

**[目的]**  $\text{TlCuCl}_3$  は Fig.1 のような結晶構造をしており、 $\text{Cu}^{2+}$  の最外殻電子の電子配置は  $3d^9(d_{x^2-y^2})$  で電子スピンは  $s=1/2$  となっている。 $\text{Cu}^{2+}$  サイトに着目するとこの物質は a 軸方向に伸びた二本足のスピンラダーとみなすことができる(Fig.1)。低次元系であるスピンラダーは量子効果が顕著になっており、低温でゼロ磁場では磁化せず、スピンシングレットを形成して非磁性的状態となっており、有限の励起エネルギー(スピンギャップ)を持つ。またこの状態で高磁場を印加すると、磁場誘起の磁気転移が起こる。「転移点以下で磁化の大きさが増加するという実験事実がマグノンのボースアインシュタイン凝縮で説明できる」という報告もある。このような新しい現象を電子スピンの状態すなわち磁氣的性質という側面から調べるために、冷凍機中で試料を水平軸の回りに回転させて NMR が行えるプローブを開発した。NMR のスペクトルのシフトは磁氣的なもの(ナイトシフト  $K$ )と電気的なもの(電気四重極  $\nu_Q$ )があり、それぞれは外磁場に対する角度依存性が異なる為、回転スペクトルを解析することで分離できるからである。そしてこのプローブを用いて  $\text{Cu}^{2+}$  サイトの局所的な情報を測定し、得られた情報から電子スピンの状態を調べることが本研究の目的である。

**[実験方法]**  $\text{Cu}^{2+}$  核スピンのハミルトニアン(一体)はゼーマンエネルギー、電気四重極相互作用、超微細相互作用の和で表せる。その結果、固有エネルギーは外部磁場の方向と電場勾配の主軸とのなす角( $\theta, \phi$ )に依存した関数になる。よって試料を回転させて NMR スペクトルの測定を行えば、共鳴磁場の角度依存性のグラフとのフィッティングによってハミルトニアンのパラメタ( $\nu_Q, \theta, \phi, K$ )を知ることができる。

実験は温度 3.38K、共鳴周波数 89.27MHz において、b 軸(へき開面と直行している軸)と外部磁場とのなす角をステップモータによって  $0.1^\circ$  刻みに変化させて測定を行った。スペクトルは、エコー信号をボックスカー積分器で積分して、その出力を回転角に対してブ返し、共鳴磁場の角度依存のグラフを作成した。

**[結果及び考察]**  $\nu_Q=39\text{MHz}$ 、 $\theta=80^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ 、 $K_x=0.08$ 、 $K_y=0.08$ 、 $K_z=-19\%$ 、 $\eta=0.2$  でフィッティングするとほぼ実験結果と一致した。この温度、磁場領域では磁気転移しているはずで、トリプレットサイトのつくるトランスファー内部磁場がシングレットサイトに磁気シフトをおこしていると考えられる。類似物質の  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  では有限磁化が現れた状態でもトランスファー磁場によるシフトがほぼゼロであるのに対し、Tl 系では磁気シフト  $\sim 16\%$  という非常に大きな値であるのは対照的である。

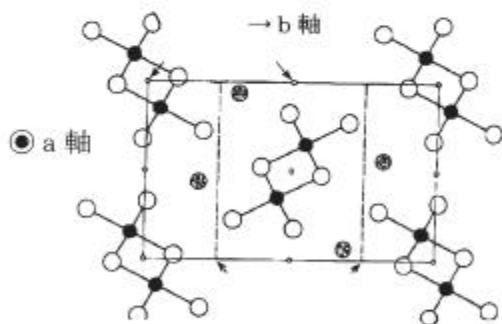


Fig. 1  $\text{TlCuCl}_3$  の結晶構造

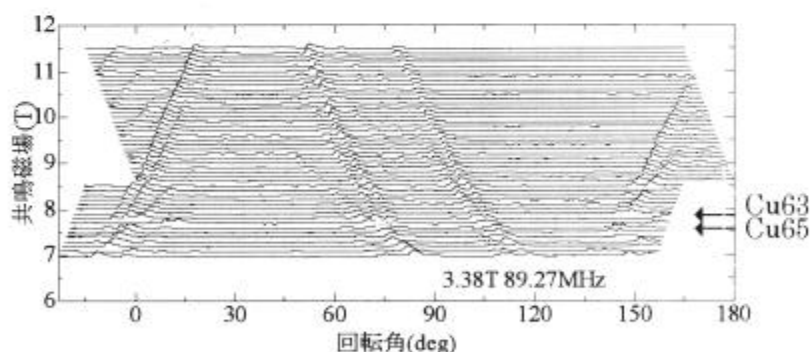


Fig.3 共鳴磁場の角度依存

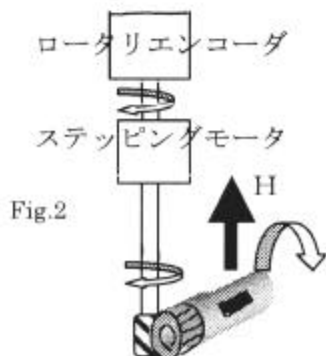


Fig.2

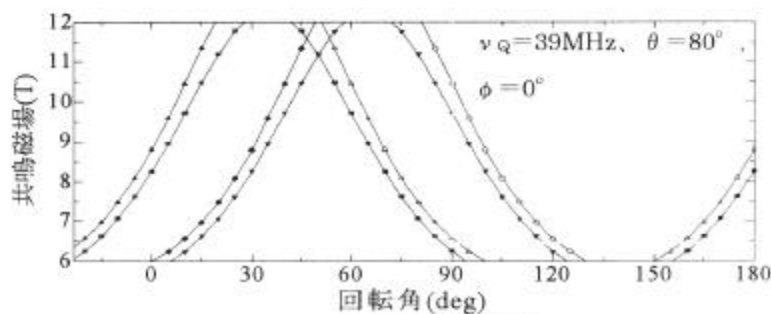


Fig.4 理論曲線