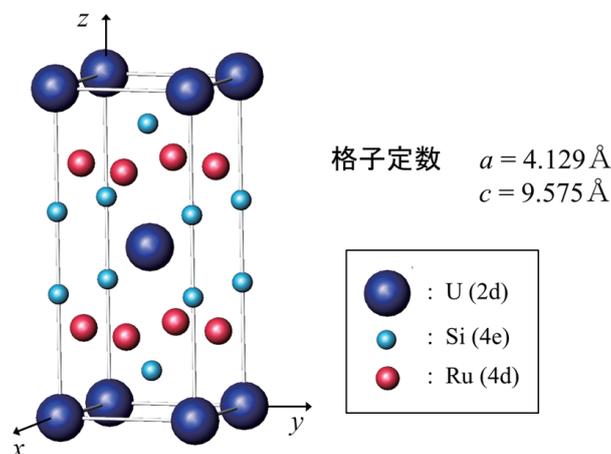
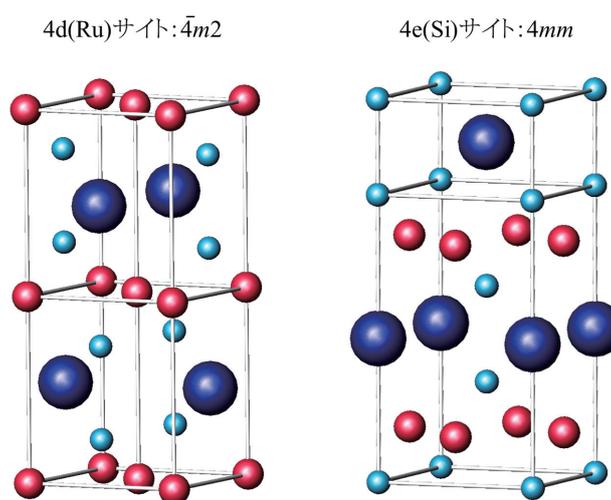
図 1 URu₂Si₂ の単位格子

図 2 4e(Si)、4d(Ru) サイトの原子配置

1.2.2 基礎物性

URu₂Si₂ は通常の遷移金属よりも大きな電子比熱係数 $\gamma = 180$ (mJ/mole K²) を持つ重い電子系化合物であり、1985年の発見当初から常圧下 $T_0 = 17.5$ K で 2 次相転移、 $T_c = 1.1$ K で超伝導転移を示すことが報告されている [6]。Schlabitz らによって報告された比熱を図 3 に示す [8]。2 箇所の比熱のとびから、 T_0 、 T_c の温度で相転移が起きていることがわかる。この物質の超伝導状態は、後に測定された比熱、NMR の核スピン緩和時間 T_1 さらに上部臨界磁場 H_{C2} の振る舞いなどから、BCS (s 波) のような等方的な波動関数ではなく、異方的な波動関数 (p 、 d 、 f 波) をもつ異方的 (非 BCS 型) 超伝導であり、超伝導ギャップがフェルミ面上で線上に零となるラインノードを持つと考えられ、スピン三重項の可能性が指摘されている [21]。

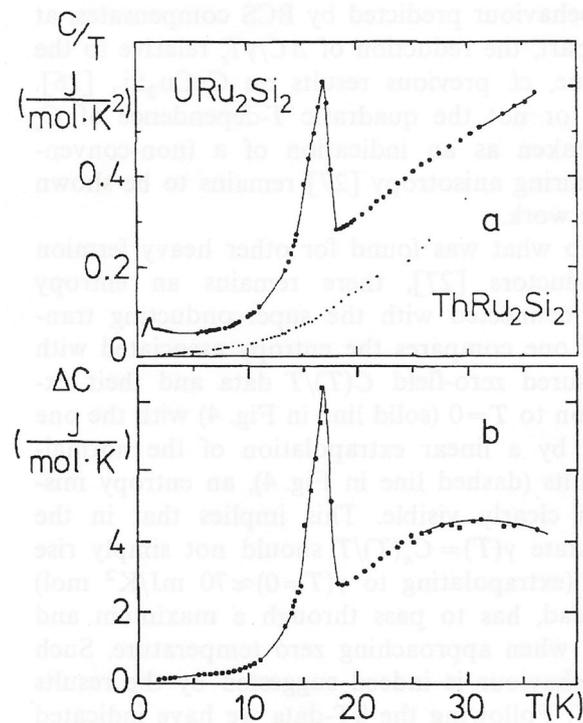


図 3 比熱 C / T (J/mol K²) [8]

T_0 での転移は、大きな比熱の λ 型異常から 2 次相転移であることは明らかであり、その転移によって何らかの対称性の低下が生じていることが考えられる。しかし、それがどのような対称性の低下であるのか、転移後の秩序変数は何であるのかという謎は未だに明らかにされていない。比熱以外にも、複数のマクロ測定 (磁化率、抵抗率、熱膨張率など) において T_0 での相転移に関する異常が観測されている。まず、Palstra らによって報告された dc 磁化率を図 4 に示す [6]。磁化率は結晶 c 軸、 a 軸方向でそれぞれ測定されている (測定磁場 $\mu_0 H = 2$ T)。両者を比較すると明らかな異方性がある。 c 軸方向では大きな磁化率と顕著な温度変化が観測されているが、対する a 軸方向は値が小さくほとんど温度変化しないことから、 c 軸が磁化容易軸であることがわかる。

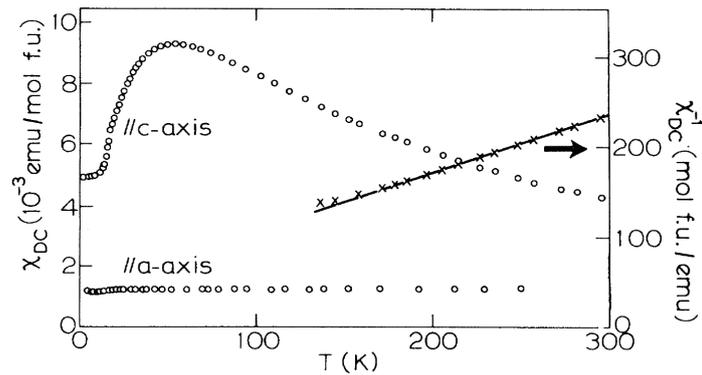


図4 dc 磁化率 $\chi_{dc} (10^{-3} \text{ emu/mol}) = M / \mu_0 H$ [6]

c 軸方向の磁化率を詳しく見ると、高温領域ではキュリーワイス (Curie-Weiss) 則に従っているが、 $T \sim 150\text{K}$ 付近から外れ、 $T \sim 50\text{K}$ 付近で緩やかな極大となる。それより低温では磁化率が急激に減少し、 T_0 で減少の傾きが変化しているのがわかる。高温領域の磁化率から見積もった有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 3.51\mu_B/U$ 、ワイス温度は $\Theta_{\text{CW}} = -65\text{K}$ である。

図5は電気抵抗率である [7, 9]。全体的に磁化率と同様の振る舞いを見せ、温度を下げていくと $T \sim 50\text{K}$ 付近で抵抗率が增加から減少に転じる。この変化の様子は、 f 電子系希土類や他のアクチナイド化合物で見られるものと似ている。 T_0 で転移によるものと思われる異常が観測され、さらに低温の T_c で超伝導転移の零抵抗も観測された。右図は結晶 c 軸と a 軸方向の抵抗率であり、抵抗率にも異方性があることがわかる。

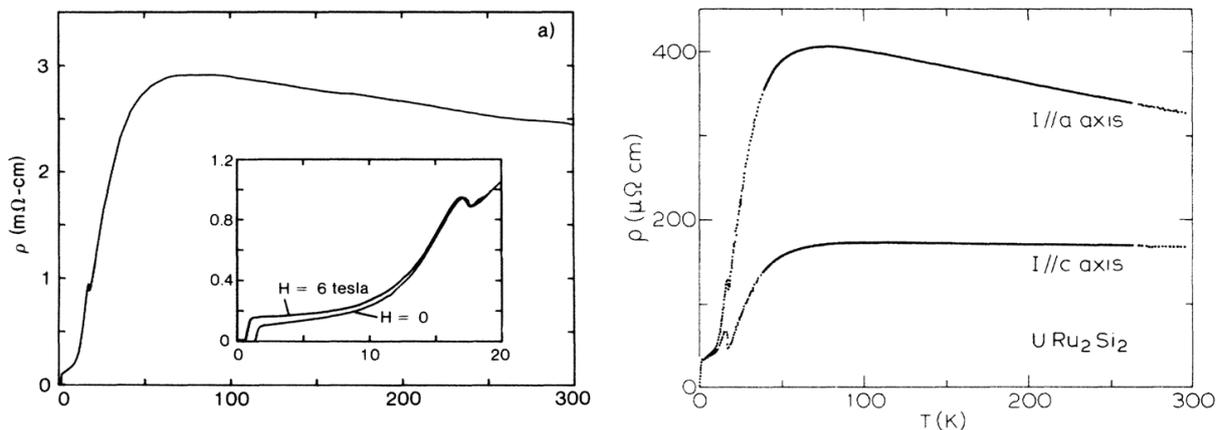


図5 電気抵抗率 ρ [7, 9]

T_0 での異常に関して最後に示すのは、格子の熱膨張係数の温度変化の図である [10]。1-2-1 節で述べたように X 線回折実験 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$) では、 T_0 の転移に関して結晶構造の対称性変化や歪みは観測されていないが、さらに 1 桁ほど精度のよい格子の熱膨張 ($\sim 10^{-6}$) において異常がはっきりと観測されている。

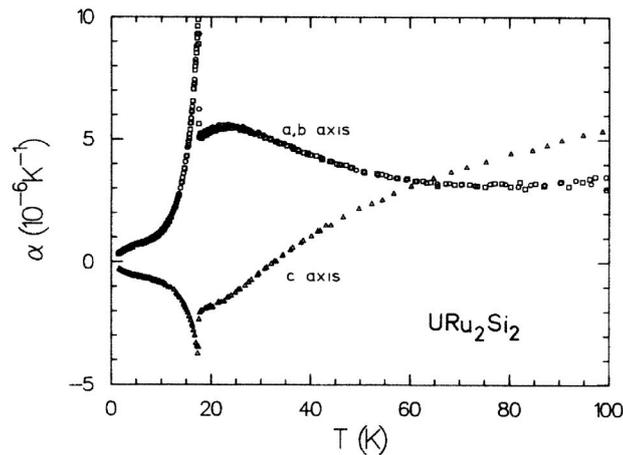


図6 熱膨張係数 $\alpha = L^{-1} \Delta L / \Delta T$ [10]

上述してきたように、 $T_0 = 17.5\text{K}$ での転移は発見当初多くのマクロ測定においてその存在が確認されていたが、その秩序機構については明らかにされておらず、構造相転移、磁気転移以外では、 $5f$ 電子の遍歴的な振る舞いによるSDW（スピン密度波）転移が有力ではないかという指摘があった [7]。

一方、Broholmらによって行われた中性子散乱実験において、常圧下の $T_0 = 17.5\text{K}$ 以下で秩序波数 $Q = (1,0,0)$ の微弱反強磁性秩序が観測された [11, 12]。磁気モーメントの向きが結晶 c 軸方向に向いたType-I反強磁性磁気構造をとる。

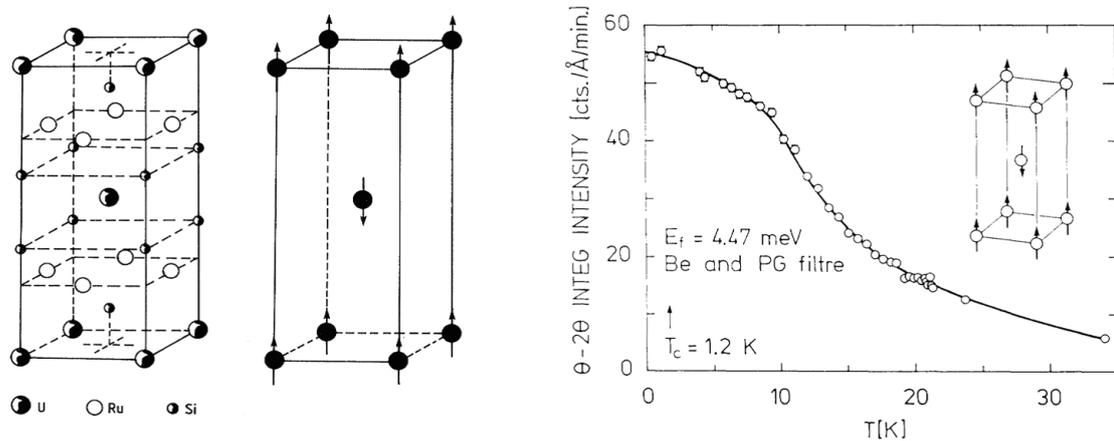


図7 URu_2Si_2 の磁気構造（左）と磁気ブラッグ散乱強度（右） [11, 12]

図7の右図は磁気ブラッグ散乱強度（ $\parallel c$ ）の温度変化である。 T_0 付近から散乱強度が大きく発達しているのがわかる。しかし、この散乱強度をU原子1個当たりの秩序磁気モーメントに直すと、 $T = 0.57\text{K}$ で $\mu = (0.03 \pm 0.01)\mu_B$ となり、先に高温領域の c 軸磁化率から見積もった有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 3.51\mu_B/\text{U}$ と比べても非常に小さい。従って、この反強磁性秩序が T_0 における転移の本質であると考え、比熱で観測されている大きなエントロピー変化（ $\Delta C / T_0 \sim 300\text{mJ/mol K}^2$ ）と微弱な反強磁性モーメントを対応させることには疑問が残る。この矛盾点から、観測された反強磁性秩序は本質

ではなく、真の秩序は別に存在するのではないかという立場から『隠れた秩序 (Hidden order)』の存在が示唆された。微弱反強磁性と隠れた秩序の関連性について、両者を同一視するか別のものととらえるか、2つの立場から多方面で研究が行われた。

1.2.3 高圧・高磁場下の物性

1.2.2 で述べた $T_0 = 17.5\text{K}$ 以下の温度領域の微弱反強磁性と隠れた秩序の関連性を探るため、同時期に静水圧下中性子散乱と ^{29}Si -NMR が行われた。Amitsuka らによって報告された静水圧下中性子散乱実験の結果を図 8 に示す [13]。各圧力において反強磁性による磁気ブラッグ散乱強度は、 T_0 付近から緩やかに増加している。この磁気ブラッグ散乱強度から均一な反強磁性を仮定して求めた磁気モーメントは、1GPa ほどの加圧によって $0.02\mu_B/\text{U}$ から $0.25\mu_B/\text{U}$ へと増加し、更に 1.5GPa の加圧で $0.4\mu_B/\text{U}$ まで急激に増加する。

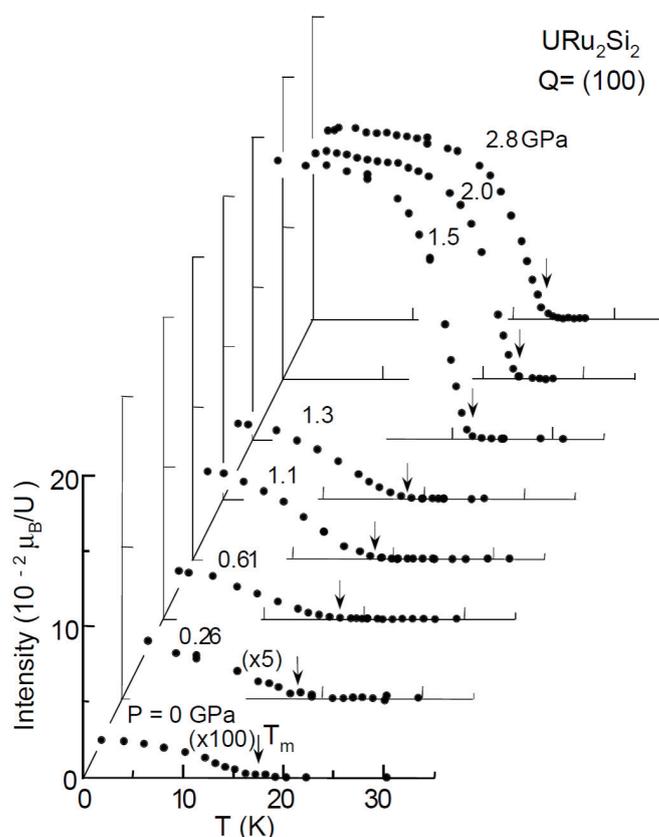


図 8 様々な圧力下での磁気ブラッグ散乱強度の温度依存性 [13]

この中性子散乱実験に伴って Matsuda らによって報告された高圧下 ^{29}Si -NMR スペクトルを示す [14, 15]。 ^{29}Si -NMR では、反強磁性状態の U の磁気モーメントが Si 核位置に作る内部磁場を観測することができる。図 9 はスペクトルの圧力変化 (左) と圧力下での温度変化 (右) である。高温常圧下では、常磁性領域の Si によるピークが 1 つだけ観測され、低温で加圧すると反強磁性領域の 2 つのスピンドirection に対応した Si による 2 つのピークが同時に観測されるようになり、やがて反強磁性領域のみとなる。これらのスペクトルは、 T_0 以下で、常磁性領域と反強磁性領域が共存していることを示している。

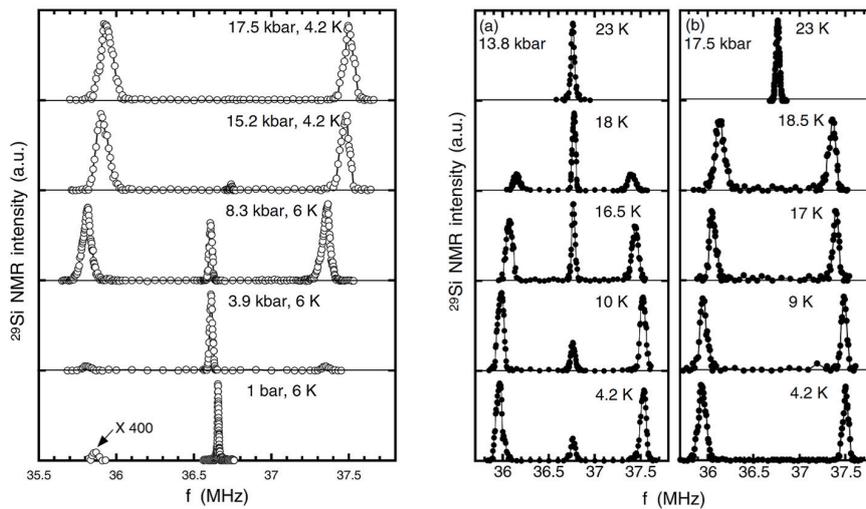


図9 ^{29}Si -NMR スペクトルの圧力変化 (左) と圧力下 ^{29}Si -NMR スペクトルの温度変化 (右) [15]

また、常圧下の磁気ブラッグ散乱強度について明らかな試料依存性があることも Amitsuka らによって報告された [16]。図 10 の磁気ブラッグ散乱強度の温度依存性のラインは全て異なる試料で行われた結果である。図中のライン———で表された低温で最も強度の強いものが 1.2.2 で述べた Broholm らによって行われた結果である。元々、隠れた秩序の本質と見なすには微弱すぎであった反強磁性モーメントが試料の質を改善することでさらに抑えられるという結果から、反強磁性秩序が隠れた秩序の正体であるとはさらに考えづらくなった。

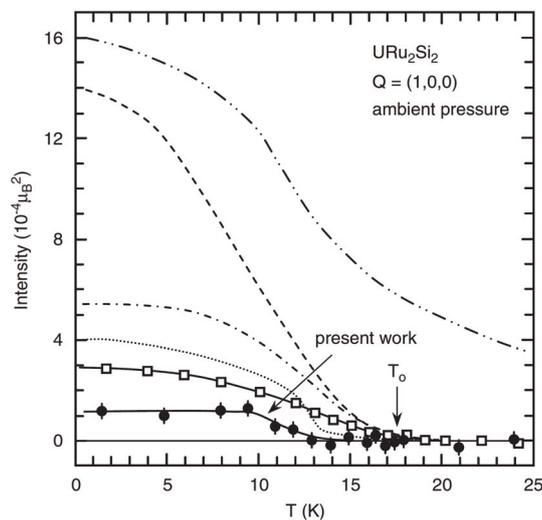


Fig. 1. Neutron-scattering intensity of the magnetic Bragg peak of URu_2Si_2 at $Q = (1, 0, 0)$ as a function of temperature. The present results (closed circles) are compared with the previous experimental data reported by ourselves (open squares) [30], Broholm et al. (dash-double-dotted line) [6], Mason et al. (broken line) [39], Fåk et al. (dash-dotted line) [40] and Honma et al. (dotted line) [41].

図 10 常圧下磁気ブラッグ散乱強度の試料依存性 [16]

Amitsuka ら、Matsuda らによる実験の結果、圧力下では大きな磁気モーメントを持つ反強磁性領域と常磁性領域が不均一に存在し、加圧による磁気モーメントの変化は局所モーメントの変化ではなく、磁気モーメントを持つ反強磁性領域の体積比の増大であることが明らかになった。これにより、先の中性子ブランク散乱で観測された微弱反強磁性は歪み等によって1次転移で不均一に誘起されたわずかな反強磁性を見ていただけであると考えられる。つまり、常圧 T_0 以下の領域には、反強磁性領域とは空間的に分離した隠れた秩序が確かに存在している。URu₂Si₂ の圧力-温度の相図を示す [17]。常圧下の URu₂Si₂ は、 $T_0 = 17.5\text{K}$ で何らかの2次相転移を起こし、反強磁性相とは別に、未だに秩序機構が明らかにされていない常磁性領域である隠れた秩序 (Hidden Order) 相へ転移し、 $T_c = 1.1\text{K}$ で超伝導転移を起こす。また、加圧によって反強磁性相が不均一に現れ、増大していくという描像ができあがった。

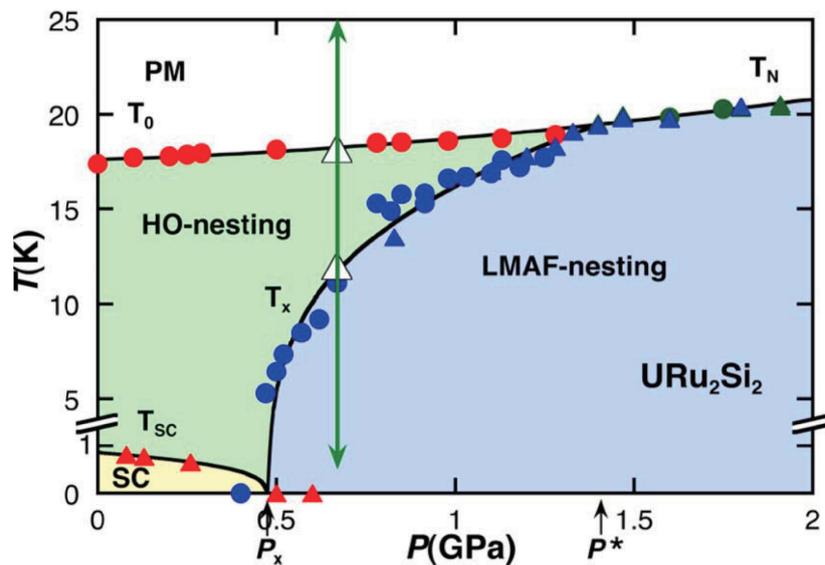


図 11 URu₂Si₂ の圧力-温度の相図 [17]

次に高磁場下での振る舞いについて紹介する。図 12 は URu₂Si₂ のそれぞれ c 軸、 a 軸方向の磁化曲線 ($T = 1.3\text{K}$) である [18]。 $H = 600\text{kOe}$ の高磁場まで測定した結果、ここにも大きな異方性が観測されている。また、 c 軸方向の磁化曲線に注目すると $H_{c1} = 358\text{kOe}$ 、 $H_{c2} = 365\text{kOe}$ 、 $H_{c3} = 396\text{kOe}$ の3段階でメタ磁性転移が起きているのがわかる。このメタ磁性転移は軸方向の異方性のほかに、強い温度依存性があり、十分低温な温度領域では顕著に現れるが、 16K 以上では消失する。 $T = 1.3\text{K}$ 、 $H = 600\text{kOe}$ での磁化は $\sim 1.9\mu_B$ である。URu₂Si₂ の重い電子状態は高磁場の印加によって $5f$ 電子と伝導電子の混成が壊され、消失していると考えられる。このメタ磁性の振る舞いは早い段階で知られていたが、この磁化曲線からは、 T_0 の磁場変化への対応はわからない。

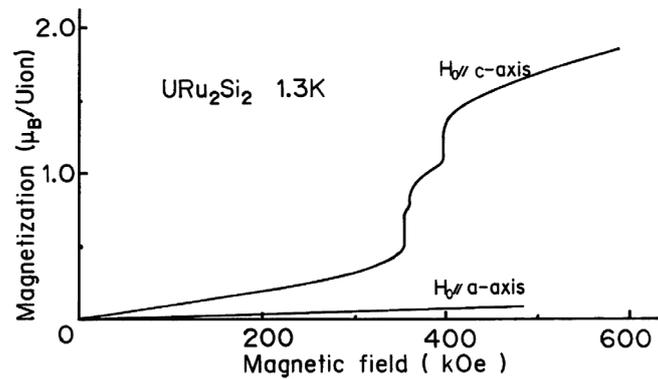


図 12 磁化曲線 [18]

次に Jaime らによって報告された磁場 - 温度相図を図 13 (右) に示す [19]。左図は比熱による T_0 の磁場変化を示している。零磁場から徐々に磁場を印加していくと、 $H < 33.5\text{T}$ までは、 T_0 が低温側へシフトし、比熱のとびが顕著になっている。さらに高磁場の $H = 36\text{T}$ では比熱のピークが消失し、 $H = 38\text{T}$ では再び鋭いピークが観測された。 $H > 40\text{T}$ になると、ショットキー型比熱を示している。

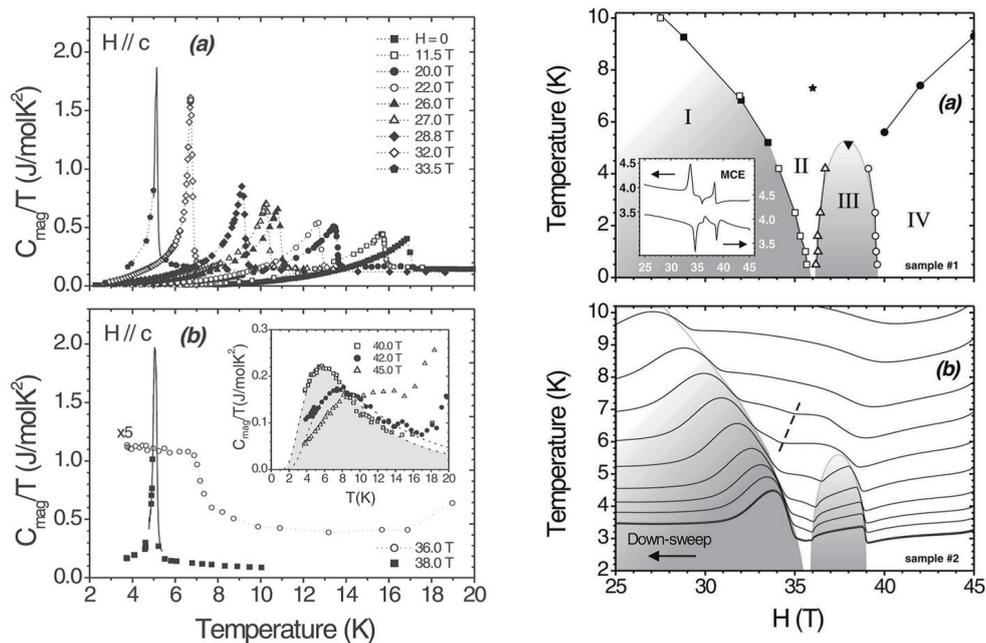


図 13 比熱の磁場変化 (左) と磁場 - 温度相図 (右) [19]

左図の比熱のデータ等を磁場 - 温度でプロットすることで右図の相図が得られる。相図を見ると I~IV の 4 つの異なる相が存在することがわかる。外挿によって得られた絶対零度 $T = 0\text{K}$ での相境界の磁場は $H_0(0) \sim 35.9\text{T}$ (I-II 相間)、 $H_1(0) \sim 36.1\text{T}$ (II - III 相間)、 $H_2(0) \sim 39.7\text{T}$ (III - IV 相間) である。これは上述した磁化曲線の 3 段階のメタ磁性転移磁場にそれぞれ対応していることがわかる。高磁場下では Hidden order 相 (I 相) は、磁場によって破壊され、 $H \sim 36\text{T}$ で一旦閉じられるが、すぐに新たな相 (III 相) が発現する。この高磁場で出現する相の起源等は不明だが、HO 相に関連したものであると考えられる。

1.3 最近の群論に基づく理論

1.2.2、1.2.3 節で述べたように $T_0=17.5\text{K}$ における転移は当初、反強磁性秩序の可能性が示唆されたが、後に別物であることが分かった。また、X 線回折等の従来の測定では結晶の格子歪みなどの構造相転移の証拠も得られていない。URu₂Si₂ の $T_0=17.5\text{K}$ における 2 次相転移は U5f 電子に起因するが、U5f 電子を局所的に取り扱くと、f 電子が持つスピン（双極子：磁性）以外の自由度として、スピンと軌道を合わせた多極子の自由度が考えられ、異方的な電荷分布を示す電気四極子、さらに高次の磁気八極子、電気十六極子等の秩序の可能性も議論されている。このうち電気多極子は、空間的な電荷分布の歪みを記述する。固体結晶は晶族、格子の種類、対称要素の組み合わせによって 230 個の空間群のいずれかに分類される。2 次の構造相転移が生じた場合の低温領域は高温領域がもつ空間群の部分群のいずれかに属すと考えられる。URu₂Si₂ の空間群 No.139 ($I4/mmm$; D_{4h}^{17}) には、計 16 個の部分群が存在する。図 14 はその部分群の一部である。

Space group	U site	Ru site	Si site
No. 139 $I4/mmm$	$2a$ $4/mmm$ (0,0,0)	$4d$ $\bar{4}m2$ (0,1/2,1/4),(1/2,0,1/4)	$4e$ $4mm$ (0,0,z),(0,0, \bar{z})
No. 123 $P4/mmm$	$1a$ $4/mmm$ \oplus $1d$ $4/mmm$	$4i$ $2mm$. (0,1/2,z),...	$2g$ $4mm$ (0,0,z),... \oplus $2h$ $4mm$ (1/2,1/2,z),...
No. 126 $P4/nnc$	$2a$ 422	$4d$ $\bar{4}..$	$4e$ $4..$
No. 128 $P4/mnc$	$2a$ $4/m$	$4d$ 2.22	$4e$ $4..$
No. 129 $P4/nmm$	$2c$ $4mm$ (0,1/2,z),...	$2a$ $\bar{4}m2$ (0,0,0),... \oplus $2b$ $\bar{4}m2$ (0,0,1/2),...	$2c$ $4mm$ (0,1/2,z),... \oplus $2c$ $4mm$ (0,1/2, \bar{z}),...
No. 131 $P4_2/mnc$	$2c$ mmm . (0,1/2,0),...	$2e$ $\bar{4}m2$ (0,0,1/4),... \oplus $2f$ $\bar{4}m2$ (1/2,1/2,1/4),...	$4i$ $2mm$. (0,1/2,z),...
No. 134 $P4_2/nmm$	$2a$ $\bar{4}2m$	$4d$ 2.22	$4g$ $2.mm$
No. 136 $P4_2/mmm$	$2a$ $m.mm$	$4d$ $\bar{4}..$	$4e$ $2.mm$
No. 137 $P4_2/nmc$	$2a$ $\bar{4}m2$	$4d$ $2mm$. (0,1/2,z),...	$4c$ $2mm$.

図 14 空間群 No.139 の k 部分群 [20]

最近、Hariama らによって、格子歪みは伴わないように局所的電荷分布の空間対称性が低下する反強四極子モデルが提唱された [20]。こうした秩序状態は格子歪みを伴わないため、X 線回折等の従来の実験では検出することができず、これまで隠れた秩序による対称性低下の実験的証拠が得られなかった原因を説明する。No.139 の部分群のうち、こうした格子歪みを引き起こさない候補として表 2 の 4 つが挙げられるが、これらは 4e(Si) サイト、或いは 4d(Ru) サイトの対称性のみを低下させる。私はこの局所的な電荷分布の対称性低下について研究するために、原子核と周囲の電荷がつくる電場勾配との相互作用である核四重極相互作用を利用した測定法である NQR（核四重極共鳴）に注目した。

Space group	Ru site	Si site
No.126: $P4/nnc$	$\bar{4}$	4
No.128: $P4/mnc$	2	4
No.134: $P4_2/nmm$	2	2
No.136: $P4_2/mmm$	$\bar{4}$	2

表 2 隠れた秩序状態の部分群候補と 4e、4d サイトにおける回転対称性

1.4 研究の目的

本研究では、 URu_2Si_2 の $T_0 = 17.5\text{K}$ における隠れた秩序 (Hidden Order) 相への 2 次転移に伴う局所的な電荷分布の対称性低下を実験的に検出するため、核四重極相互作用に着目した。局所電荷分布の変化を検出するのに、原子核 (核スピン $I \geq 1$) と周囲の電荷がつくる電場勾配との相互作用である核四重極相互作用は非常に有効であると考えられる。

実際の測定は、 URu_2Si_2 の単位胞内の 3 つのサイト (3 種類の核種) のうち、実験可能な 4d(Ru)、4e(Si) サイトにおいて NMR (核磁気共鳴) /NQR (核四重極共鳴) を行った。4d (Ru) サイトでは良質な単結晶試料を用いて ^{101}Ru -NQR、 ^{99}Ru -NMR スペクトル測定をおこなった。一方、Si が位置する 4e(Si) サイトでは、Si の一部を同族元素 Ge で置換した粉末試料を作製し、 ^{73}Ge -NMR を行った。これは、Si (核スピン $I = 1/2$) は周囲の電場勾配との間に相互作用を生じさせないため、Ge (核スピン $I = 9/2$) で置換することで、電気的相互作用を介した 4e サイトでの局所対称性検出を行う初めての試みである。

核四重極相互作用は、対称性低下検出に有効であるが (3.2 節: 充填スクッテルダイト化合物 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ 参照)、隠れた秩序への転移はサイトの分裂のような格子歪みを伴わない局所電荷分布の変化であり、4d、或いは 4e サイトにおいて回転対称性が低下するという理論の指摘がある。この回転対称性の変化を追うために、電場勾配の軸対称からのズレを与える非対称パラメーター η (2.1 節参照) を指標とした。

2 NQR/NMR の概説

2.1 核四重極共鳴 (NQR : nuclear quadrupole resonance)

原子核は固有のスピン角運動量を持ち、その大きさは $\hbar = h/2\pi$ (プランク定数: $\hbar = 6.6 \times 10^{-27} \text{erg s}$) を単位として、スピン量子数 I を用いて表される。核スピン $I \geq 1$ の場合、その原子核は電気的核四重極モーメント eQ を持つ。この核四重極モーメントは原子核の電荷分布が球対称からずれることによって生じ、次式で定義される。

$$eQ = e \int_V (3z^2 - r^2) dv \quad (1)$$

ここで、 z 軸方向は核スピンの向き、 e は陽子の電荷、 r は電荷の位置座標、 V は原子核の体積を表す。原子核の電荷分布が球対称の場合は、 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ より $Q = 0$ となる。また、その原子核位置に核外の電荷 (着目する原子を構成する電子および周囲の原子が持つ電荷) による電場勾配 eq が存在する場合、核四重極モーメント eQ と相互作用し、零磁場で核スピンのエネルギー準位が分裂する。これを核四重極相互作用という。

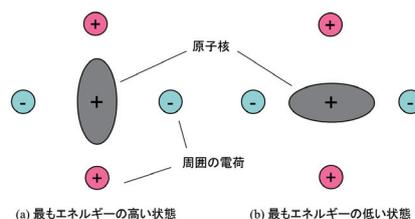


図 15 核スピン $I \geq 1$ の原子核の電荷分布と周囲の電荷

核四重極相互作用のハミルトニアン を次に示す。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_Q &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} \{V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2)\} \\ &= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\}\end{aligned}\quad (2)$$

V_{zz} 、 V_{yy} 、 V_{xx} ($|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$) は電場勾配テンソルの主値、その最大値 $V_{zz} = eq$ を電場勾配、 z 方向を電場勾配の主軸とする。

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3)$$

η ($0 \leq |\eta| \leq 1$) は非対称パラメーターと呼ばれ、電場勾配の軸対称からのズレを与える。URu₂Si₂ のような正方晶系では、軸対称 ($V_{xx} = V_{yy}$) であるので $\eta = 0$ となるが、対称性低下により η は有限の値を持つようになる。

ここで、軸対称の場合を考えると、

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \quad (4)$$

このエネルギー固有値は I_z の固有値 $m = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$ より、

$$E_m = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \{3m^2 - I(I+1)\} \quad (5)$$

となり、 z 軸（電場勾配の主軸）と垂直に振動磁場 H_1 をかけると、

$$\nu_Q = \frac{E_m - E_{m-1}}{h} = \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)h} (2m-1) \quad (6)$$

の共鳴周波数で共鳴吸収がおきる。これが核四重極共鳴 (NQR) である。測定する NQR 共鳴周波数は各物質の核種ごとに決まっており、その値が未知の場合は NMR スペクトルから見積もる (2.4 節参照) ことが一般的である。

¹⁰¹Ru の核スピン $I=5/2$ の場合、核四重極相互作用により $\pm 1/2$ 、 $\pm 3/2$ 、 $\pm 5/2$ の 3 つの準位に分裂する。各準位間の共鳴は 2 つのスペクトルとして観測される。

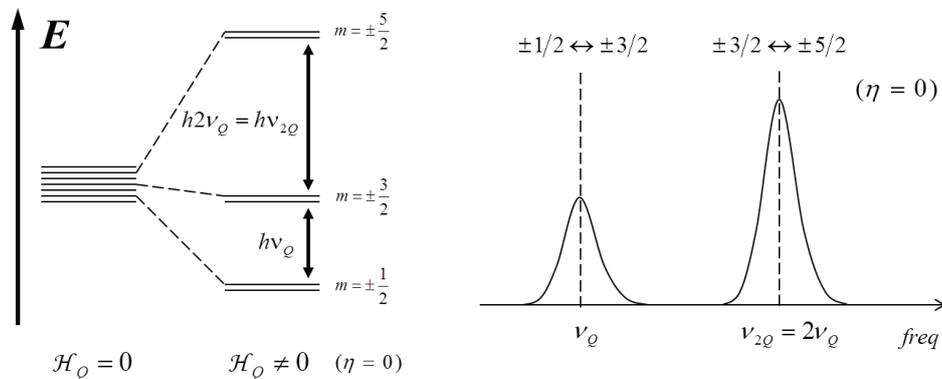


図 16 核四重相互作用による準位の分裂 (左) と観測される NQR スペクトル (右)

2.2 核磁気共鳴 (NMR : nuclear magnetic resonance)

原子核はスピン角運動量にともなって、磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を持ち、これと原子核スピン \boldsymbol{I} の間には次の関係が成り立つ。

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \boldsymbol{I} \quad (7)$$

ここで、 γ は核固有の定数で磁気回転比と呼ばれる。核を静磁場 \boldsymbol{H}_0 の中に置くと、磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ との間に相互作用がおき、スピンのエネルギー準位が分裂する。これをゼーマン相互作用という。静磁場の大きさを H_0 、その方向を z 軸にとると、そのハミルトニアン \mathcal{H}_z は次式で表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_z &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H}_0 \\ &= -\gamma \hbar I_z H_0 \end{aligned} \quad (8)$$

このエネルギー固有値は I_z の固有値： $m = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$ より、

$$\mathcal{H}_z = -\gamma \hbar H_0 m \quad (9)$$

となり、核スピン I のとき、エネルギー準位は等間隔 $\Delta E = \gamma \hbar H_0$ で $2I+1$ 個に分裂する。

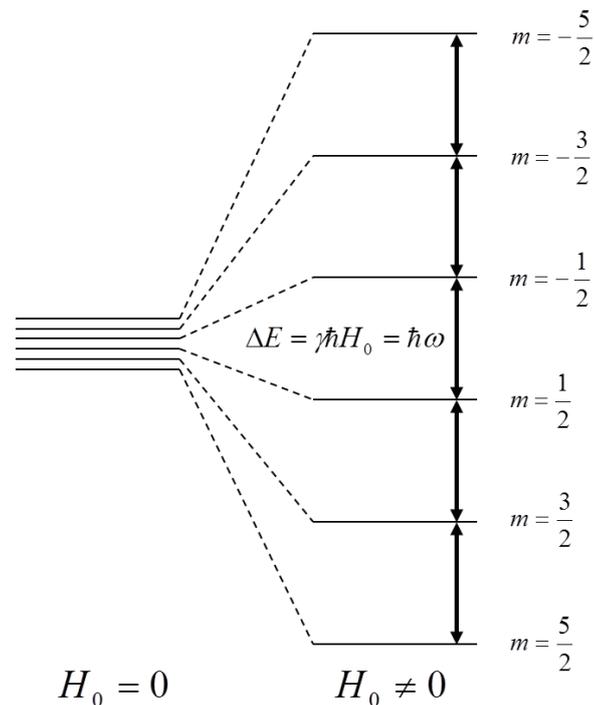


図 17 ゼーマン相互作用によるエネルギー準位の分裂

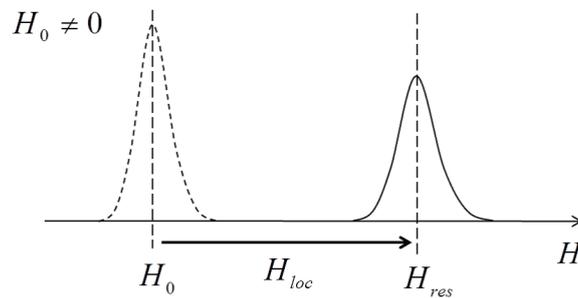
このエネルギー差 $\Delta E = \hbar\omega$ に相当する角振動数 ω をもつ振動磁場を加えると、隣接した準位間で遷移が起きる。これが核磁気共鳴 (NMR) である。このときの共鳴振動数 ω は次式で与えられる。

$$\omega = \gamma H_0 \quad (10)$$

2.3 ナイトシフト (Knight Shift : K)

式 (10) で与えられたように、NMR の共鳴振動数は外部磁場に比例するが、これは孤立した原子核に対するものである。実際の固体中では、周囲の電子系と核スピンの相互作用が存在する。これは磁気的な超微細相互作用 (Hyperfine interaction) と呼ばれる。原子核位置に内部磁場が生じる。そのため、共鳴磁場は外部磁場からずれる。

$$H_{\text{res}} = H_0 - H_{\text{loc}} \quad (11)$$



一般に H_{loc} は時間的にゆらいでおり、その時間平均値とゆらぎに分けて考えることができる。

$$H_{\text{loc}} = \langle H_{\text{loc}} \rangle + \delta H_{\text{loc}} \quad (12)$$

第 1 項が局所磁場の静的な部分で共鳴線のシフトを与え、第 2 項は共鳴のゆらぎに対応し、緩和を与える。 H_{loc} の時間平均 $\langle H_{\text{loc}} \rangle$ が共鳴条件に反映し、共鳴位置にシフトが観測される。この時の共鳴条件は次式で表される。

$$\omega = \gamma(H_0 + \langle H_{\text{loc}} \rangle) \quad (13)$$

ナイトシフト K は、核位置に生じる局所磁場 $\langle H_{\text{loc}} \rangle$ を用いて次のように定義される。

$$K = \frac{\langle H_{\text{loc}} \rangle}{H_{\text{res}}} = \frac{H_0 - H_{\text{loc}}}{H_{\text{res}}} = \frac{\omega}{\gamma H_{\text{res}}} - 1 \quad (14)$$

また、超微細相互作用が異方的である場合や磁化率が異方性をもつ場合には、ナイトシフトは異方的になる。軸対称の結晶において、対称軸 c と平行方向のシフトを K_{\parallel} 、垂直方向を K_{\perp} とする。 c 軸と外部磁場 H_0 との傾きを θ とすると、 θ 方向のナイトシフトは、

$$K(\theta) = K_{\parallel} \cos^2 \theta + K_{\perp} \sin^2 \theta \quad (15)$$

これを等方的シフト K_{iso} と異方的シフト K_{aniso} で表すと、

$$K(\theta) = K_{\text{iso}} + K_{\text{aniso}}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (16)$$

$$K_{\text{iso}} = \frac{K_{\parallel} + 2K_{\perp}}{3}, \quad K_{\text{aniso}} = \frac{K_{\parallel} - K_{\perp}}{3} \quad (17)$$

の関係が成り立つ。

2.4 NMR スペクトル

2.2 節で述べた NMR において、核スピン $I \geq 1$ の場合はゼーマン相互作用と四重極相互作用が組み合わさったエネルギー準位の分裂が生じる。ゼーマン相互作用と四重極相互作用がともに存在する、全ハミルトニアンは両者の和になる

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Quadrupole}} \\ &= -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\}\end{aligned}\quad (18)$$

十分に強い外部磁場 \mathbf{H}_0 を加えた (\mathcal{H}_z が \mathcal{H}_Q より十分大きく、 \mathcal{H}_Q を摂動と見なせる)、電場勾配が軸対称 ($\eta = 0$) の場合を考える。1 次の摂動までを考えるとハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar H_0 I_z + \frac{h\nu_Q}{6} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \quad (19)$$

と表される。 θ は外部磁場 \mathbf{H}_0 と電場勾配 V_{zz} のなす角である。その取りうるエネルギー E_m は、

$$\begin{aligned}E_m &= E_m^{(0)} + E_m^{(1)} \\ &= -\gamma\hbar H_0 m + \frac{h\nu_Q}{6} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \{3m^2 - I(I+1)\}\end{aligned}\quad (20)$$

各準位間のエネルギー差 ΔE は、

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{m-1} - E_m \\ &= \gamma\hbar H_0 - \frac{h\nu_Q}{4} (3\cos^2\theta - 1)(2m - 1)\end{aligned}\quad (21)$$

よって、共鳴周波数 $\nu_{m,m-1}$ は、ゼーマン周波数を ν_0 とすると、

$$\nu_{m,m-1} = \nu_0 - \frac{h\nu_Q}{4} (3\cos^2\theta - 1)(2m - 1) \quad (22)$$

四重極相互作用がない場合には、等間隔であった $2I + 1$ 個の磁気エネルギー準位は摂動によって等間隔でなくなり、間隔

$$\Delta\nu = \frac{h\nu_Q}{2} (3\cos^2\theta - 1) \quad (23)$$

で $2I$ 本の共鳴線に分裂する。この値は外部磁場 \mathbf{H}_0 に依らない。この時の信号強度は遷移確率 $I(I+1) - m(m+1)$ に比例して現れる (核スピン $I = 5/2$ の場合は 5:8:9:8:5) (図 19)。+1/2 \leftrightarrow -1/2 遷移に対応する中心線は 1 次摂動ではシフトしない。

多結晶（各微結晶の軸方向が完全にランダム）の場合、 θ の分布によって側線（サテライトピーク）の分布が現れる。 $\theta=90^\circ$ で発散する。

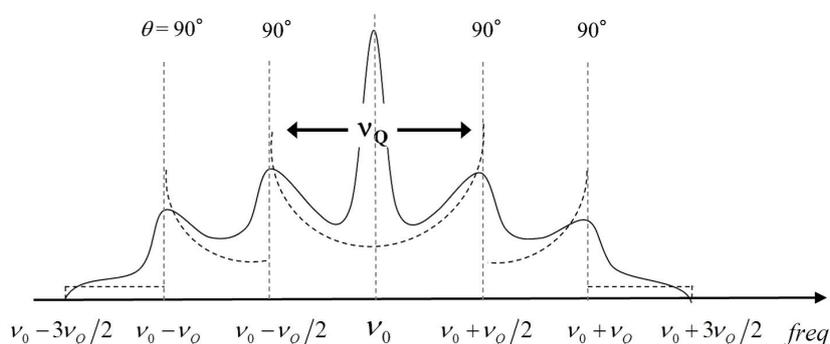


図 20 1次摂動粉末スペクトル

ここで、式 (23) で与えられたように、1次摂動まで考えた場合の NMR のエネルギー準位差すなわちピークの間隔が θ に依ることを考える。多結晶（各微結晶の軸方向が完全にランダム）の場合、配向した多結晶や単結晶で $\theta=90^\circ$ の場合は、図 20 のスペクトルと同じ間隔にサテライトピークが現れる。しかし、図 21 に示すように θ が 90° からずれて小さくなるにつれて、ピークの間隔も徐々に小さくなり、 $\theta \sim 54.7^\circ$ （マジックアングル）で分裂がなくなる。さらに θ が小さくなると再び分裂し、間隔が開き始める。 $\theta=0^\circ$ すなわち外部磁場と電場勾配の主軸が平行にあるとき、ピーク間隔は垂直な場合のちょうど 2 倍になる。

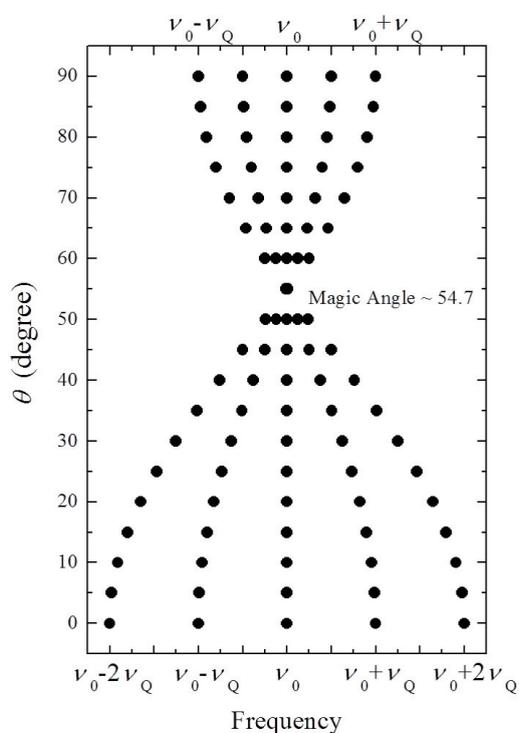


図 21 ピーク位置と角度 θ の関係

2.5 スピンエコー法 (spin-echo)

試料に高周波磁場 H_1 をある時間幅 $t(\gamma H_1 t = \pi/2$ を充たす) でパルス状に加え、一定時間 τ だけおいた後、先ほどの 2 倍の時間幅 $2t$ で再び高周波磁場を加えると、その時間 2τ 後に共鳴信号が観測される。 z 軸方向に外部磁場 H_0 を印加すると、核磁化 $M = \sum \mu_i$ は z 軸の周りを角速度 ω で歳差運動する。ここで、 z 軸の周りを角速度 ω で回転する座標系 (x', y', z') を考える。外部磁場 H_0 に垂直な x' 方向に振動磁場 H_1 (振幅 H_1 、角振動数 ω) を核磁化 M が y' 軸に倒れるまで印加する (図 23(a))。 H_1 がなくなると、横緩和が生じ、核磁化は $x' - y'$ 平面上で y' 軸対称に拡散する (図 23(b))。このとき観測される信号は、自由減衰振動 (FID) と呼ばれる。さらに、この時間 τ 後に再び M が x 軸に対して反転するまで加える (図 23(c))。磁化は $x' - y'$ 平面上で回転し続け、時間 τ 後に y' 軸上に集まる (図 23(d)(e))。このとき観測される信号がスピンエコーである。

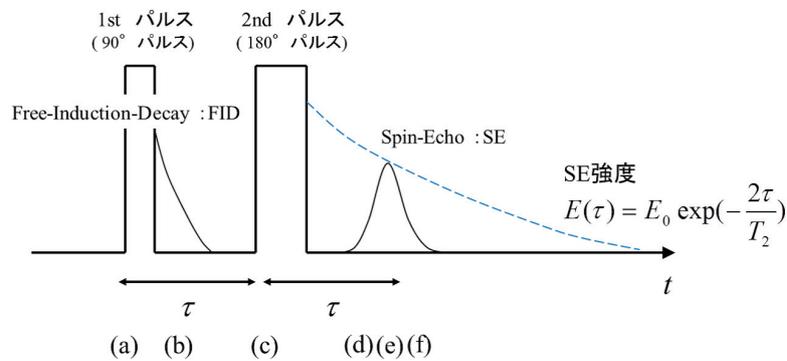


図 22 スピンエコー法における FID と SE の形成と減衰

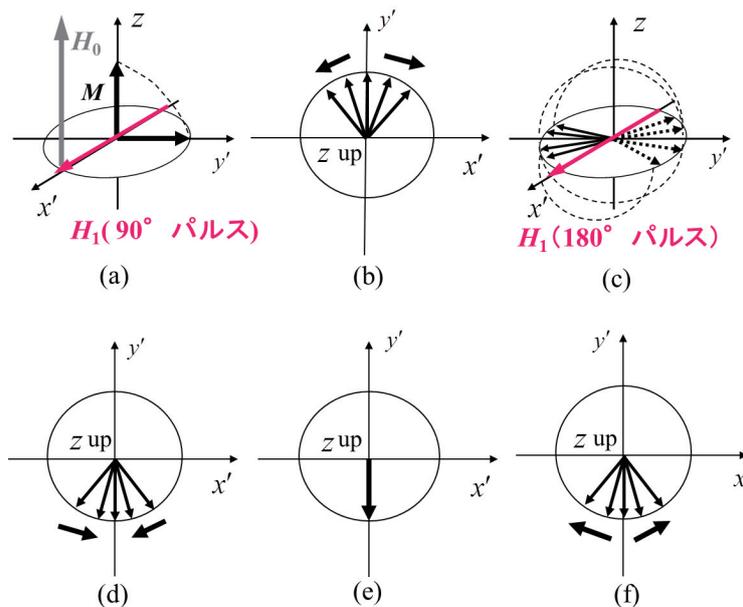


図 23 回転座標系における核磁気モーメントの運動

3 過去の報告

3.1 URu₂Si₂ の NQR/NMR 測定

本研究を行うにあたり、現在までに報告されている URu₂Si₂ の NQR (核四重極共鳴) /NMR (核磁気共鳴) 測定の結果の一部を紹介する。

(1) ¹⁰¹Ru-NQR 共鳴周波数

Matsuda、Takagi らによって行われた ¹⁰¹Ru-NQR の測定結果を図 24、図 25 に示す [24,25]。図は共に $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ 準位間の共鳴周波数の温度変化を示している。 T_0 で、共鳴周波数は滑らかに変化し、異常は観測されていない。

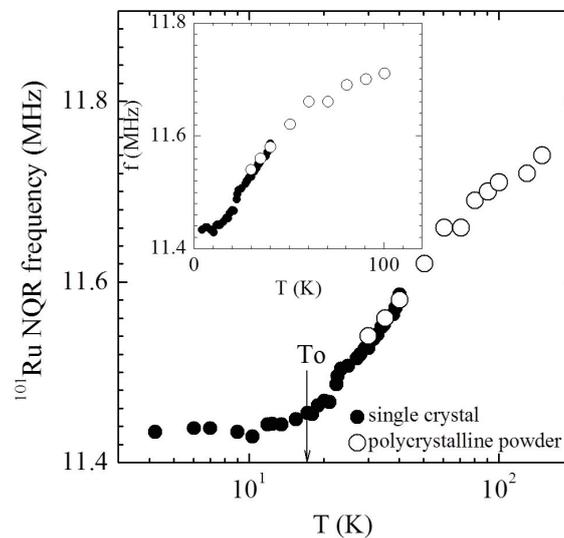


図 24 Matsuda らによる ¹⁰¹Ru-NQR の共鳴周波数の温度変化 [24]

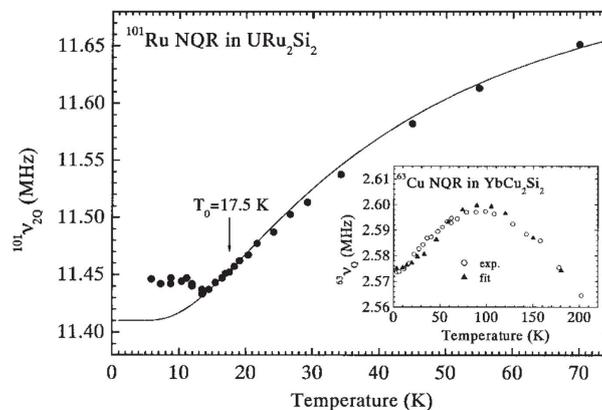


図 25 Takagi らによる ¹⁰¹Ru-NQR の共鳴周波数の温度変化 [25]

Matsuda らによって行われた ^{101}Ru -NQR 測定 [26] の共鳴周波数の比 $\nu_{2Q}(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2) / \nu_Q(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2)$ から電場勾配の軸対称からのズレを表す非対称パラメーター η を見積もる。Matsuda らの報告では $\nu_{2Q} / \nu_Q = 2$ であることにより、 $\eta = 0$ とされている。しかし、図 26 (右) の ν_{2Q} / ν_Q と η の関係 (付録 1 参照) を見ると、 η が限りなく 0 に近いあたりでは変化率が小さく、この報告では、だいたい η は 0.05 ~ 0.1 以下と見積もられる。

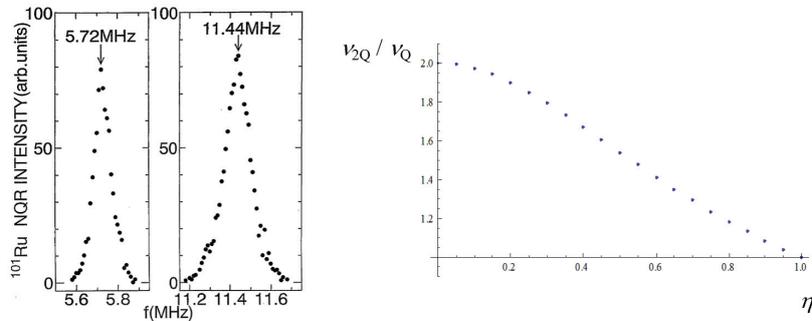


図 26 ^{101}Ru -NQR スペクトル (左) [26] と非対称パラメーター η による ν_{2Q} / ν_Q の変化 (右)

(2) T_0 における NMR スペクトル線幅の増大

URu_2Si_2 の NMR スペクトルでは、 T_0 付近において複数の報告で線幅の増大が観測されている。 T_0 付近から発生している何らかの内場をスペクトルが検知していることは間違いないが、試料依存性が強いため、それが本質であるのか、1.2.2、1.2.3 で述べたような結晶の歪み等で不均一誘起された反強磁性によるものなのか未だ定かではない。

▶ ^{29}Si -NMR 測定

図 27 は、Matsuda らによって報告された単結晶 ^{29}Si -NMR の線幅の温度変化である。

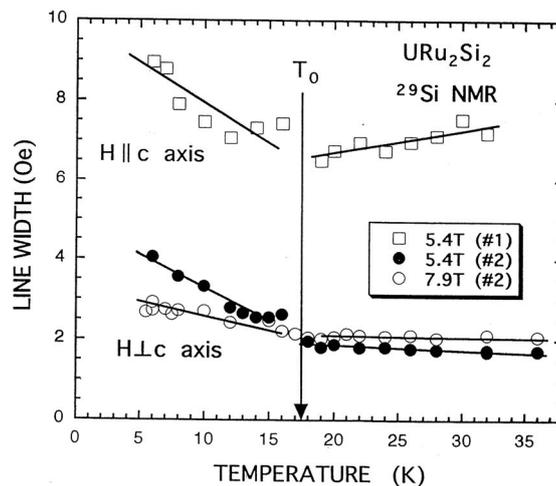


図 27 ^{29}Si -NMR スペクトルの線幅 [24]

磁場に対して c 軸が垂直、平行両方の場合で T_0 付近からの線幅の増大が確認されている。線幅の増大は降温と共に徐々に進み、図 27 の最低温度では高温の線幅の約 2 倍になっている。また、この線幅の増大は磁場によって抑えられるかのような振る舞いも見られる。

図 28、29 は、Bernal らによって報告された ^{29}Si -NMR のスペクトルと線幅の温度変化のグラフである [27]。図 28 は粉末試料、図 29 は単結晶試料のものである。 c 軸が磁場に対して垂直、平行両方の場合で T_0 付近からの線幅の増大が確認されている。これは先の Matsuda らの報告と同じであるが、線幅の温度変化が直線的に徐々に起きていた Matsuda らの結果に対して、こちらは T_0 付近から急激な増大が見られている。

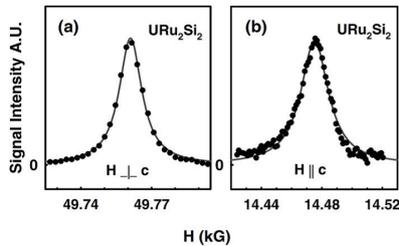


FIG. 1. ^{29}Si NMR spectra in URu_2Si_2 at $T = 14.5$ K for (a) $\mathbf{H} \perp c$ and (b) $\mathbf{H} \parallel c$. Curves: fits to Lorentzian functions of $\text{HWHM } \Gamma(\mathbf{H}, T)$.

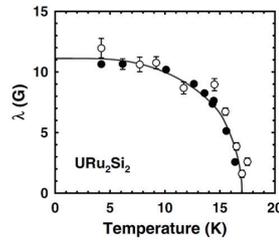


FIG. 4. Anomalous linewidth component $\lambda(T)$ extracted from ^{29}Si NMR in URu_2Si_2 for $\mathbf{H} \perp c$ (filled circles) and $\mathbf{H} \parallel c$ (open circles). Curve: fit to $S = 1/2$ mean-field order parameter.

図 28 ^{29}Si -NMR スペクトル (左) と ^{29}Si -NMR スペクトルの線幅 (右) [27]

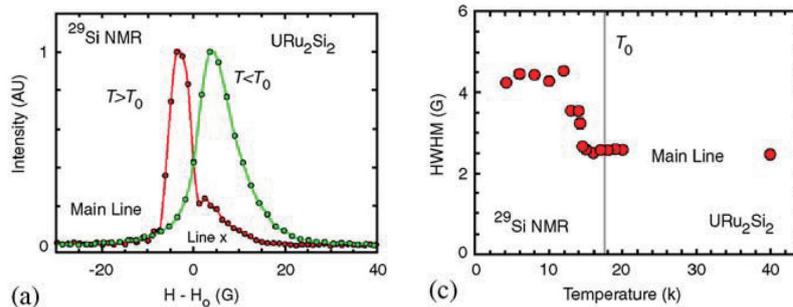


図 29 ^{29}Si -NMR スペクトル (左) と ^{29}Si -NMR スペクトルの線幅 (右) [28]

図 30 は、Takagi らに報告された外部磁場 $H_{\text{ext}} \parallel c$ の ^{29}Si -NMR スペクトルの線幅である [29]。3つの異なる磁場で測定されたものを 6.66T の磁場で規格化して比較してある。この結果では、 T_0 以下で線幅が増大する今までの様子とは異なり、 T_0 付近でピークを持っている。

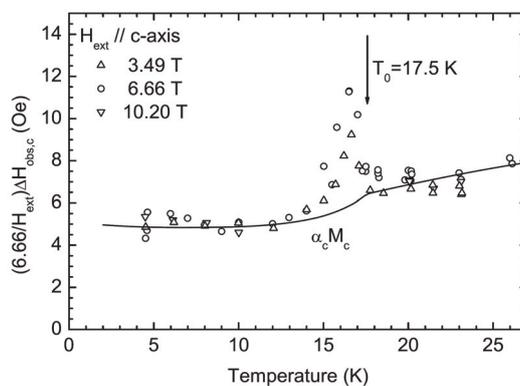


図 30 ^{29}Si -NMR スペクトルの線幅 [29]

▶ ^{99}Ru -NMR 測定

Bernal らは、 ^{99}Ru -NMR のセンターピークでも Si の場合と同様の線幅の増大が観測されたことを報告している [30]。図 31(a), (b) はそれぞれ磁場と c 軸が垂直、平行な場合の線幅の増大した成分をプロットしたものである。どちらの角度においても T_0 以下での急激な増大が起きていることを示している。

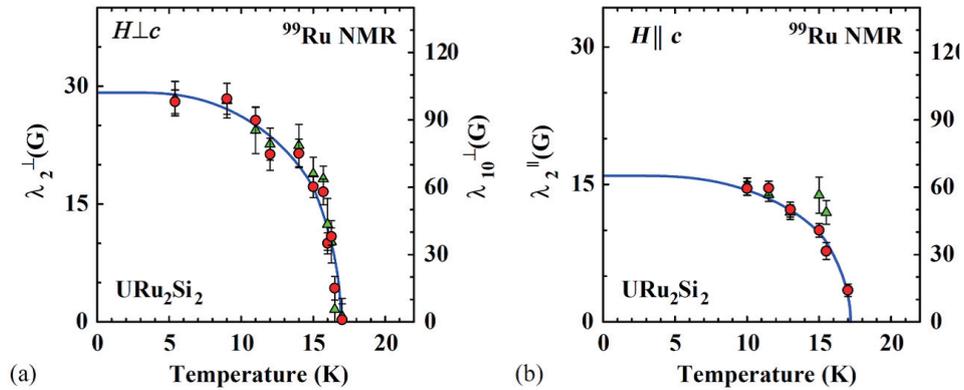


図 31 ^{99}Ru -NMR スペクトルの線幅 [30]

3.2 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ ～NQR による対称性低下の検出例～

本研究で着目している電氣的相互作用を介した局所的対称性低下の検出に成功した例を紹介する。

立方充填スクッテルダイト型構造をとる $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ (空間群 $Im\bar{3}$; No.204, T_h^5) は $T_{\text{MI}} = 16.5\text{K}$ で金属 - 絶縁体 (MI) 転移を示す [21, 22]。図 32 の左図は比熱、右図は抵抗率、そして図 33 は熱膨張率である。

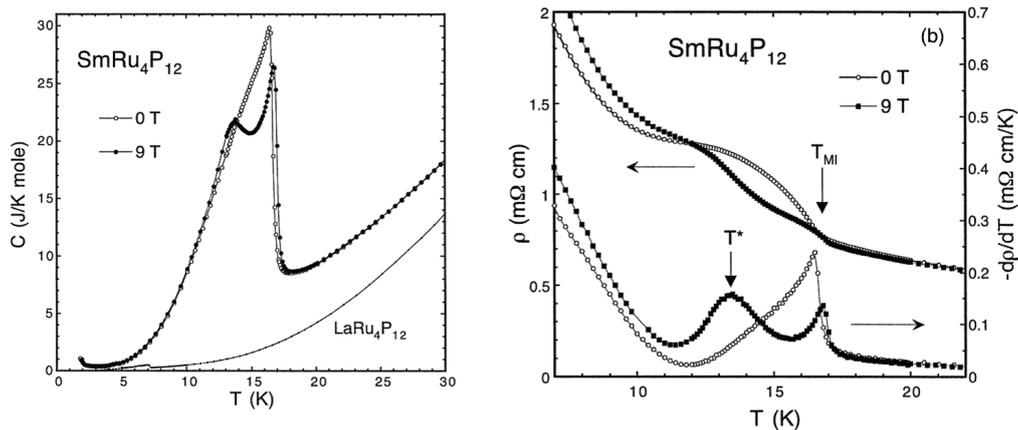


図 32 比熱 C (左) と抵抗率 ρ (右) [21]

比熱では $T_{\text{MI}} = 16.5\text{K}$ において、 λ 型の 2 次相転移に対応する異常を示す。また、抵抗率と熱膨張にも T_{MI} に対応するピークと変化が観測されている。これらの異常は磁場中で 2 段階の変化に変わる。

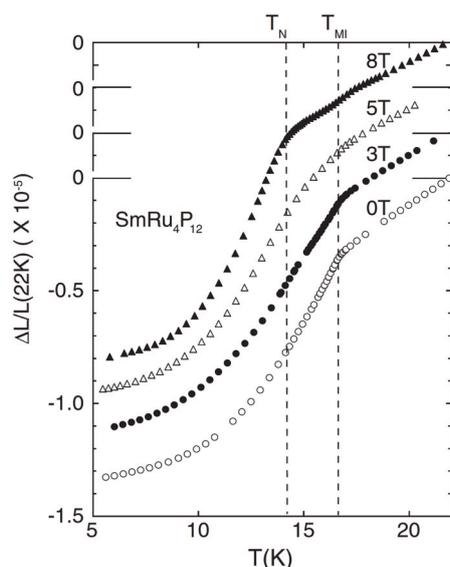
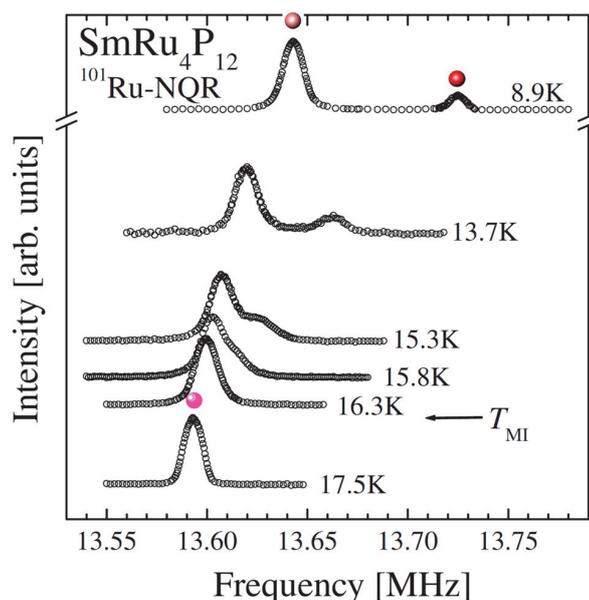
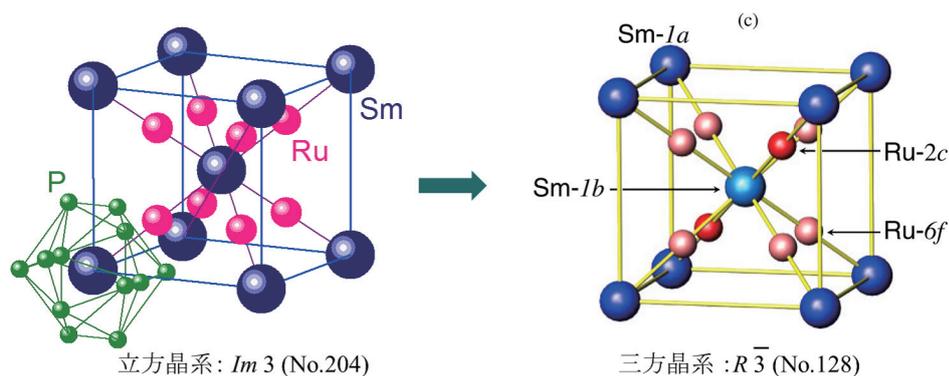
図 33 熱膨張 $\Delta L/L(22K)$ [22]図 34 $^{101}\text{Ru-NQR}$ スペクトル [23]

図 34 は観測した $^{101}\text{Ru-NQR}$ スペクトルの $T_{\text{MI}} = 16.5\text{K}$ 前後における温度変化である。図の下側の MI 転移以上の温度では遷移 $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ に対応する単一のスペクトルが観測されている。しかし、 T_{MI} 直下ではスペクトルの線幅が増大し、さらに低温で新たなピークが確認できる。これは、本来 1 つだけであった Ru のサイトが転移後に分裂していることを示す結果である。転移が完了した（シフトが止まった）温度での 2 つのスペクトルの強度比 3:1 が、Ru のサイト数の比に対応している。詳しい解析の結果、立方晶 $Im\bar{3}$; No.204 であった物質が、転移後の秩序状態において、その部分群である三方晶 $R\bar{3}$; No.148 になっているという結果を得た。1.4、2.1 節で述べた電場勾配の非対称パラメータ η に関して、 T_{MI} 以下では $\eta \neq 0$ と考えられるが、 η の値が小さく、現段階の実験精度では観測できていない。

図 35 MI 転移前後の $SmRu_4P_{12}$ の結晶構造

4 実験方法

4.1 実験試料

4.1.1 URu_2Si_2

▶ 単結晶 #1(0.9011g)

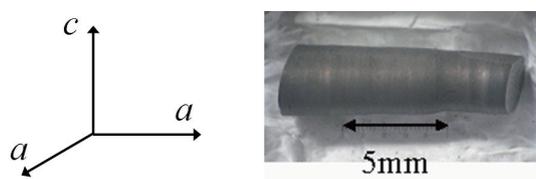


図 36 単結晶試料 #1

^{101}Ru -NQR に使用した。図 36 のように試料は円柱状をしており、NQR を行う場合、電場勾配の主軸 (URu_2Si_2 : 結晶 c 軸) に対してコイルの振動磁場 H_1 を垂直にかける必要がある。試料は北海道大学の網塚研究室から提供していただいた。

▶ 単結晶 #2-1(0.4799g)

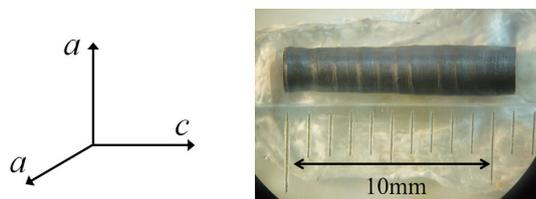


図 37 単結晶試料 #2-1

^{99}Ru -NMR (外部磁場 $H \perp c$ 軸) に使用した。図 37 のように試料は円柱状をしており、円柱長軸方向に c 軸、円柱底面に a 軸が存在する。試料は北海道大学の網塚研究室から提供していただいた。

4.1.2 $\text{URu}_2(\text{Si}_{0.9}, {}^{73}\text{Ge}_{0.1})_2$

1.4節で述べたように、 URu_2Si_2 の 4e(Si) サイトにおいて核四重極相互作用を介した実験を行うため、Si (核スピン $I=1/2$) の一部を同族元素の Ge ($I=9/2$) で置換した試料を作製した。置換試料を作製するにあたり、J-G Park らによって報告された URu_2Si_2 における Si-(Al,Ge) 置換の効果を参考にした [31]。図 38 は電気抵抗率と磁化率である。

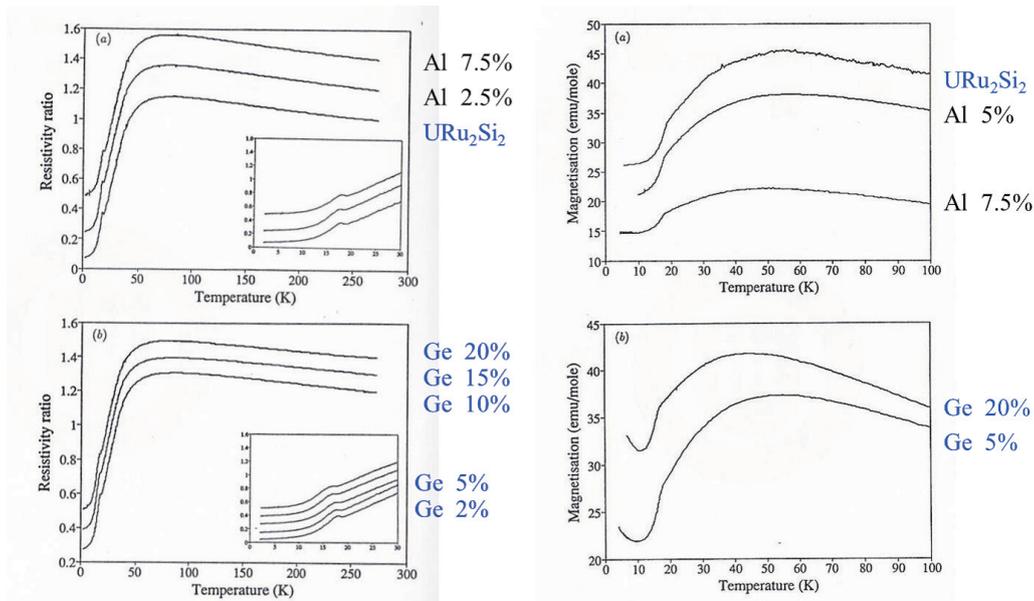


図 38 電気抵抗率 (左) と磁化率 (右) で見る Si-Ge 置換の効果 [31]

Si の一部を Ge で置換し、その量を徐々に増やしていくと、転移温度のわずかな減少が見られるものの、少なくとも 20% までは T_0 での転移が確認できることがわかる。よって、今回は Si の 10% を Ge で置換した試料を作製することにした。NMR 可能な核種は、Ge の同位体の中では ${}^{73}\text{Ge}$ だけであるが、その自然存在比は 7.7% と大変少ない。試料の量と信号強度が比例する NMR 測定では実験が困難であることが考えられるため、試料作製には ${}^{73}\text{Ge}$ 濃縮 (98%) 原料を用いた (図 39 左)。図 39 の右図は、作製された $\text{URu}_2(\text{Si}_{0.9}, {}^{73}\text{Ge}_{0.1})_2$ のインゴットである。実際の測定では、このインゴットを荒く砕いて試料ケースに収めて使用した。試料は本学電子物性学分野の本山岳助教に提供していただいた。



図 39 ${}^{73}\text{Ge}$ 濃縮 (98%) 原料 (左) と $\text{URu}_2(\text{Si}_{0.9}, {}^{73}\text{Ge}_{0.1})_2$ のインゴット (右)

また、本山先生に試料の比熱と磁化率を測定していただいた [27]。図 40、41 にその結果を示す。比熱、磁化率共に T_0 での異常が見られることから、バルクに転移が起きていることが確認できる。置換していない試料と比較すると、転移温度 T_0 がわずかに減少していることが、両測定から見て取れる。これは、先に紹介した J-G Park らの報告と一致する。磁化率と抵抗率における T_0 の転移温度は、圧力によって高温側へシフトすることが多数報告されている [32,33]。従って、低温側へのシフトは Si より大きな Ge を部分置換したことによる負の圧力効果であると考えて矛盾しない。

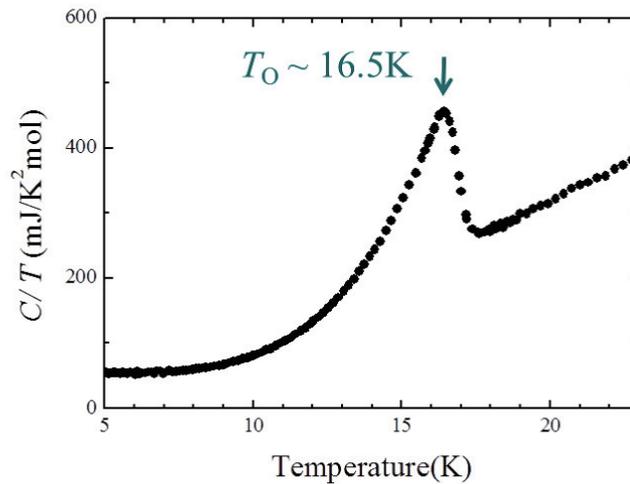


図 40 URu₂(Si_{0.9}, ⁷³Ge_{0.1})₂ の比熱 [32]

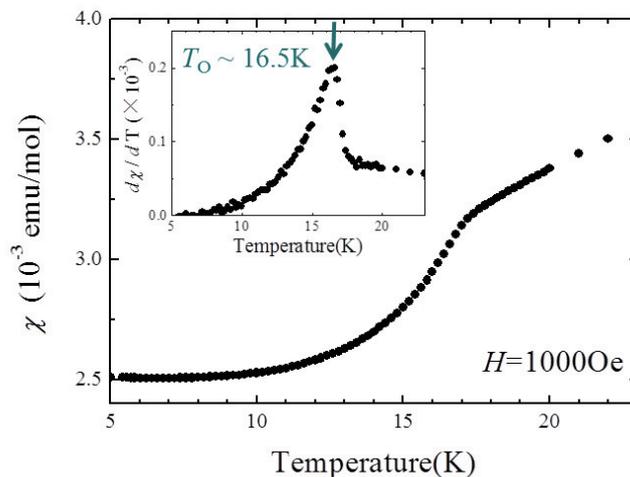


図 41 URu₂(Si_{0.9}, ⁷³Ge_{0.1})₂ の磁化率。内挿図： $d\chi/dT$ の温度変化 [32]

* ポリエチレングリコール (PEG：融点～333K) を用いた c 軸配向

外部磁場 $H \perp c$ 軸状態での NMR を行うために、粉末試料の c 軸方向をそろえて固める配向作業を行った。融点が約 333K のポリエチレングリコールを試料中に同梱し、磁場中で温度を上げて融解させた。1.2.2 で述べたように、URu₂Si₂ は磁化率に強い異方性が存在するため、磁場中では正方晶系 c 軸が

磁場方向に揃う。一方で ab 面内の a 軸方向はランダムなままである。磁場中で温度を下げるとポリエチレングリコールが固化し、 c 軸配向を固定化した試料となる。配向作業は、 ^{99}Ru -NMR スペクトル ($H \parallel c$) を測定することで配向具合を確認しながら、手法を変えて複数回行った。

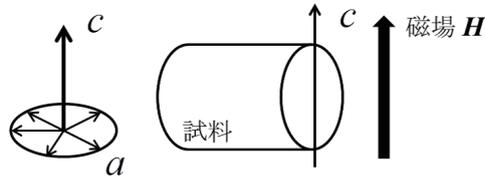


図 42 配向模式図

図 43 は確認のために測定した ^{99}Ru -NMR スペクトル ($H \parallel c$) である。(d) がポリエチレングリコールを入れる前の粉末試料のスペクトルである。零磁場状態では完全にランダムな方向を向いていた微結晶が NMR を行う際に、磁化容易軸である c 軸が自然に磁場方向に配向している。一方、(a) は初めに配向を行った結果である。15T マグネットを用いて、 $H \sim 13\text{T}$ の高磁場中で一旦温度を 333K (PEG の融点) 以上まで上げて、しばらく放置してから冷却した。スペクトルを見ると、センターピークに外部磁場 H に対する c 軸の平行成分と垂直成分が現れている。(b) は、(a) の後に磁場中で温度を上げた際に、配向しやすいようにプローブを介して試料に振動を加えた場合のスペクトルである。(a) と比較してもほとんど改善されていない。元々磁場中で自然に配向していたことを考えると、ポリエチレングリコールの粘性が微結晶の動きを妨げているものと考えられる。そこで、(c) では大きな磁場は使用せず電磁石による $H \sim 1.8\text{T}$ の磁場中で直接試料を攪拌した。スペクトルを確認すると、垂直成分が減少し、かなり (d) に近いものになった。これをもって配向完了とした。

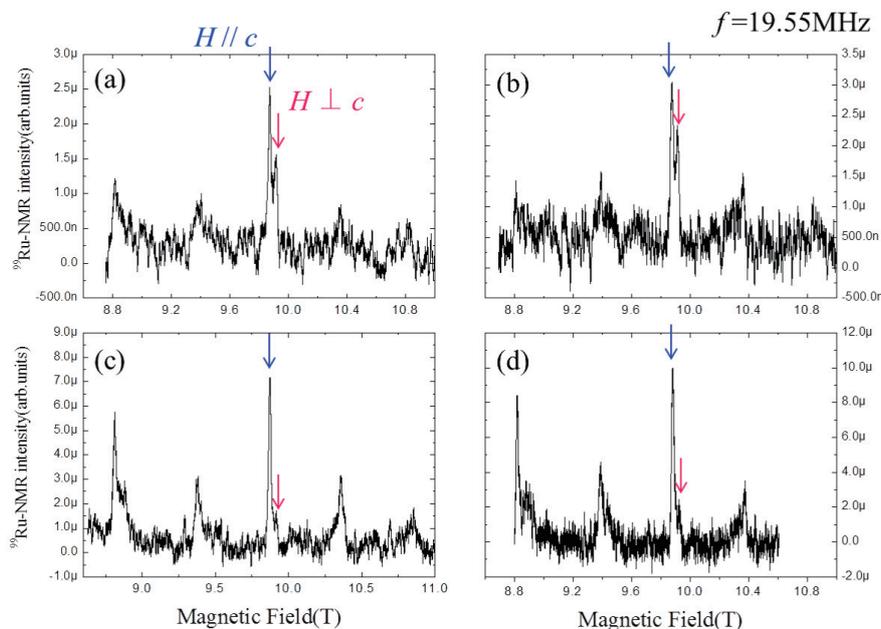


図 43 $\text{URu}_2(\text{Si}_{0.9}, {}^{73}\text{Ge}_{0.1})_2$ の ^{99}Ru -NMR スペクトル

4.2 NQR スペクトル測定

NQR は零磁場下で測定可能である。そのため、実験はガラスデュワーと少量の寒剤液体窒素、液体ヘリウムで実験可能である。測定する NQR 共鳴周波数は各物質の核種ごとに決まっている。URu₂Si₂ では単結晶試料をコイル内に入れてチューニングをとると、室温から低温になったときマッチング条件が最適になる周波数が高周波側にシフトしてしまうため、低温でのシフトを見越したコイルを作製した。信号が観測できたら、観測条件（周波数、1st パルス、2nd パルス、 τ 、繰り返し時間、パワーアンプ、ケーブル長等）を最適になるように調節し、周波数掃引プログラムによってスペクトルを測定した。

4.3 NMR スペクトル測定

高磁場測定では主に 15T 超伝導マグネット、8T テスラトロンを使用した。加える磁場は実験目的に合わせて各々決定する。測定磁場が決定すれば、(10) 式から必要なコイルの周波数が大体決定できる。信号を観測したら、NQR の場合と同様に、観測条件を最適化し、磁場掃引、周波数掃引、FFT（高速フーリエ変換法）によってスペクトルを測定した。また、装置の表示磁場と実際の測定磁場にはズレがあるため、²⁷Al 試料の FID を観測することで磁場校正を行った。²⁷Al（自然存在比 100%）は信号強度が強く、ナイトシフト K が既知であるので、共鳴周波数が決定すれば、次式から正しい磁場の値を決定できる。

$$H_{\text{ex}} = \frac{\omega}{\gamma(K+1)}$$

Al のナイトシフト K : 0.00162 (300K)、0.00156 (4.2K)。

本研究で測定した核種についてデータをまとめておく。

元素名	γ (MHz/T)	自然存在比(%)	スピン I (\hbar)	四重極モーメント Q (10^{-24}cm^2)
⁷³ Ge	1.4852	7.7	9/2	-0.28
²⁹ Si	8.4577	4.7	1/2	-
⁹⁹ Ru	1.954	12.7	5/2	+0.076
¹⁰¹ Ru	2.193	17.1	5/2	0.44
²⁷ Al	11.094	100	5/2	+0.149

表 3 各核種の物理量

5 実験結果・考察

5.1 4d(Ru) サイトの局所対称性

5.1.1 ¹⁰¹Ru-NQR スペクトル測定

Ru の場合、NQR/NMR 測定可能な同位体は ⁹⁹Ru と ¹⁰¹Ru の 2 種類が存在する。Matsuda らの結果を参考にすると ¹⁰¹Ru-NQR 共鳴周波数 ν_Q (遷移 $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) は 5.72MHz、同位体 ⁹⁹Ru の ν_Q を四重極モーメント Q の比から求めると、0.988MHz となる。実験を行う際、⁹⁹Ru の場合のように測定周波数が低周波になると実験が困難になる。そのため、より ν_Q の大きい ¹⁰¹Ru について NQR 測定を行った。図 44 に ¹⁰¹Ru-NQR スペクトルを示す。核スピン $I=5/2$ であるので、 $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 、 $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ のそれぞれの遷移に対応する 2 本の NQR スペクトルが存在する。今回の実験では、

ν_{2Q} (遷移 $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) のスペクトルを各温度で測定し、それらのスペクトルを Lorentz フィットすることで、ピーク位置すなわち ν_{2Q} の T_0 前後での温度変化を追った (図 44、45)。

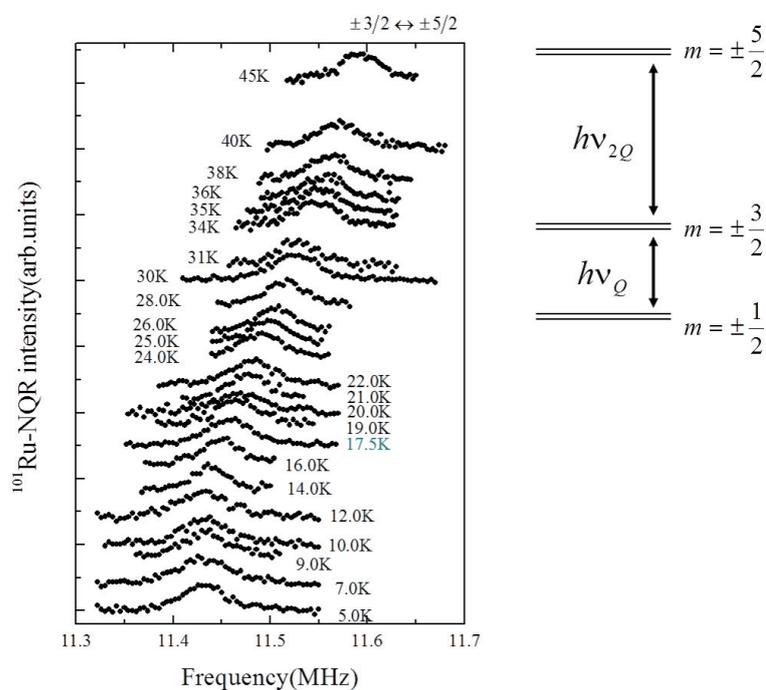


図 44 $^{101}\text{Ru-NQR}$ スペクトルの温度変化 (左)。 $I=5/2$ の場合のエネルギー準位図 (右)

スペクトルでは、測定した全温度領域で顕著な線幅の増大はなく、シフト (ν_{2Q} の温度変化) のみが観測された。つまり、 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ で見られたようなサイト分裂は観測されていない。

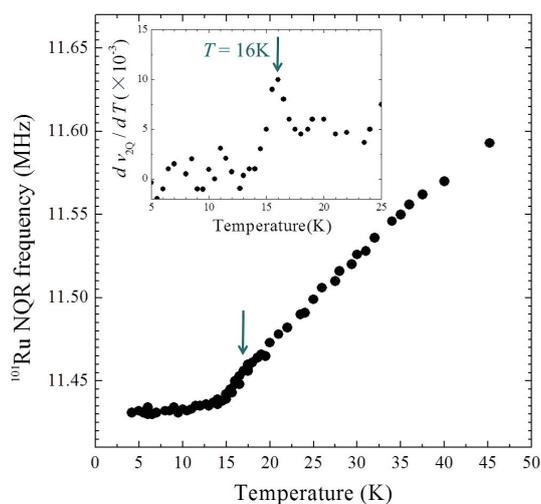


図 45 NQR 共鳴周波数 ν_{2Q} の温度変化。内挿図: $d\nu_{2Q} / dT$ の温度変化

図 45 を見ると、共鳴周波数は降温と共に緩やかに減少し、 $T \sim 10\text{K}$ 以下で一定に近い状態となる。特に注目すべきは、 $T_0=17.5\text{K}$ 付近での傾きの変化である。過去の報告 [19,20] では、NQR 共鳴周波数に T_0 付近で異常は観測されなかったが、今回のより精密な測定では Hidden order への転移によるものと思われる異常が観測された。格子に関わる T_0 の異常は、熱膨張測定のような高感度の測定においてのみ観測されている。従って、NQR 測定は、熱膨張測定 ($\sim 10^{-6}$) と同等の精度があると言える。

図 46(a)、(b) にそれぞれ結晶 a 軸、 c 軸方向の格子の熱膨張率の温度変化を示す [27]。通常 NQR 共鳴周波数は、電場勾配 V_{zz} が大雑把に結晶格子の体積変化率 $\Delta V(T)/V$ に反比例するため、共鳴周波数もその温度依存性に従う場合が多い。しかし、今回得られた結果は a 軸方向の熱膨張率の温度変化 (図 46(a)) と非常によく一致している。図 47 は温度を陰関数として、NQR 共鳴周波数 ν_{2Q} と a 軸熱膨張率 $\Delta l_a(T)/l_a$ の値をプロットしたものである。きれいに直線状に乗っている。现阶段では、この結果を説明する微視的な電荷分布の変化を明らかにするには至っていない。

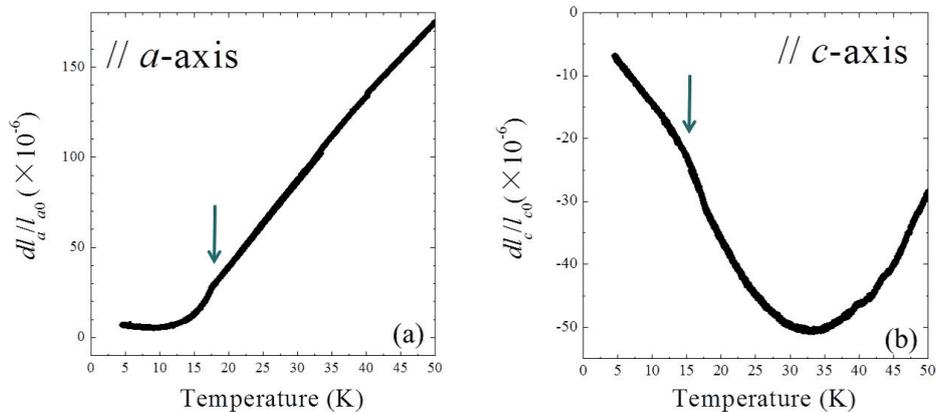


図 46 (a) a 軸方向、(b) c 軸方向の熱膨張率 $\Delta l_\alpha(T)/l_\alpha$

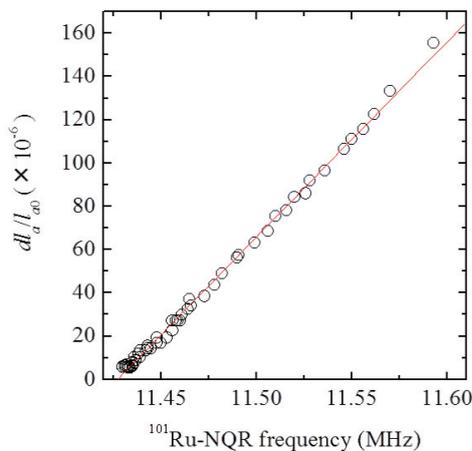


図 47 NQR 共鳴周波数 ν_{2Q} と a 軸熱膨張率 $\Delta l_a(T)/l_a$

5.1.2 ^{99}Ru -NMR 測定

図 48 に ^{99}Ru -NMR スペクトルをシミュレーション ($H_{\text{ex}} \perp c$) した結果を示す。核スピン $I=5/2$ である ^{99}Ru 核は各エネルギー準位の遷移に対応する 5 本のスペクトルが観測される (2.4 節参照)。今回の実験では、対称性の低下を観測するために必要最低限のセンターピーク (遷移 $+1/2 \leftrightarrow -1/2$) と 1st サテライトピーク (遷移 $-1/2 \leftrightarrow -3/2$) のみ測定した。

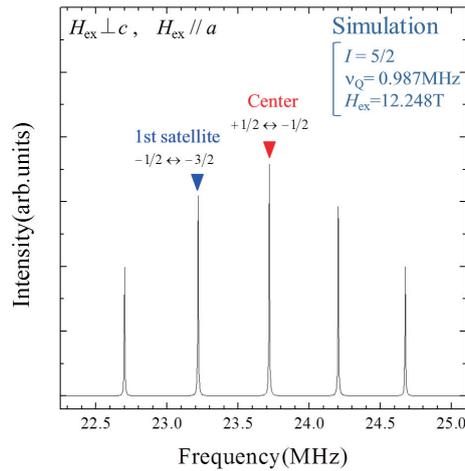


図 48 ^{99}Ru -NMR スペクトルシミュレーション

図 49 に非対称パラメーター η が有限の値を持つ場合、スペクトルにどのような変化が現れるのかを示す。 η の増加に伴いサテライトのピーク位置が外側へシフトしている。

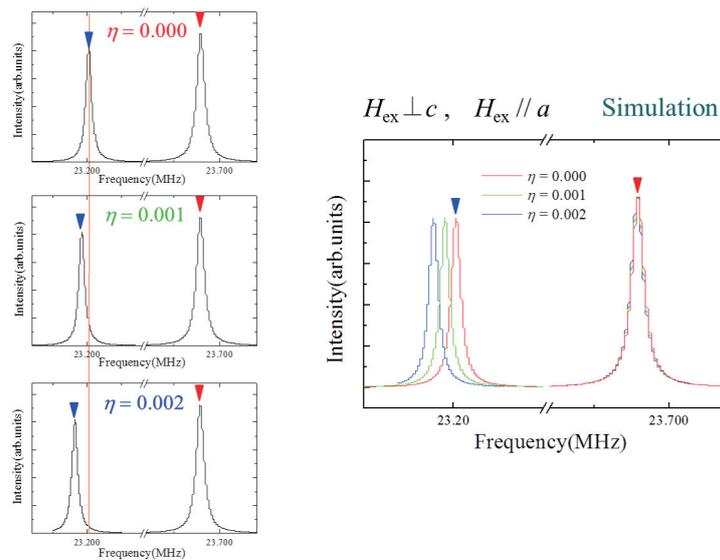


図 49 シミュレーション：非対称パラメーターとスペクトルの変化

▶ 永久電流モードでの測定における磁場の補正

^{99}Ru -NMR スペクトル測定は、15T 超伝導マグネット電源を永久電流モードにして行った。永久電流モードでは、時間の経過とともに磁場がわずかに変化するため、測定途中に複数回、一定温度 $T = 5\text{K}$ のセンターピーク信号を測定し (図 50)、ピークのシフトから磁場補正を行った。図 51 に時間経過に伴う磁場変化を示す。

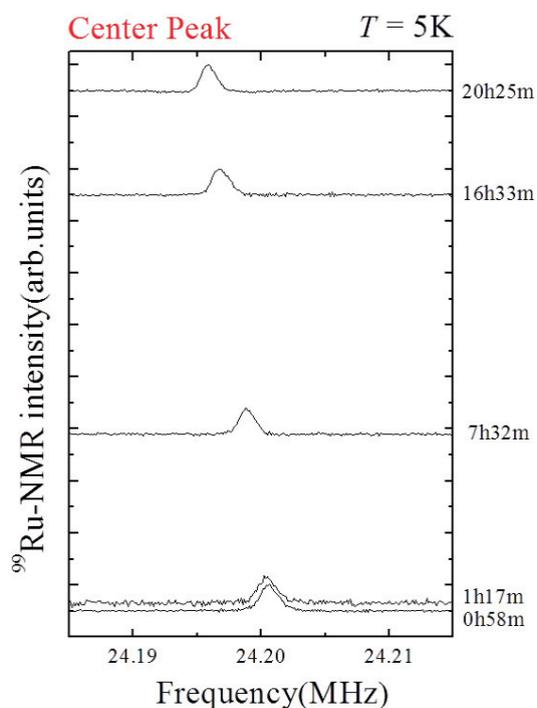


図 50 ^{99}Ru -NMR スペクトル共鳴周波数の時間 (t) 変化

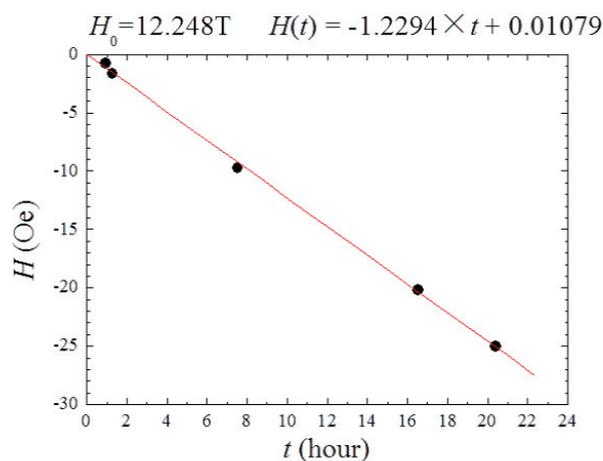


図 51 永久電流モードによる磁場の時間変化 $dH(t)$

図 52 に FFT（高速フーリエ変換）で得られた ^{99}Ru -NMR スペクトルを示す。スペクトルは $T_0 = 17.5\text{K}$ 前後の温度領域で測定し、転移前後の変化を追った。図 53 は各ピークの半値全幅（FWHM）の温度変化をプロットしたものである。FWHM の決定には、Gauss フィットを用いた。

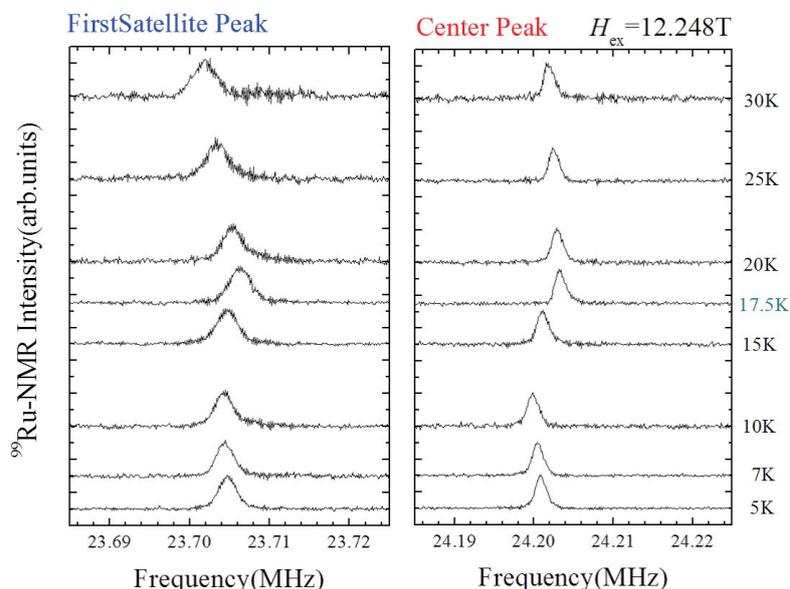


図 52 ^{99}Ru -NMR スペクトル

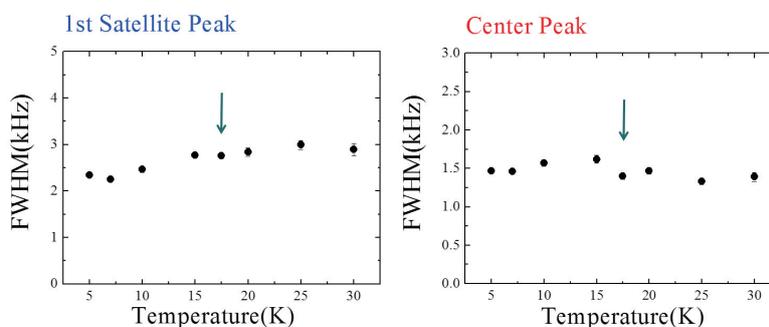


図 53 ^{99}Ru -NMR スペクトルの線幅

4d サイトが分裂する場合には、センターピークにもサイト数に対応した分裂、または顕著な線幅の増大が現れると予測される。しかし測定したスペクトル（図 52）とその線幅の温度変化（図 53）には、そのような変化は確認できなかった。また、 η が有限の値を持つと、四重極相互作用を反映したピークであるサテライトピークにシフトが見られるはずである（図 49）。図 52 を見ると、測定した全温度領域でセンターピークとサテライトピークの両方にシフトが見られるが、センターピークのシフトは周囲の電子が観測核位置に作る内場によるナイトシフト K によるものであり、それによってサテライトもシフトしている。非対称パラメーターを詳細に見積もるためコンピュータによるシミュレーションで解析した結果を次項で説明する。

5.1.3 解析

測定したスペクトルから非対称パラメーター η の値を正確に見積もるためにコンピュータ上でシミュレーションを行い、実験データとのフィッティングを行った。シミュレーションのプログラムでは、試料の形状（単結晶）、外部磁場 H と結晶軸（電場勾配の主軸）の位置関係、観測核種の核スピ ($I=5/2$) を考慮したハミルトニアンを考え、解を数値的に求めている（付録 2-2 参照）。測定条件として外部磁場 H 、観測核種固有の NQR 共鳴周波数 ν_Q 、磁気回転比 γ を任意に設定でき、フィッティングする際のパラメーターとしてナイトシフト K 、非対称パラメーター η 、磁場と電場勾配主軸のなす角 θ を変化させることができる。2.4 節で説明した磁場中の核（核スピ $I \geq 1$ ）の全ハミルトニアン式 (18) にナイトシフトの項を加えると、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Quadrupole}} \\ &= -\gamma \hbar I_z (1 + K_z) H_0 + \frac{h\nu_Q}{6} \{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \} \end{aligned}$$

このうち、 ^{99}Ru の固有値として、磁気回転比： $\gamma=1.954\text{MHz/T}$

核スピ： $I=5/2$

測定条件として、外部磁場： $H_0 = 12.248\text{T}$ は既に決まっている。

さらに、 ^{99}Ru -NQR 共鳴周波数 ν_Q は、先に測定した ^{101}Ru -NQR 共鳴周波数 ν_Q (図 45) から四重極モーメント Q の比を利用して算出できる。

$$\text{四重極モーメント：} Q(^{99}\text{Ru}) = 0.076(10^{-24} \text{ cm}^2)$$

$$Q(^{101}\text{Ru}) = 0.44(10^{-24} \text{ cm}^2)$$

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar}$$

残りのパラメーターは実際にフィッティングを行うことで決定する。温度領域を $T > T_0$ 、 $T \leq T_0$ に分けて解析を行った。

▶ $T > T_0$

転移前の状態では電場勾配は軸対称であるので $\eta = 0$ とできる。また、 K はセンターピークの位置のフィッティングで決定できる。加えて、今回の測定は $H_{\text{ex}} \perp c$ の条件で測定したとしているが、実際には多少のズレがあり、この外部磁場と電場勾配の主軸 (c 軸) の間の角度 θ がピーク間隔に影響を及ぼす (2.4 節、図 21 参照)。センターピークとサテライトピークの間隔から決定した角度は $\theta \sim 87^\circ$ であった。

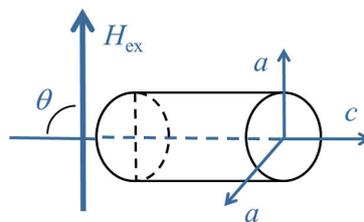


図 54 外部磁場と試料の結晶軸

図 55 にフィッティング結果を示す。

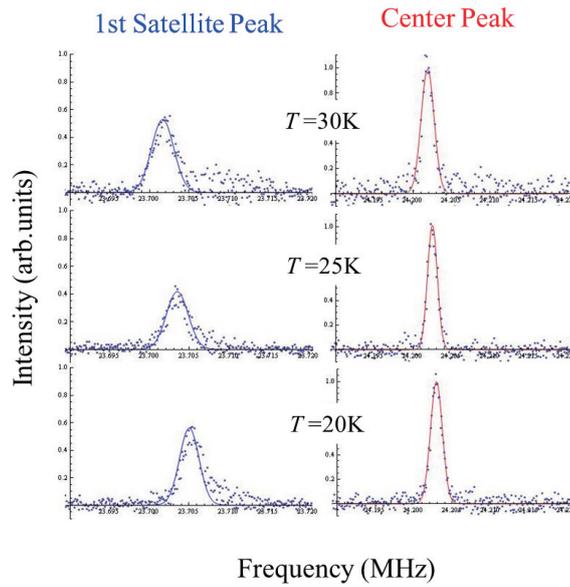


図 55 $T > T_0$ のスペクトルに対するフィッティング結果

▶ $T \leq T_0$

秩序状態では非対称パラメーター $\eta \neq 0$ が起こりうる。 K を $T > T_0$ の場合と同様にセンターピークのフィッティングから決定した。 $T > T_0$ と $T \leq T_0$ の一連の測定は、全く同じ環境下で行っているのので、磁場と c 軸の角度は先に決定した $\theta \sim 87^\circ$ とする。 η を変化させたときのフィッティング結果を図 56 に示す。

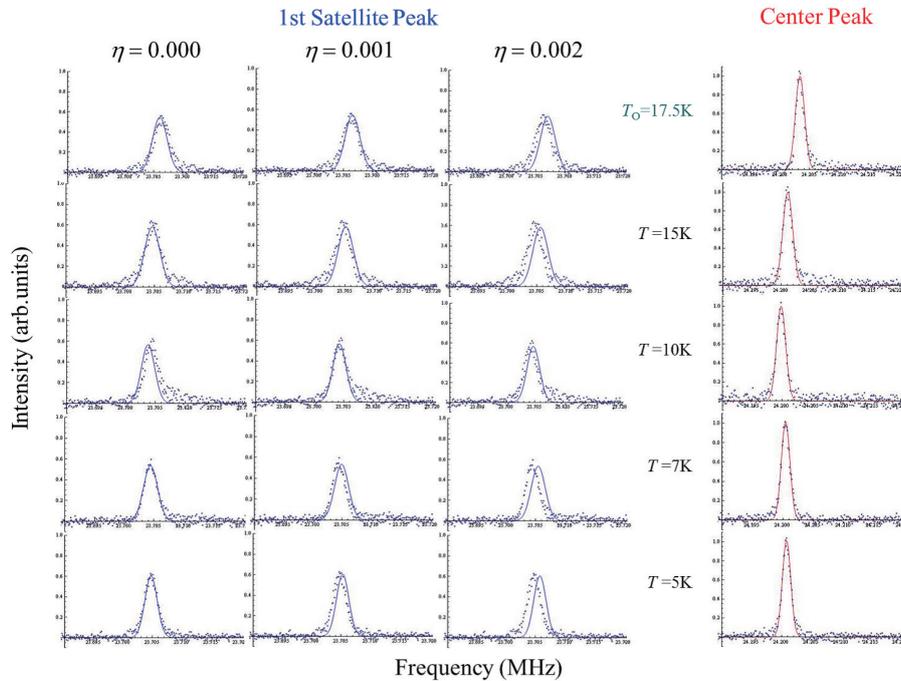


図 56 $T \leq T_0$ のスペクトルに対するフィッティング結果

フィッティングの結果、 T_0 以下 Hidden order 状態での 4d サイトにおける非対称パラメーターは、実験精度を含めて $\eta \leq 0.002$ であると見積もった。 η の値に関して過去の $^{101}\text{Ru-NQR}$ の結果と比較すると 2 桁も精度を上げた測定ができた。精度の向上は単結晶 $^{99}\text{Ru-NMR}$ スペクトルが NQR スペクトルの 1/20 程の線幅であることに起因する。今回のスペクトル測定結果から、隠れた秩序状態において、4d サイトでは 4 回回反対称が保たれていると結論付けた。

5.2 4e(Si) サイトの局所対称性

5.2.1 $^{73}\text{Ge-NMR}$ スペクトル測定

図 57 に磁場掃引で得られた $^{73}\text{Ge-NMR}$ スペクトル ($H_{\text{ex}} \parallel c$) を示す。核スピン $I = 9/2$ である ^{73}Ge 核は、各エネルギー準位の遷移に対応する 9 本のスペクトルが観測される。今回の測定では、最も高い磁場に現れる $-7/2 \leftrightarrow -9/2$ 遷移に対応するピークは観測されていない。スペクトルのピーク間隔から見積もった ^{73}Ge の NQR 共鳴周波数 ν_Q は約 0.43MHz であった (2.4 節参照)。

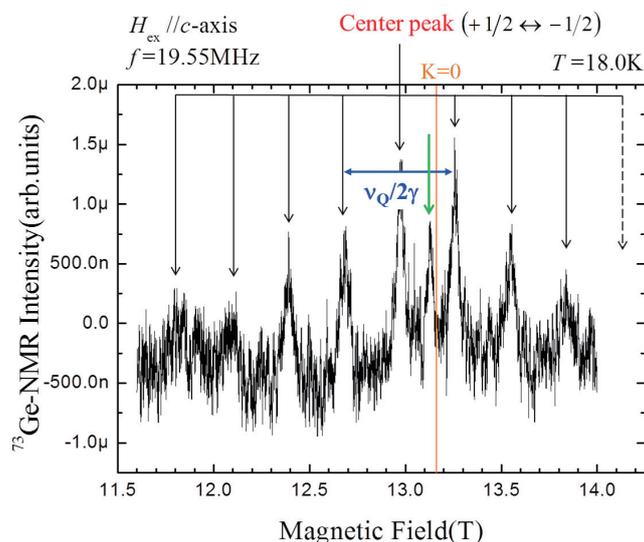


図 57 $\text{URu}_2(\text{Si}_{0.9}, ^{73}\text{Ge}_{0.1})_2$ の $^{73}\text{Ge-NMR}$ 磁場掃引スペクトル ($H_{\text{ex}} \parallel c$)

図 57 を見ると、センターピークと 1st サテライトピーク (遷移 $-1/2 \leftrightarrow -3/2$) の間 $\sim 13.1\text{T}$ 付近に余分なピーク (図中矢印) が見える。このピークの本質は定かではないが、おそらく試料内の不純物によるものと考えられる。

図 58 は ^{73}Ge -NMR 磁場掃引スペクトル ($H_{\text{ex}} \parallel c$) の温度変化をとったものである。

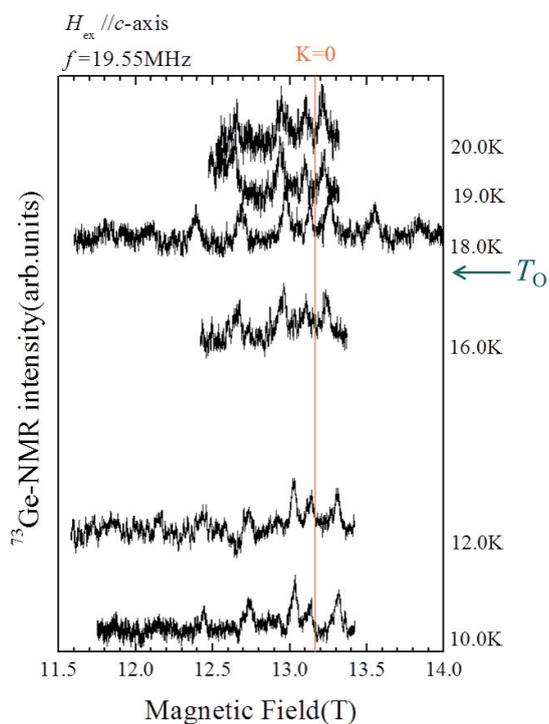


図 58 ^{73}Ge -NMR 磁場掃引スペクトルの温度変化

図 59 に ^{73}Ge -NMR スペクトルシミュレーション ($H_{\text{ex}} \perp c$) を示す。

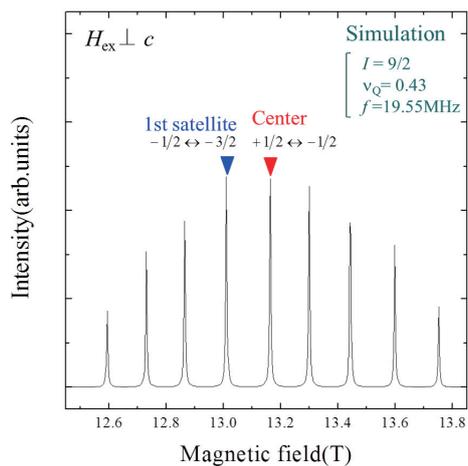


図 59 ^{73}Ge -NMR スペクトルシミュレーション

図 60 に η が有限の値を持つ場合、スペクトルにどのような変化が現れるのかを示す。センターピークには変化が現れず、サテライトピークが分裂していく様子が見て取れる。

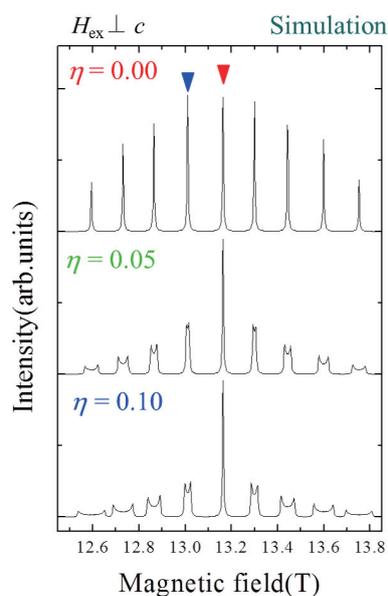


図 60 シミュレーション：非対称パラメーターとスペクトルの変化

図 61 は実際に測定した ^{73}Ge -NMR 磁場掃引スペクトル ($H_{\text{ex}} \perp c$) の温度変化である。測定は 9 本すべてのピークではなく、中心の 5 本のピークに絞って行った。

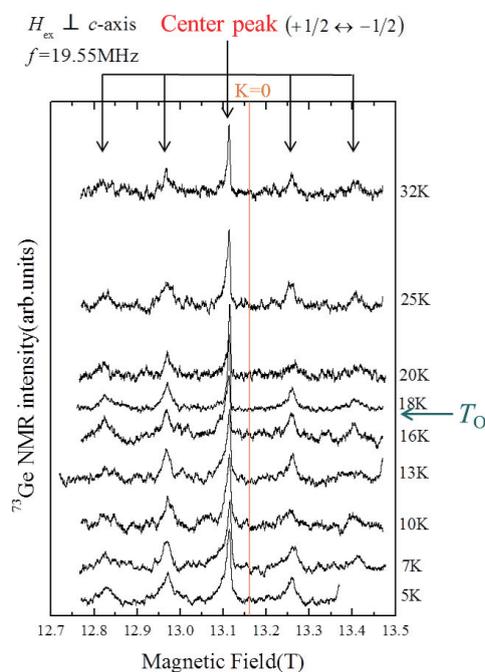


図 61 $\text{URu}_2(\text{Si}_{0.9}, ^{73}\text{Ge}_{0.1})_2$ の ^{73}Ge -NMR 磁場掃引スペクトル ($H_{\text{ex}} \perp c$)

T_0 前後のスペクトルを見ると、センターピークにブロードニングが見られるが、サテライトの分裂などの顕著な変化は見られない。また、図 58 ($H_{ex} \parallel c$)、61 ($H_{ex} \perp c$) を見比べると、①図 61 のサテライトのピーク間隔が図 58 の大体半分になっており、②図 6-16 のスペクトルは温度の減少に伴い高磁場側にシフトしているが、図 61 はほとんど変化していない。①については、ピーク位置が磁場と電場勾配の最大主軸間の角度に依存するからである (2.4 節参照)。②は、先に説明した K の異方性 (2.3 節参照) によるものである。 K は磁化率 χ に比例する値であるため、磁化率の異方性が反映されている。

磁場掃引スペクトルでは、15T マグネット電源の磁場掃引速度に下限 (0.001T/min) があるため、積算回数に限界が生じる。信号強度が小さい ^{73}Ge に対してより精度の高いスペクトルを得るため、磁場を一定にして周波数掃引測定を行った。この方法では、各々のスペクトル測定において、磁場掃引に比して積算回数を増やすことが可能である。得られたスペクトルを図 62 に示す。図 63 はそれぞれセンターピークとサテライトピークの半値全幅 (FWHM) の温度変化である。線幅の決定には Lorentz フィットを用いた。

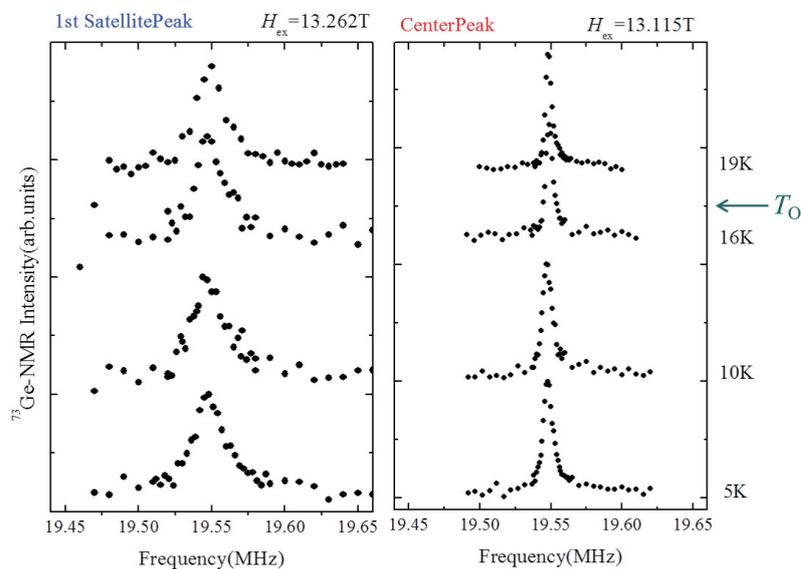


図 62 ^{73}Ge -NMR 周波数掃引スペクトル

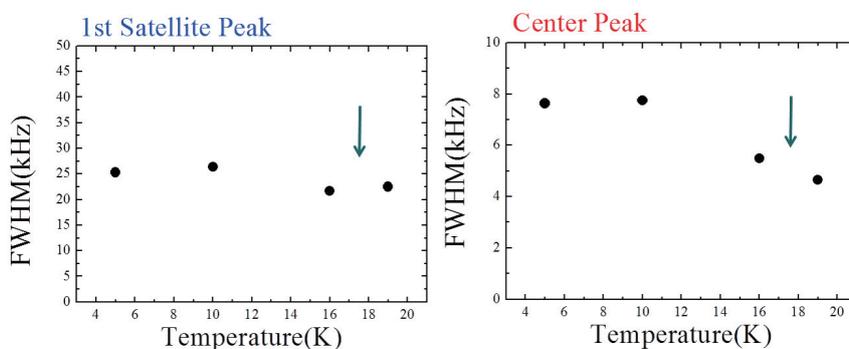


図 63 ^{73}Ge -NMR 周波数掃引スペクトルの線幅

スペクトルは中心のセンターピーク ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$) と高磁場側の 1st サテライトピーク ($-1/2 \leftrightarrow -3/2$) に注目し、その 2 点のみ T_0 前後の温度で測定した。4d サイトでの ^{99}Ru -NMR 測定の場合と同様に、4e サイトの 4 回回転対称が破れ、 η が有限の値を持つと、対称性の破れ方によって各ピークに変化が現れることが予測される。サイトが分裂していた場合には、センターピークにもサイト数に対応した分裂、または顕著な線幅の増大が現れる。一方、 η が有限の値を持つ場合、この ^{73}Ge -NMR スペクトルに現れる変化は、先の ^{99}Ru -NMR スペクトルとは異なる。これは、測定試料が単結晶であるか粉末であるかという違いによるものである。単結晶の場合はピークのシフトという形で現れた変化が、粉末の場合はサテライトピークの分裂となる。詳細は次項の解析手順に沿って述べる。

5.2.2 解析

先の ^{99}Ru -NMR 測定の場合と同様に、測定したスペクトルから η の値を正確に見積もるためにコンピュータ上でシミュレーションを行い、実験データとのフィッティングを行った。シミュレーションのプログラムでは、試料の形状 (粉末: c 軸配向、 c 面未配向)、外部磁場 H と結晶軸 (電場勾配の主軸) の位置関係、観測核種の核スピン ($I=9/2$) を考慮したハミルトニアンを考え、その解を数値的に求めた (付録 2-1 参照)。測定条件として外部磁場 H 、観測核種固有の NQR 共鳴周波数 ν_Q 、磁気回転比 γ を任意に設定でき、フィッティングする際のパラメーターとしてナイトシフト K 、非対称パラメーター η を変化させることができる点も ^{99}Ru -NMR のときと同様である。ただし、先の ^{99}Ru -NMR の場合に考慮した外部磁場と c 軸の角度は今回無視している。今回の粉末の NMR スペクトルは単結晶よりも線幅が大きいため微妙な 90° からのズレを議論できるほどの精度はないためである。

^{73}Ge の固有値として、磁気回転比: $\gamma=1.4852\text{MHz/T}$

核スピン: $I = 9/2$

測定条件として、 外部磁場 (センター): $H_0 = 13.115\text{T}$

外部磁場 (サテライト): $H_0 = 13.262\text{T}$

^{73}Ge -NQR 共鳴周波数 ν_Q は、NMR スペクトルから見積もった値を使用した。

共鳴周波数: $\nu_Q = 0.43\text{MHz}$

図 64(a)、(b) は実際に実験データにフィッティングした結果である。フィッティングの手順としては、まずセンターピークに注目し、ナイトシフトの値を微調整することでスペクトルの位置を決定する。 T_0 より上の温度領域である (a) $T=19\text{K}$ では電場勾配が軸対称であるので、非対称パラメーター η は 0 であると考えられる。一方、Hidden order 状態である (b) $T=5\text{K}$ では η を徐々に変化させた。

ここで、フィッティングの際にも考慮したスペクトルの強度比について触れておく。磁場掃引スペクトル (図 61) とシミュレーション (図 59) を比較すると、センターピーク (遷移 $-1/2 \leftrightarrow +1/2$) と各サテライトピークとの強度比が明らかに一致していない。理論上では、スペクトルの強度比は各エネルギー準位間の遷移確率に比例し、核スピン $I=9/2$ の ^{73}Ge の場合は、 $9:16:21:24:25:24:21:16:9$ となる (2.4 節参照)。現実の物質では、様々な物理量が一つの値に定まらず分布しているため、それがスペクトルの線幅となって現れる。特に今回のサテライトピークのフィッティングの場合は、 ν_Q の分布を取り入れることでほぼ再現性が得られた。

フィッティングの結果、 T_0 以下 Hidden order 状態での 4e サイトにおける非対称パラメーターは、測定精度を含めて $\eta \sim 0.05$ であると見積もった。今回のスペクトル測定結果からは、4e サイトにおける対称性低下 (4 回回転対称の破れ) の証拠は得られなかったが、今回見積もった $\eta \leq 0.05$ という値から Hidden order 状態の 4e サイトで 4 回回転対称が破れていないことを最終的に結論付けるには精度的に不十分であると考えている。今後、さらなる精密な測定によって検証する必要がある。

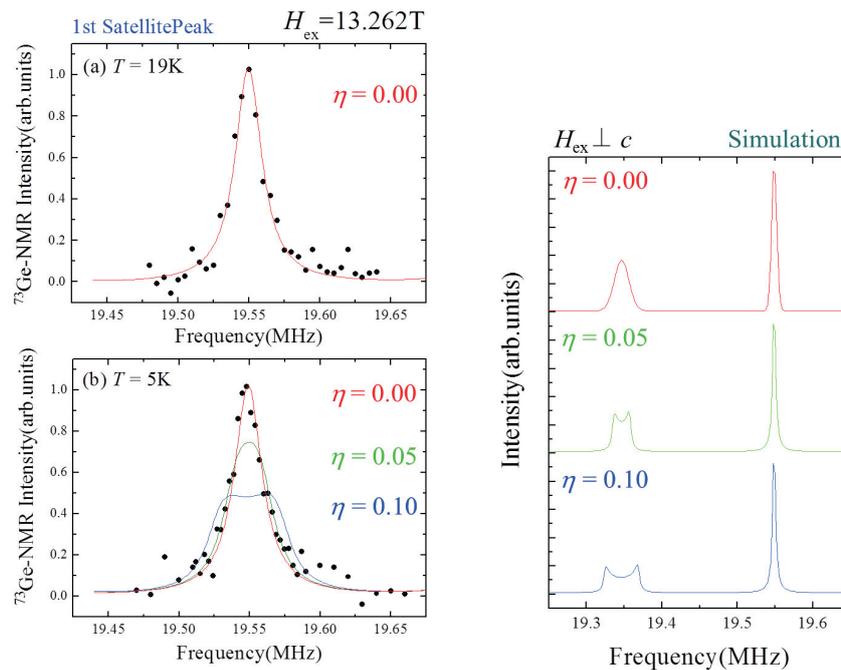


図 64 T_0 前後のスペクトルに対するフィッティング結果

6 総括

本研究では、未だに明らかにされていない URu_2Si_2 が示す $T_0=17.5\text{K}$ での 2 次相転移による対称性の低下を核四重極相互作用を介して検出することを試みた。 URu_2Si_2 の 3 種類の核種、単位胞内の 3 つサイトのうち、4d(Ru) サイト、4e(Si) サイトにおいて NQR/NMR 測定を行い、次の結果を得た。

(i) 4d(Ru) サイト

① ^{101}Ru -NQR 測定により共鳴周波数 ν_Q の温度依存性を精度よく測定した結果、過去の報告では観測されなかった T_0 の転移による異常を初めて観測することができた。理由は定かではないが、その振る舞いが非常によく似ていることから、この ν_Q の温度依存性は結晶 a 軸方向の格子の熱膨張と密接に関わっていると考えられる。

② 磁場中での ^{99}Ru -NMR 測定で得られるスペクトルから核四重極相互作用を検出することにより、NQR よりも精度のよい対称性低下の検証が可能になった。観測した NMR スペクトルには非等価なサイトへの分裂は見られず、コンピュータを用いたスペクトルシミュレーションと照らし合わせ、電場勾配の軸対称からのズレを与える非対称パラメーター η を精度よく見積もった結果、秩序状態では $\eta \leq 0.002$ であり、4d サイトではかなり高い精度で隠れた秩序状態でも 4 回軸対称性が保たれていると結論付けられた。

(ii) 4e(Si) サイト核スピンの $I = 1/2$ であるため、周囲の電荷がつくる電場勾配と相互作用が生じない Si の一部を同族元素の ^{73}Ge ($I=9/2$) に置換し、 ^{73}Ge -NMR 測定を行うことで、4e サイトの局所対称性を電気的相互作用を介して観測することを初めて可能にした。 ^{99}Ru の場合と同様に、観測したスペクトルに格子歪みの影響は見られず、シミュレーションを用いた解析の結果、こちらのサイトでも秩序状

態における回転対称性低下の証拠は得られなかった。しかし、見積もった秩序状態における $\eta \leq 0.05$ という値は、精度の上では、4d サイトよりも 1 桁程悪く、対称性低下の有無を結論付けるには、4d サイトと同等のさらに精度の良い検証が必要であると思われる。

今回の 4e、4d サイトの局所対称性の検証により、隠れた秩序状態において 4d サイトの 4 回対称性が保たれていると結論付けたので、秩序状態の部分群候補が No.126 と No.136 の 2 つに絞ることができた。

$T > T_0$		$T < T_0$																					
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Space group</th> <th>Ru site</th> <th>Si site</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>No.139: $I4/mmm$</td> <td>$\bar{4}$</td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table>	Space group	Ru site	Si site	No.139: $I4/mmm$	$\bar{4}$	4	→	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Space group</th> <th>Ru site</th> <th>Si site</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>No.126: $P4/nmc$</td> <td>$\bar{4}$</td> <td>4</td> </tr> <tr style="border-top: 2px solid black;"> <td>No.128: $P4/mnc$</td> <td>2</td> <td>4</td> </tr> <tr style="border-top: 2px solid black;"> <td>No.134: $P4_2/mnm$</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr style="border-top: 2px solid black;"> <td>No.136: $P4_2/mnm$</td> <td>$\bar{4}$</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	Space group	Ru site	Si site	No.126: $P4/nmc$	$\bar{4}$	4	No.128: $P4/mnc$	2	4	No.134: $P4_2/mnm$	2	2	No.136: $P4_2/mnm$	$\bar{4}$	2
Space group	Ru site	Si site																					
No.139: $I4/mmm$	$\bar{4}$	4																					
Space group	Ru site	Si site																					
No.126: $P4/nmc$	$\bar{4}$	4																					
No.128: $P4/mnc$	2	4																					
No.134: $P4_2/mnm$	2	2																					
No.136: $P4_2/mnm$	$\bar{4}$	2																					

また、以下に今後の課題を明記する。

(i) 今回、4e サイトの測定は Ge 置換の粉末試料で行ったが、今後 4e サイトの測定精度を向上させる必要がある。その解決策の一つは、Ge 置換の単結晶試料を作製して試料の質を高めることである。

(ii) 現在のところ、具体的にどの程度の微視的な結晶対称性変化が、どれだけの有限な η 値を引き起こすのか、という結びつきが不明なままである。今後、バンド計算等の理論との共同で研究を進めることにより、定量的な議論を行う必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり、小原孝夫教授、水戸毅准教授、上田光一助教、小山岳秀助教の諸先生方には大変お世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。研究を進める上での実験、論文、発表等の指導だけでなく、生活面においてもお気遣いいただき、学部生からの 3 年間に充実した時間にする事ができました。

また、試料を提供していただいた、北海道大学網塚浩教授、本学電子物性学分野の本山岳助教にもお礼申し上げます。本山先生には研究を進めるうえで、試料提供だけに留まらず、比熱や熱膨張等の測定を行っていただき、多くの助言もいただきました。

この研究室で同じ時間を過ごした学生の皆さんにも大変感謝しています。先生方によって、日々の細かい指導をしてくれた院生の西山さん、いつも助け助けられだった同回生の阿部さん、石田君本当にありがとうございます。また、修士の西谷君、原君、4 回生の杉浦君、竹村君、西村さん、前田君、山崎君もお世話になりました。皆さんのこれからの活躍をお祈りいたします。

参考文献

- [1] 朝山 邦輔 著 : 遍歴電子系の核磁気共鳴 裳華房 (2002).
- [2] 安岡 弘志 著 : 核磁気共鳴技術 岩波書店 (2002).
- [3] 上田 和夫、大貫 惇睦 著 : 重い電子系の物理 裳華房 (1998).
- [4] 益田 義賀 著 : 核磁気共鳴の基礎 丸善 (1985).

- [5] THEO HAHN 編 : INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY
Volume A SPACE-GROUP SYMMETRY Fifth edition
KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS (2002).
- [6] T. T. M. Palstra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2727.
- [7] M.B.Maple *et al.*, Phys.Rev.Lett. **56** (1986) 185.
- [8] W.Schlabitz *et al.*, Z. Phys. B **62** (1986) 171.
- [9] T.T.M.Palstra *et al.*, Phys. Rev. B **33** (1986) 6527.
- [10] A.de visser *et al.*, Phys. Rev. B **34** (1986) 8168.
- [11] C.Broholm *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1467.
- [12] C.Broholm *et al.*, Phys. Rev. B. **43** (1990) 12809.
- [13] H.Amitsuka *et al.*, Phys.Rev.Lett. **83** (1999) 5114.
- [14] K.Matsuda *et al.*, Phys.Rev.Lett. **87** (2001) 087203-1.
- [15] K.Matsuda *et al.*, J. Phys. : Con.Matt. **15** (2003) 2363-2373.
- [16] H.Amitsuka *et al.*, J.Magn.Magn.Mater. **310** (2007) 214-220.
- [17] A.Villaume *et al.*, Phys. Rev. B. **78** (2008) 012504.
- [18] K.Sugiyama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 3331.
- [19] M.Jaime *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 287201-I.
- [20] H.Harima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 033705.
- [21] K.Matsuhira *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) Supple. 237-239.
- [22] C.Sekine *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**(2005) 3395-3396.
- [23] S.Masaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 043714.
- [24] K.Matsuda, unpublished.
- [25] S.Saitoh *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2209.
- [26] K.Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 679-682.
- [27] O.O.Bernal *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 196402-I.
- [28] O.O.Bernal *et al.*, Physica. B **378-380** (2006) 574-575.
- [29] S.Takagi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 033708.
- [30] O.O.Bernal *et al.*, Physica. B **359-361** (2006) 994-996.
- [31] J-G Park *et al.*, J.Phys.:Condens. Matter. **6** (1994) 1425-1430.
- [32] G.Motoyama, unpublished.
- [33] T.Nishioka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 2415.
- [34] G.Motoyama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 123710.
- [35] T.D.Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 114710.

付録

1 NQR 共鳴周波数の η による変化

核四重極相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_Q は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_Q &= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\{3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)\} \\ &= \frac{h\nu_Q}{6}\{3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)\}\end{aligned}\tag{24}$$

エネルギー固有値を求める。演算子の計算には次式を用いる。 m は I_z の固有値である。

$$I_z^2|m\rangle = mI_z|m\rangle = m^2|m\rangle \quad (25)$$

$$\begin{aligned} I_+^2|m\rangle &= I_+I_+|m\rangle \\ &= \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}I_+|m+1\rangle \\ &= \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}\sqrt{I(I+1) - (m+1)(m+2)}|m+2\rangle \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} I_-^2|m\rangle &= I_-I_-|m\rangle \\ &= \sqrt{I(I+1) - m(m-1)}I_-|m-1\rangle \\ &= \sqrt{I(I+1) - m(m-1)}\sqrt{I(I+1) - (m-1)(m-2)}|m-2\rangle \end{aligned} \quad (27)$$

また、 $\langle i|j\rangle = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases}$ である。

^{99}Ru の核スピン $I = 5/2$ のとき、 $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$

$$\bullet \langle m|\{3I_z^2 - I(I+1)\}|m\rangle = 3m^2 - I(I+1)$$

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \{3I_z^2 - I(I+1)\} \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle = 3 \left(\pm \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{5}{2} \left(\frac{5}{2} + 1 \right) = -8$$

$$\left\langle \pm \frac{3}{2} \left| \{3I_z^2 - I(I+1)\} \right| \pm \frac{3}{2} \right\rangle = -2 \quad \left\langle \pm \frac{5}{2} \left| \{3I_z^2 - I(I+1)\} \right| \pm \frac{5}{2} \right\rangle = 10$$

$$\bullet \langle m+2|I_+^2|m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}\sqrt{I(I+1) - (m+1)(m+2)}$$

$$\left\langle +\frac{5}{2} \left| I_+^2 \right| +\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}} = 2\sqrt{10}$$

$$\left\langle +\frac{3}{2} \left| I_+^2 \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = 6\sqrt{2} \quad \left\langle +\frac{1}{2} \left| I_+^2 \right| -\frac{3}{2} \right\rangle = 6\sqrt{2} \quad \left\langle -\frac{1}{2} \left| I_+^2 \right| -\frac{5}{2} \right\rangle = 2\sqrt{10}$$

$$\bullet \langle m-2|I_-^2|m\rangle = \sqrt{I(I+1) - (m-1)m}\sqrt{I(I+1) - (m-2)(m-1)}$$

$$\left\langle +\frac{1}{2} \left| I_-^2 \right| +\frac{5}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}} \cdot \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = 2\sqrt{10}$$

$$\left\langle -\frac{1}{2} \left| I_-^2 \right| +\frac{3}{2} \right\rangle = 6\sqrt{2} \quad \left\langle -\frac{3}{2} \left| I_-^2 \right| +\frac{1}{2} \right\rangle = 6\sqrt{2} \quad \left\langle -\frac{5}{2} \left| I_-^2 \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = 2\sqrt{10}$$

よって、これらをまとめて行列表示すると、

$$\left\langle i \left| \frac{6\mathcal{H}_Q}{\hbar\nu_Q} \right| j \right\rangle = \begin{matrix} & \left| +\frac{5}{2} \right\rangle & \left| +\frac{3}{2} \right\rangle & \left| +\frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{3}{2} \right\rangle & \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \\ \begin{matrix} \left\langle +\frac{5}{2} \right| \\ \left\langle +\frac{3}{2} \right| \\ \left\langle +\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{3}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{5}{2} \right| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 10 & 0 & \sqrt{10}\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 3\sqrt{2}\eta & 0 & 0 \\ \sqrt{10}\eta & 0 & -8 & 0 & 3\sqrt{2}\eta & 0 \\ 0 & 3\sqrt{2}\eta & 0 & -8 & 0 & \sqrt{10}\eta \\ 0 & 0 & 3\sqrt{2}\eta & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{10}\eta & 0 & 10 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (28)$$

行列の順序を次のように並び替える。

$$|+\frac{5}{2}\rangle|+\frac{3}{2}\rangle|+\frac{1}{2}\rangle|-\frac{1}{2}\rangle|-\frac{3}{2}\rangle|-\frac{5}{2}\rangle \implies |+\frac{5}{2}\rangle|+\frac{1}{2}\rangle|-\frac{3}{2}\rangle|-\frac{5}{2}\rangle|-\frac{1}{2}\rangle|+\frac{3}{2}\rangle$$

$$\left\langle i \left| \frac{6\mathcal{H}_Q}{h\nu_Q} \right| j \right\rangle = \begin{matrix} & |+\frac{5}{2}\rangle & |+\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{3}{2}\rangle & |-\frac{5}{2}\rangle & |-\frac{1}{2}\rangle & |+\frac{3}{2}\rangle \\ \begin{matrix} \langle+\frac{5}{2}| \\ \langle+\frac{1}{2}| \\ \langle-\frac{3}{2}| \\ \langle-\frac{5}{2}| \\ \langle-\frac{1}{2}| \\ \langle+\frac{3}{2}| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 10 & \sqrt{10}\eta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{10}\eta & -8 & 3\sqrt{2}\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3\sqrt{2}\eta & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & \sqrt{10}\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{10}\eta & -8 & 3\sqrt{2}\eta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{2}\eta & -2 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (29)$$

並び替えにより、次の 3×3 行列に関して、対角化を行うことで、エネルギー固有値を求めることができる。

$$\begin{pmatrix} 10 & \sqrt{10}\eta & 0 \\ \sqrt{10}\eta & -8 & 3\sqrt{2}\eta \\ 0 & 3\sqrt{2}\eta & -2 \end{pmatrix} \implies \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

これらの固有値の差は、

$$\frac{h\nu_Q}{6}(\epsilon_3 - \epsilon_2) = h\nu_1 \qquad \frac{h\nu_Q}{6}(\epsilon_1 - \epsilon_3) = h\nu_2$$

$\eta(0 \leq |\eta| \leq 1)$ を 0.05 刻みで変化させた場合のエネルギー準位差、すなわち共鳴周波数 ν_Q の変化を下図に示す。

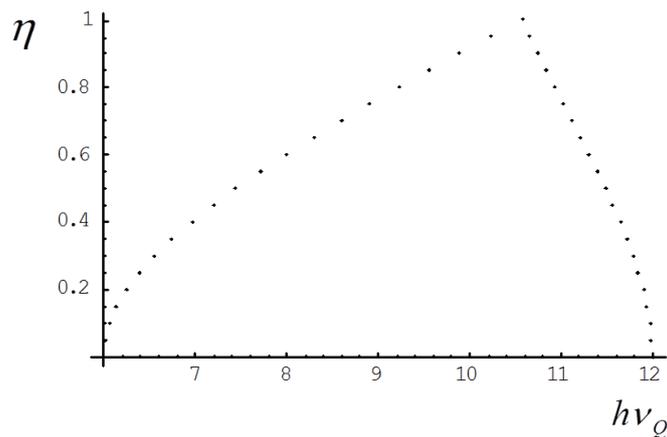


図 65 $h\nu_Q$ の η に対する変化 ($I = 5/2$)

2 NMR スペクトル

2-1 ^{73}Ge ($I = 9/2$) の c 軸配向粉末 NMR スペクトル

静磁場 \mathbf{H}_0 を加えた場合を考えると、ハミルトニアンはゼーマン相互作用と核四重極相互作用の和で表される。

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Quadrupole}} \\ &= -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_{z'}^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\}\end{aligned}\quad (30)$$

ここで外部磁場 \mathbf{H}_0 の向きを新たに z 軸方向にとり、電場勾配の主軸を $x''(a)$ 、 $y''(a)$ 、 $z''(c)$ とすると、それぞれのハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_z = -\gamma\hbar I_z H_0 \quad (31)$$

$$\mathcal{H}_Q = \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_{z''}^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\} = \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_{z''}^2 - I(I+1) + \eta(I_{x''}^2 - I_{y''}^2)\} \quad (32)$$

配向した粉末試料の $c(z)$ 軸を外部磁場に対して垂直にし、未配向な a 軸と外部磁場とのなす角を θ とすると、

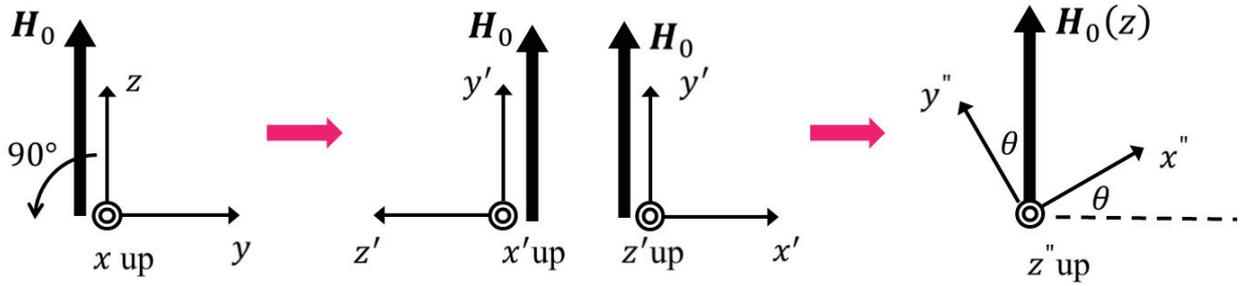


図 66 軸の取り方

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 90^\circ & \sin 90^\circ \\ 0 & -\sin 90^\circ & \cos 90^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ z \\ -y \end{pmatrix} \quad (33)$$

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \cos \theta + z \sin \theta \\ -x \sin \theta + z \cos \theta \\ -y \end{pmatrix} \quad (34)$$

$$\therefore I_{x''} = I_x \cos \theta + I_z \sin \theta$$

$$I_{y''} = -I_x \sin \theta + I_z \cos \theta$$

$$I_{z''} = -I_y$$

(35)

ここで、次の演算子を定義する。

$$\begin{cases} I_+ \equiv I_x + iI_y \\ I_- \equiv I_x - iI_y \end{cases} \quad I_x = \frac{I_+ + I_-}{2} \quad I_y = \frac{I_+ - I_-}{2i} \quad (36)$$

$$\begin{aligned}
I_+I_- &= (I_x + iI_y)(I_x - iI_y) = I_x^2 - iI_xI_y + iI_yI_x + I_y^2 = I_x^2 + I_y^2 + i(-I_xI_y + I_yI_x) \\
I_-I_+ &= (I_x - iI_y)(I_x + iI_y) = I_x^2 + iI_xI_y - iI_yI_x + I_y^2 = I_x^2 + I_y^2 + i(I_xI_y - I_yI_x) \\
I_+I_- + I_-I_+ &= I_x^2 + I_y^2 + i(-I_xI_y + I_yI_x) + I_x^2 + I_y^2 + i(I_xI_y - I_yI_x) \\
&= 2(I_x^2 + I_y^2) \\
&= 2\{I(I+1) - I_z^2\} \quad \{\because I^2 = I(I+1) = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2\}
\end{aligned} \tag{37}$$

式 (32) に (35) を代入して整理する。

$$\begin{aligned}
3I_z^2 - I(I+1) &= 3(-I_y)^2 - I(I+1) \\
&= 3\left(-\frac{I_+ - I_-}{2i}\right)^2 - I(I+1) \\
&= -\frac{3}{4}\{I_+^2 + I_-^2 - (I_+I_- + I_-I_+)\} - I(I+1) \\
&= -\frac{3}{4}[I_+^2 + I_-^2 - 2\{I(I+1) - I_z^2\}] - I(I+1) \\
&= -\frac{3}{4}(I_+^2 + I_-^2) + \frac{3}{2}\{I(I+1) - I_z^2\} - I(I+1) \\
&= -\frac{3}{4}(I_+^2 + I_-^2) + \frac{1}{2}I(I+1) - \frac{3}{2}I_z^2 \\
&= -\frac{1}{2}\{3I_z^2 - I(I+1)\} - \frac{3}{4}(I_+^2 + I_-^2)
\end{aligned} \tag{38}$$

$$\begin{aligned}
I_{x''} - I_{y''} &= (I_x \cos \theta + I_z \sin \theta)^2 - (-I_x \sin \theta + I_z \cos \theta)^2 \\
&= I_x^2 \cos^2 \theta + I_z^2 \sin^2 \theta + I_x I_z \cos \theta + I_z I_x \cos \theta \sin \theta \\
&\quad - I_x^2 \sin^2 \theta - I_z^2 \cos^2 \theta + I_x I_z \sin \theta \cos \theta + I_z I_x \sin \theta \cos \theta \\
&= I_x^2(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + I_z^2(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + 2(I_x I_z + I_z I_x) \cos \theta \sin \theta \\
&= (I_x^2 - I_z^2)(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + 2 \cos \theta \sin \theta (I_x I_z + I_z I_x) \\
&= (I_x^2 - I_z^2)(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + 2 \cos \theta \sin \theta \left\{ \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right) I_z + I_z \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right) \right\} \\
&= (I_x^2 - I_z^2)(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + \cos \theta \sin \theta \{(I_+ + I_-)I_z + I_z(I_+ + I_-)\}
\end{aligned} \tag{39}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
I_z^2 - I_x^2 &= I_z^2 - \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right)^2 \\
&= I_z^2 - \frac{1}{4}(I_+^2 + I_-^2 + I_+I_- + I_-I_+) \\
&= I_z^2 - \frac{1}{4}(I_+^2 + I_-^2) - \frac{1}{4} \cdot 2(I_x^2 + I_y^2) \\
&= I_z^2 - \frac{1}{4}(I_+^2 + I_-^2) - \frac{1}{2}\{I(I+1) - I_z^2\} \\
&= \frac{1}{2}\{3I_z^2 - I(I+1)\} - \frac{1}{4}(I_+^2 + I_-^2)
\end{aligned} \tag{40}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_Q &= \frac{h\nu_Q}{6} \left[-\frac{1}{2}\{3I_z^2 - I(I+1)\} - \frac{3}{4}(I_+^2 + I_-^2) \right] \\
&+ \frac{h\nu_Q}{6} \eta \left[\frac{1}{2}\{3I_z^2 - I(I+1)\} - \frac{1}{4}(I_+^2 + I_-^2) \right] (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \\
&+ \frac{h\nu_Q}{6} [\cos \theta \sin \theta \{(I_+ + I_-)I_z + I_z(I_+ + I_-)\}] \\
&= \frac{h\nu_Q}{6} \left\{ -\frac{1}{2} + \frac{\eta}{2}(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \right\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\
&+ \frac{h\nu_Q}{6} \left\{ -\frac{3}{4} + \frac{\eta}{4}(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \right\} (I_+^2 + I_-^2) \\
&+ \frac{h\nu_Q}{6} \eta \cos \theta \sin \theta \{(I_+ + I_-)I_z + I_z(I_+ + I_-)\} \\
&= \frac{h\nu_Q}{6} \cdot \frac{1}{2} \{\eta(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) - 1\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\
&+ \frac{h\nu_Q}{6} \left(-\frac{1}{4} \right) \{\eta(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + 3\} (I_+^2 + I_-^2) \\
&+ \frac{h\nu_Q}{6} \eta \cos \theta \sin \theta \{(I_+ + I_-)I_z + I_z(I_+ + I_-)\}
\end{aligned} \tag{41}$$

よって、ハミルトニアンは次式で表される。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \\
&= -\gamma \hbar I_z H + \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_{x''}^2 - I_{y''}^2)\} \\
&= -\gamma \hbar I_z H + \frac{h\nu_Q}{12} \{\eta(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) - 1\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\
&+ \frac{h\nu_Q}{24} \{\eta(\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) + 3\} (I_+^2 + I_-^2) + \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\
&= -\gamma \hbar I_z H + \frac{h\nu_Q}{12} \{\eta(1 - 2\cos^2 \theta) - 1\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\
&+ \frac{h\nu_Q}{24} \{\eta(1 - 2\cos^2 \theta) + 3\} (I_+^2 + I_-^2) + \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\}
\end{aligned} \tag{42}$$

$^{73}\text{Ge}(I = 9/2)$: $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2, \pm 9/2$

▶ 無摂動のエネルギー固有値 (ゼーマン分裂によるエネルギー準位)

$$\begin{aligned}
\epsilon_m^{(0)} &= \langle m | \mathcal{H}_Z | m \rangle \\
&= \langle m | -\gamma \hbar I_z H | m \rangle \\
&= -m\gamma \hbar H
\end{aligned} \tag{43}$$

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\pm 9/2}^{(0)} &= \mp \frac{9}{2} \gamma \hbar H & \epsilon_{\pm 7/2}^{(0)} &= \mp \frac{7}{2} \gamma \hbar H & \epsilon_{\pm 5/2}^{(0)} &= \mp \frac{5}{2} \gamma \hbar H \\
\epsilon_{\pm 3/2}^{(0)} &= \mp \frac{3}{2} \gamma \hbar H & \epsilon_{\pm 1/2}^{(0)} &= \mp \frac{1}{2} \gamma \hbar H
\end{aligned} \tag{44}$$

▶ 1次摂動によるエネルギー変化

$$\langle i|j\rangle = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases} \text{であるため、この時値がゼロでないのは、}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_m^{(1)} &= \langle m|\mathcal{H}_Q|m\rangle \\ &= \langle m|\frac{h\nu_Q}{12}\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\}\{3I_z^2-I(I+1)\} \\ &\quad + \frac{h\nu_Q}{24}\{\eta(1-2\cos^2\theta)+3\}(I_+^2+I_-^2) + \frac{h\nu_Q}{6}\eta\sin\theta\cos\theta\{I_z(I_++I_-)+(I_++I_-)I_z\}|m\rangle \\ &= \frac{h\nu_Q}{12}\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\}\langle m|\{3I_z^2-I(I+1)\}|m\rangle \\ &= \frac{h\nu_Q}{12}\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\}\{3m^2-I(I+1)\} \end{aligned} \tag{45}$$

$$\begin{aligned} &\langle i|\{3I_z^2-I(I+1)\}|j\rangle = \\ &\begin{pmatrix} \langle +\frac{9}{2}| & \langle +\frac{7}{2}| & \langle +\frac{5}{2}| & \langle +\frac{3}{2}| & \langle +\frac{1}{2}| & \langle -\frac{1}{2}| & \langle -\frac{3}{2}| & \langle -\frac{5}{2}| & \langle -\frac{7}{2}| & \langle -\frac{9}{2}| \\ \langle +\frac{9}{2}| & 36 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle +\frac{7}{2}| & 0 & 12 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle +\frac{5}{2}| & 0 & 0 & -6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle +\frac{3}{2}| & 0 & 0 & 0 & -18 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle +\frac{1}{2}| & 0 & 0 & 0 & 0 & -24 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle -\frac{1}{2}| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -24 & 0 & 0 & 0 \\ \langle -\frac{3}{2}| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -18 & 0 & 0 \\ \langle -\frac{5}{2}| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -6 & 0 \\ \langle -\frac{7}{2}| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 12 \\ \langle -\frac{9}{2}| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 36 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm 9/2}^{(1)} &= \frac{h\nu_Q}{12}\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\}\left\{3\left(\pm\frac{9}{2}\right)^2 - \frac{9}{2}\cdot\frac{11}{2}\right\} = 3h\nu_Q\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\} \\ \epsilon_{\pm 7/2}^{(1)} &= \frac{h\nu_Q}{12}\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\}\left\{3\left(\pm\frac{7}{2}\right)^2 - \frac{9}{2}\cdot\frac{11}{2}\right\} = h\nu_Q\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\} \\ \epsilon_{\pm 5/2}^{(1)} &= \frac{h\nu_Q}{12}\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\}\left\{3\left(\pm\frac{5}{2}\right)^2 - \frac{9}{2}\cdot\frac{11}{2}\right\} = -\frac{1}{2}h\nu_Q\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\} \\ \epsilon_{\pm 3/2}^{(1)} &= \frac{h\nu_Q}{12}\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\}\left\{3\left(\pm\frac{3}{2}\right)^2 - \frac{9}{2}\cdot\frac{11}{2}\right\} = -\frac{3}{2}h\nu_Q\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\} \\ \epsilon_{\pm 1/2}^{(1)} &= \frac{h\nu_Q}{12}\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\}\left\{3\left(\pm\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{9}{2}\cdot\frac{11}{2}\right\} = -2h\nu_Q\{\eta(1-2\cos^2\theta)-1\} \end{aligned}$$

▶ 2次摂動によるエネルギー変化

$$\epsilon_m^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | \mathcal{H}_Q | n \rangle|^2}{\epsilon_m^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}} \quad (46)$$

$m \neq n$ の時、 $\epsilon_m^{(2)}$ の分子 $|\langle m | \mathcal{H}_Q | n \rangle|$ がゼロではないのは、

$$\begin{aligned} \cdot \langle m \pm 1 | \mathcal{H}_Q | m \rangle &\approx \langle m \pm 1 | I_z (I_+ + I_-) | m \rangle + \langle m \pm 1 | (I_+ + I_-) I_z | m \rangle \\ &= \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \langle m \pm 1 | I_z | m \pm 1 \rangle + m \langle m \pm 1 | (I_+ + I_-) | m \rangle \\ &= (m \pm 1) \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} + m \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \\ &= \{(m \pm 1) + m\} \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \\ &= (2m \pm 1) \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \langle m \pm 1 | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= \langle m \pm 1 | \frac{h\nu_Q}{12} \{\eta(1 - 2\cos^2 \theta) - 1\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\ &\quad + \frac{h\nu_Q}{24} \{\eta(1 - 2\cos^2 \theta) + 3\} (I_+^2 + I_-^2) \\ &\quad + \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} | m \rangle \\ &= \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \langle m \pm 1 | \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} | m \rangle \\ &= \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta (2m \pm 1) \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \cdot \langle m \pm 2 | \mathcal{H}_Q | m \rangle &\approx \langle m \pm 2 | (I_+^2 + I_-^2) | m \rangle \\ &= \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \sqrt{I(I+1) - (m+1)(m+2)} \langle m \pm 2 | m+2 \rangle \\ &\quad + \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} \sqrt{I(I+1) - (m-1)(m-2)} \langle m \pm 2 | m-2 \rangle \\ &= \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{I(I+1) - (m \pm 1)(m \pm 2)} \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \langle m \pm 2 | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= \langle m \pm 2 | \frac{h\nu_Q}{12} \{\eta(1 - 2\cos^2 \theta) - 1\} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\ &\quad + \frac{h\nu_Q}{24} \{\eta(1 - 2\cos^2 \theta) + 3\} (I_+^2 + I_-^2) \\ &\quad + \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} | m \rangle \\ &= \frac{h\nu_Q}{24} \{\eta(1 - 2\cos^2 \theta) + 3\} \langle m \pm 2 | (I_+^2 + I_-^2) | m \rangle \\ &= \frac{h\nu_Q}{24} \{\eta(1 - 2\cos^2 \theta) + 3\} \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{I(I+1) - (m \pm 1)(m \pm 2)} \end{aligned} \quad (50)$$

無摂動のエネルギー差はそれぞれ、

$$\begin{aligned} \epsilon_{m \pm 1}^{(0)} - \epsilon_m^{(0)} &= -(m \pm 1)\gamma \hbar H - (-m\gamma \hbar H) = \mp \gamma \hbar H \\ \epsilon_{m \pm 2}^{(0)} - \epsilon_m^{(0)} &= -(m \pm 2)\gamma \hbar H - (-m\gamma \hbar H) = \mp 2\gamma \hbar H \end{aligned} \quad (51)$$

▶ $\langle m \pm 1 | \mathcal{H}_Q | m \rangle$ の計算

$$\langle i | \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} | j \rangle =$$

	$ +\frac{9}{2}\rangle$	$ +\frac{7}{2}\rangle$	$ +\frac{5}{2}\rangle$	$ +\frac{3}{2}\rangle$	$ +\frac{1}{2}\rangle$	$ -\frac{1}{2}\rangle$	$ -\frac{3}{2}\rangle$	$ -\frac{5}{2}\rangle$	$ -\frac{7}{2}\rangle$	$ -\frac{9}{2}\rangle$
$\langle+\frac{9}{2} $	0	24	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle+\frac{7}{2} $	24	0	24	0	0	0	0	0	0	0
$\langle+\frac{5}{2} $	0	24	0	$4\sqrt{21}$	0	0	0	0	0	0
$\langle+\frac{3}{2} $	0	0	$4\sqrt{21}$	0	$4\sqrt{6}$	0	0	0	0	0
$\langle+\frac{1}{2} $	0	0	0	$4\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0
$\langle-\frac{1}{2} $	0	0	0	0	0	0	$-4\sqrt{6}$	0	0	0
$\langle-\frac{3}{2} $	0	0	0	0	0	$-4\sqrt{6}$	0	$-4\sqrt{21}$	0	0
$\langle-\frac{5}{2} $	0	0	0	0	0	0	$-4\sqrt{21}$	0	-24	0
$\langle-\frac{7}{2} $	0	0	0	0	0	0	0	-24	0	-24
$\langle-\frac{9}{2} $	0	0	0	0	0	0	0	0	-24	0

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{9}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{7}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \left\{ 2 \left(\pm \frac{7}{2} \right) \pm 1 \right\} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{7}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{9}{2} \right)} \\ &= \pm \frac{4\sqrt{3}}{3} h\nu_Q \eta \sin \theta \cos \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{7}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{5}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \left\{ 2 \left(\pm \frac{5}{2} \right) \pm 1 \right\} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{5}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{7}{2} \right)} \\ &= \pm 4 h\nu_Q \eta \sin \theta \cos \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{5}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \left\{ 2 \left(\pm \frac{3}{2} \right) \pm 1 \right\} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{3}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{5}{2} \right)} \\ &= \pm \frac{2\sqrt{21}}{3} h\nu_Q \eta \sin \theta \cos \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{3}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \left\{ 2 \left(\pm \frac{1}{2} \right) \pm 1 \right\} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{3}{2} \right)} \\ &= \pm \frac{2\sqrt{6}}{3} h\nu_Q \eta \sin \theta \cos \theta \end{aligned}$$

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{h\nu_Q}{6} \eta \sin \theta \cos \theta \left\{ 2 \left(\mp \frac{1}{2} \right) \pm 1 \right\} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot \frac{1}{2}} = 0$$

▶ $\langle m \pm 2 | \mathcal{H}_Q | m \rangle$ の計算

$$\langle i | (I_+^2 + I_-^2) | j \rangle =$$

$$\begin{array}{c} \langle +\frac{9}{2} | \\ \langle +\frac{7}{2} | \\ \langle +\frac{5}{2} | \\ \langle +\frac{3}{2} | \\ \langle +\frac{1}{2} | \\ \langle -\frac{1}{2} | \\ \langle -\frac{3}{2} | \\ \langle -\frac{5}{2} | \\ \langle -\frac{7}{2} | \\ \langle -\frac{9}{2} | \end{array} \begin{array}{c} | +\frac{9}{2} \rangle \\ | +\frac{7}{2} \rangle \\ | +\frac{5}{2} \rangle \\ | +\frac{3}{2} \rangle \\ | +\frac{1}{2} \rangle \\ | -\frac{1}{2} \rangle \\ | -\frac{3}{2} \rangle \\ | -\frac{5}{2} \rangle \\ | -\frac{7}{2} \rangle \\ | -\frac{9}{2} \rangle \end{array} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 12 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4\sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 12 & 0 & 0 & 0 & 6\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4\sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 10\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 10\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 6\sqrt{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 4\sqrt{21} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6\sqrt{14} & 0 & 0 & 0 & 12 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4\sqrt{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 12 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{9}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{5}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{24} \{ \eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3 \} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{5}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{7}{2} \right)} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{7}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{9}{2} \right)} \\ &= \frac{3}{2} h\nu_Q \{ \eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3 \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{7}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{24} \{ \eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3 \} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{3}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{5}{2} \right)} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{5}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{7}{2} \right)} \\ &= \frac{\sqrt{21}}{2} h\nu_Q \{ \eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3 \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{5}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{24} \{ \eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3 \} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{3}{2} \right)} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{3}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{5}{2} \right)} \\ &= \frac{3\sqrt{14}}{4} h\nu_Q \{ \eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3 \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{3}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{24} \{ \eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3 \} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \left(\pm \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{3}{2} \right)} \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{1}{2} \right)} \\ &= \frac{5\sqrt{6}}{4} h\nu_Q \{ \eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3 \} \end{aligned}$$

よって、2次摂動によるエネルギー差は、

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\pm\frac{9}{2}}^{(2)} &= \frac{|\langle \pm\frac{9}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{7}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{9}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{7}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{9}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{5}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{9}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)}} \\
&= \frac{\frac{16 \times 3}{9} h^2 \nu_Q^2 \eta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\mp \gamma \hbar H} + \frac{\frac{9}{4} h^2 \nu_Q^2 \{\eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3\}^2}{\mp 2 \gamma \hbar H} \\
\epsilon_{\pm\frac{7}{2}}^{(2)} &= \frac{|\langle \pm\frac{7}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{5}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{7}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{7}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{3}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{7}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{7}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{9}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{7}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{9}{2}}^{(0)}} \\
&= \frac{16 h^2 \nu_Q^2 \eta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\mp \gamma \hbar H} + \frac{\frac{12}{4} h^2 \nu_Q^2 \{\eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3\}^2}{\mp 2 \gamma \hbar H} + \frac{\frac{16 \times 3}{9} h^2 \nu_Q^2 \eta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\pm \gamma \hbar H} \\
\epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(2)} &= \frac{|\langle \pm\frac{5}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{3}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{5}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{1}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{5}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{7}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{7}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{5}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{9}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{9}{2}}^{(0)}} \\
&= \frac{\frac{4 \times 21}{9} h^2 \nu_Q^2 \eta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\mp \gamma \hbar H} + \frac{\frac{9 \times 14}{16} h^2 \nu_Q^2 \{\eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3\}^2}{\mp 2 \gamma \hbar H} \\
&\quad + \frac{16 h^2 \nu_Q^2 \eta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\pm \gamma \hbar H} + \frac{\frac{9}{4} h^2 \nu_Q^2 \{\eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3\}^2}{\pm 2 \gamma \hbar H} \\
\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(2)} &= \frac{|\langle \pm\frac{3}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{1}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{3}{2} | \mathcal{H}_Q | \mp\frac{1}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\mp\frac{1}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{3}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{5}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{3}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{7}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{7}{2}}^{(0)}} \\
&= \frac{\frac{4 \times 6}{9} h^2 \nu_Q^2 \eta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\mp \gamma \hbar H} + \frac{\frac{25 \times 6}{16} h^2 \nu_Q^2 \{\eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3\}^2}{\mp 2 \gamma \hbar H} \\
&\quad + \frac{\frac{4 \times 21}{6} h^2 \nu_Q^2 \eta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\pm \gamma \hbar H} + \frac{\frac{21}{4} h^2 \nu_Q^2 \{\eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3\}^2}{\pm 2 \gamma \hbar H} \\
\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(2)} &= \frac{|\langle \pm\frac{1}{2} | \mathcal{H}_Q | \mp\frac{1}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\mp\frac{1}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{1}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{3}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{1}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{5}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{1}{2} | \mathcal{H}_Q | \mp\frac{3}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\mp\frac{3}{2}}^{(0)}} \\
&= 0 + \frac{\frac{4 \times 6}{9} h^2 \nu_Q^2 \eta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\pm \gamma \hbar H} \\
&\quad + \frac{\frac{9 \times 14}{16} h^2 \nu_Q^2 \{\eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3\}^2}{\pm 2 \gamma \hbar H} + \frac{\frac{25 \times 6}{16} h^2 \nu_Q^2 \{\eta(1 - 2 \cos^2 \theta) + 3\}^2}{\mp 2 \gamma \hbar H}
\end{aligned}$$

2-2 $^{99}\text{Ru}(I = 5/2)$ の単結晶 NMR スペクトル

磁場中のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Quadrupole}} \\
&= -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\}
\end{aligned} \tag{52}$$

ここで外部磁場 \mathbf{H}_0 の向きを新たに z 軸方向にとり、電場勾配の主軸を $x'(a)$ 、 $y'(a)$ 、 $z'(c)$ とすると、それぞれのハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_z = -\gamma \hbar I_z H_0 \tag{53}$$

$$\mathcal{H}_Q = \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\} = \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_{x'}^2 - I_{y'}^2)\} \tag{54}$$

磁場と結晶 c 軸の間の角度を θ とすると、

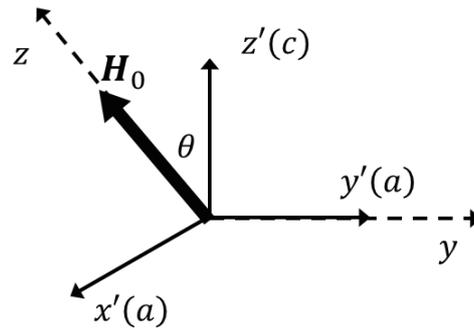


図 67 軸の取り方

$$\begin{pmatrix} z' \\ x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z \\ x \\ y \end{pmatrix} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \therefore I_{z'} &= I_z \cos \theta + I_x \sin \theta \\ I_{x'} &= -I_z \sin \theta + I_x \cos \theta \\ I_{y'} &= I_y \end{aligned} \quad (56)$$

式 (54) に、(56) を代入して整理する。

$$\begin{aligned} I_{x'}^2 - I_{y'}^2 &= (-I_z \sin \theta + I_x \cos \theta)^2 - I_y^2 \\ &= I_z^2 \sin^2 \theta + I_x^2 \cos^2 \theta - I_z I_x \sin \theta \cos \theta - I_x I_z \sin \theta \cos \theta - I_y^2 \end{aligned} \quad (57)$$

ここで、

$$\begin{aligned} I_x^2 &= \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right)^2 & I_y^2 &= \left(\frac{I_+ - I_-}{2i} \right)^2 \\ &= \frac{1}{4} \{ I_+^2 + I_-^2 + (I_+ I_- + I_- I_+) \} & &= -\frac{1}{4} \{ I_+^2 + I_-^2 - (I_+ I_- + I_- I_+) \} \\ &= \frac{1}{4} [I_+^2 + I_-^2 + 2 \{ I(I+1) - I_z^2 \}] & &= -\frac{1}{4} [I_+^2 + I_-^2 - 2 \{ I(I+1) - I_z^2 \}] \end{aligned} \quad (58)$$

となる。

よって式 (57) は、

$$\begin{aligned}
I_{x'}^2 - I_{y'}^2 &= (1 - \cos^2 \theta) I_z^2 \\
&+ \frac{1}{4} \cos^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) + \frac{1}{2} \cos^2 \theta \{I(I+1) - I_z^2\} - \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\
&+ \frac{1}{4} (I_+^2 + I_-^2) - \frac{1}{2} \{I(I+1) - I_z^2\} \\
&= -(\cos^2 \theta - 1) I_z^2 + \frac{1}{4} (\cos^2 \theta + 1) (I_+^2 + I_-^2) + \frac{1}{2} (\cos^2 \theta - 1) \{I(I+1) - I_z^2\} \\
&- \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\
&= -\frac{1}{2} (\cos^2 \theta - 1) \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \frac{1}{4} (\cos^2 \theta + 1) (I_+^2 + I_-^2) \\
&- \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\}
\end{aligned} \tag{59}$$

また、

$$\begin{aligned}
3I_{z'}^2 - I(I+1) &= 3(I_z \cos \theta + I_x \sin \theta)^2 - I(I+1) \\
&= 3\{I_z^2 \cos^2 \theta + I_x^2 \sin^2 \theta + (I_z I_x + I_x I_z) \sin \theta \cos \theta\} - I(I+1) \\
&= 3 \left[I_z^2 \cos^2 \theta + \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right)^2 \sin^2 \theta + \left\{ I_z \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right) + \left(\frac{I_+ + I_-}{2} \right) I_z \right\} \sin \theta \cos \theta \right] \\
&- I(I+1) \\
&= 3I_z^2 \cos^2 \theta + \frac{3}{4} (I_+^2 + I_-^2 + I_+ I_- + I_- I_+) \sin^2 \theta \\
&+ \frac{3}{2} \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \sin \theta \cos \theta - I(I+1) \\
&= 3I_z^2 \cos^2 \theta + \frac{3}{4} (I_+^2 + I_-^2) \sin^2 \theta + \frac{3}{2} I(I+1) \sin^2 \theta - \frac{3}{2} I_z^2 \sin^2 \theta \\
&+ \frac{3}{2} \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \sin \theta \cos \theta - I(I+1) \\
&= \frac{3}{2} I_z^2 (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) I(I+1) \\
&+ \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \\
&= \frac{3}{2} I_z^2 \{2 \cos^2 \theta - (1 - \cos^2 \theta)\} + \frac{1}{2} \{3(1 - \cos^2 \theta) - 2\} I(I+1) \\
&+ \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \\
&= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\
&+ \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2)
\end{aligned} \tag{60}$$

よって、磁場中のハミルトニアンは次式で表される。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Quadrupole}} \\
&= -\gamma\hbar I_z H_0 + \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)\} \\
&= -\gamma\hbar I_z H_0 \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{6} \left[\begin{aligned} &\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\{3I_z^2 - I(I+1)\} + \frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\ &+ \frac{3}{4}(1 - \cos^2\theta)(I_+^2 + I_-^2) \\ &- \frac{\eta}{2}(\cos^2\theta - 1)\{3I_z^2 - I(I+1)\} - \frac{\eta}{2}\sin\theta\cos\theta\{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\ &+ \frac{\eta}{4}(1 + \cos^2\theta)(I_+^2 + I_-^2) \end{aligned} \right] \\
&= -\gamma\hbar I_z H_0 \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{6} \left[\begin{aligned} &\frac{1}{2}\{(\eta - 1) + (3 - \eta)\cos^2\theta\}\{3I_z^2 - I(I+1)\} \\ &+ \frac{1}{2}(3 - \eta)\sin\theta\cos\theta\{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\ &+ \frac{1}{4}\{(\eta + 3) + (\eta - 3)\cos^2\theta\}(I_+^2 + I_-^2) \end{aligned} \right] \\
&= -\gamma\hbar I_z H_0 \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{12} \{(\eta - 1) + (3 - \eta)\cos^2\theta\}\{3I_z^2 - I(I+1)\} \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{12} (3 - \eta)\sin\theta\cos\theta\{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{24} \{(\eta + 3) + (\eta - 3)\cos^2\theta\}(I_+^2 + I_-^2)
\end{aligned} \tag{61}$$

^{99}Ru ($I = 5/2$) : $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$

▶ 無摂動のエネルギー固有値 (ゼーマン分裂によるエネルギー準位)

$$\begin{aligned}
\epsilon_m^{(0)} &= \langle m | \mathcal{H}_Z | m \rangle \\
&= \langle m | -\gamma\hbar I_z H | m \rangle \\
&= -m\gamma\hbar H
\end{aligned} \tag{62}$$

$$\epsilon_{\pm 5/2}^{(0)} = \mp \frac{5}{2} \gamma\hbar H \qquad \epsilon_{\pm 3/2}^{(0)} = \mp \frac{3}{2} \gamma\hbar H \qquad \epsilon_{\pm 1/2}^{(0)} = \mp \frac{1}{2} \gamma\hbar H \tag{63}$$

▶ 1次摂動によるエネルギー変化

$\langle i|j\rangle = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases}$ であるため、この時値がゼロでないのは、

$$\begin{aligned}
\epsilon_m^{(1)} &= \langle m|\mathcal{H}_Q|m\rangle \\
&= \langle m|\frac{h\nu_Q}{12}\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\}\{3I_z^2 - I(I+1)\} \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{12}(3-\eta)\sin\theta\cos\theta\{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{24}\{(\eta+3) + (\eta-3)\cos^2\theta\}(I_+^2 + I_-^2)|m\rangle \\
&= \frac{h\nu_Q}{12}\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\}\langle m|\{3I_z^2 - I(I+1)\}|m\rangle \\
&= \frac{h\nu_Q}{12}\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\}\{3m^2 - I(I+1)\}
\end{aligned} \tag{64}$$

$$\langle i|\{3I_z^2 - I(I+1)\}|j\rangle = \begin{matrix} & |+\frac{5}{2}\rangle & |+\frac{3}{2}\rangle & |+\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{3}{2}\rangle & |-\frac{5}{2}\rangle \\ \begin{matrix} \langle+\frac{5}{2}| \\ \langle+\frac{3}{2}| \\ \langle+\frac{1}{2}| \\ \langle-\frac{1}{2}| \\ \langle-\frac{3}{2}| \\ \langle-\frac{5}{2}| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 10 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\pm 5/2}^{(1)} &= \frac{h\nu_Q}{12}\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\}\left\{3\left(\pm\frac{5}{2}\right)^2 - \frac{5}{2}\cdot\frac{7}{2}\right\} = \frac{5}{6}h\nu_Q\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\} \\
\epsilon_{\pm 3/2}^{(1)} &= \frac{h\nu_Q}{12}\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\}\left\{3\left(\pm\frac{3}{2}\right)^2 - \frac{5}{2}\cdot\frac{7}{2}\right\} = -\frac{1}{6}h\nu_Q\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\} \\
\epsilon_{\pm 1/2}^{(1)} &= \frac{h\nu_Q}{12}\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\}\left\{3\left(\pm\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{5}{2}\cdot\frac{7}{2}\right\} = -\frac{2}{3}h\nu_Q\{(\eta-1) + (3-\eta)\cos^2\theta\}
\end{aligned}$$

▶ 2次摂動によるエネルギー変化

$$\epsilon_m^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|\mathcal{H}_Q|n\rangle|^2}{\epsilon_m^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}} \tag{65}$$

$m \neq n$ の時、 $\epsilon_m^{(2)}$ の分子 $|\langle m|\mathcal{H}_Q|n\rangle|$ がゼロではないのは、

$$\begin{aligned}
\langle m \pm 1 | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= \langle m \pm 1 | \frac{h\nu_Q}{12} \{(\eta - 1) + (3 - \eta) \cos^2 \theta\} \{3I_z^2 - I(I + 1)\} \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{12} (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{24} \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\} (I_+^2 + I_-^2) | m \rangle \\
&= \frac{h\nu_Q}{12} (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta \langle m \pm 1 | \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} | m \rangle \\
&= \frac{h\nu_Q}{12} (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta (2m \pm 1) \sqrt{I(I + 1) - m(m \pm 1)}
\end{aligned} \tag{66}$$

$$\begin{aligned}
\langle m \pm 2 | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= \langle m \pm 2 | \frac{h\nu_Q}{12} \{(\eta - 1) + (3 - \eta) \cos^2 \theta\} \{3I_z^2 - I(I + 1)\} \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{12} (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} \\
&\quad + \frac{h\nu_Q}{24} \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\} (I_+^2 + I_-^2) | m \rangle \\
&= \frac{h\nu_Q}{24} \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\} \langle m \pm 2 | (I_+^2 + I_-^2) | m \rangle \\
&= \frac{h\nu_Q}{24} \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\} \sqrt{I(I + 1) - m(m \pm 1)} \sqrt{I(I + 1) - (m \pm 1)(m \pm 2)}
\end{aligned} \tag{67}$$

無摂動のエネルギー差はそれぞれ、

$$\begin{aligned}
\epsilon_{m \pm 1}^{(0)} - \epsilon_m^{(0)} &= -(m \pm 1)\gamma\hbar H - (-m\gamma\hbar H) = \mp\gamma\hbar H \\
\epsilon_{m \pm 2}^{(0)} - \epsilon_m^{(0)} &= -(m \pm 2)\gamma\hbar H - (-m\gamma\hbar H) = \mp 2\gamma\hbar H
\end{aligned} \tag{68}$$

▶ $\langle m \pm 1 | \mathcal{H}_Q | m \rangle$ の計算

$$\langle i | \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} | j \rangle = \begin{matrix} & | + \frac{5}{2} \rangle & | + \frac{3}{2} \rangle & | + \frac{1}{2} \rangle & | - \frac{1}{2} \rangle & | - \frac{3}{2} \rangle & | - \frac{5}{2} \rangle \\ \begin{matrix} \langle + \frac{5}{2} | \\ \langle + \frac{3}{2} | \\ \langle + \frac{1}{2} | \\ \langle - \frac{1}{2} | \\ \langle - \frac{3}{2} | \\ \langle - \frac{5}{2} | \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 4\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4\sqrt{5} & 0 & 4\sqrt{2} & 0 & 0 & \\ 0 & 4\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4\sqrt{2} & 0 & -4\sqrt{5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4\sqrt{5} & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \pm \frac{5}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{12} (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta \left\{ 2 \left(\pm \frac{3}{2} \right) \pm 1 \right\} \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \left(\pm \frac{3}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{5}{2} \right)} \\
&= \pm \frac{\sqrt{5}}{3} h\nu_Q (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta \\
\left\langle \pm \frac{3}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{12} (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta \left\{ 2 \left(\pm \frac{1}{2} \right) \pm 1 \right\} \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \left(\pm \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{3}{2} \right)} \\
&= \pm \frac{\sqrt{2}}{3} h\nu_Q (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta \\
\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{12} (3 - \eta) \sin \theta \cos \theta \left\{ 2 \left(\mp \frac{1}{2} \right) \pm 1 \right\} \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot \frac{1}{2}} = 0
\end{aligned}$$

▶ $\langle m \pm 2 | \mathcal{H}_Q | m \rangle$ の計算

$$\langle i | (I_+^2 + I_-^2) | j \rangle = \begin{matrix} & \left| +\frac{5}{2} \right\rangle & \left| +\frac{3}{2} \right\rangle & \left| +\frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{3}{2} \right\rangle & \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \\ \left\langle +\frac{5}{2} \right| & \left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 2\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 2\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 & 6\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 6\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{10} \\ 0 & 0 & 6\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{10} & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left\langle +\frac{3}{2} \right| \\ \left\langle +\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{3}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{5}{2} \right| \end{matrix}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \pm \frac{5}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{24} \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\} \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \left(\pm \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{3}{2} \right)} \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \left(\pm \frac{3}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{5}{2} \right)} \\
&= \frac{\sqrt{10}}{12} h\nu_Q \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\} \\
\left\langle \pm \frac{3}{2} \left| \mathcal{H}_Q \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{h\nu_Q}{24} \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\} \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \left(\pm \frac{1}{2} \right) \cdot \left(\pm \frac{3}{2} \right)} \sqrt{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{1}{2} \right)} \\
&= \frac{\sqrt{2}}{4} h\nu_Q \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\}
\end{aligned}$$

よって、2次摂動によるエネルギー差は、

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(2)} &= \frac{|\langle \pm\frac{5}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{3}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{5}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{1}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)}} \\
&= \frac{\frac{5}{9} h^2 \nu_Q^2 (3 - \eta)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\mp \gamma \hbar H} + \frac{\frac{10}{144} h^2 \nu_Q^2 \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\}^2}{\mp 2 \gamma \hbar H} \\
\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(2)} &= \frac{|\langle \pm\frac{3}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{1}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{3}{2} | \mathcal{H}_Q | \mp\frac{1}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\mp\frac{1}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{3}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{5}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)}} \\
&= \frac{\frac{2}{9} h^2 \nu_Q^2 (3 - \eta)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\mp \gamma \hbar H} + \frac{\frac{2}{16} h^2 \nu_Q^2 \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\}^2}{\mp 2 \gamma \hbar H} \\
&\quad + \frac{\frac{5}{9} h^2 \nu_Q^2 (3 - \eta)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\pm \gamma \hbar H} \\
\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(2)} &= \frac{|\langle \pm\frac{1}{2} | \mathcal{H}_Q | \mp\frac{1}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\mp\frac{1}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{1}{2} | \mathcal{H}_Q | \mp\frac{3}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\mp\frac{3}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{1}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{3}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{3}{2}}^{(0)}} + \frac{|\langle \pm\frac{1}{2} | \mathcal{H}_Q | \pm\frac{5}{2} \rangle|^2}{\epsilon_{\pm\frac{1}{2}}^{(0)} - \epsilon_{\pm\frac{5}{2}}^{(0)}} \\
&= 0 + \frac{\frac{2}{16} h^2 \nu_Q^2 \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\}^2}{\mp 2 \gamma \hbar H} \\
&\quad + \frac{\frac{2}{9} h^2 \nu_Q^2 (3 - \eta)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{\pm \gamma \hbar H} + \frac{\frac{10}{144} h^2 \nu_Q^2 \{(\eta + 3) + (\eta - 3) \cos^2 \theta\}^2}{\pm 2 \gamma \hbar H}
\end{aligned}$$