

## 重い電子系の NMR

京都大学工学部 中村裕之

### 1 はじめに

NMR は、核と電子との相互作用（超微細相互作用）を通して、電子状態についての微視的な情報を与える [1, 2]。歴史的に、NMR が磁性および超伝導の研究に多くの成果を上げてきたことはよく知られている。NMR で測定の対象となるのは、核スピン-格子緩和時間  $T_1$ ・核スピン-スピン緩和時間  $T_2$  などの緩和時間と、ナイトシフト・NQR 周波数・内部磁場などである。一般には、核位置での局所的な磁場・電場の分布およびゆらぎを測定するが、具体的には、スピンのダイナミクス（特に低エネルギーの励起）・フェルミ面の性質・電荷の分布・磁気構造などのさまざまな情報を与える。NMR では、用いられる励起エネルギーが小さく（ $\sim 1$  mK）、物質の本来の性質をほとんど乱さないことは重要である。

重い電子系の研究においても、NMR はますます重要な実験手段となってきた。重い電子系の常磁性状態のスピンダイナミクスに関する研究では、NMR は中性子散乱の実験と並んで、高温の局在モーメント状態から低温のフェルミ流体状態にいたる変遷を実際に観測することができる。超伝導状態の研究では、クーパーペアや超伝導ギャップの性質を議論するのに  $T_1$  やナイトシフトの温度依存性が重要な役割を演じている。また基底状態の問題に関して、重い電子系でしばしば見られる非常に弱い反強磁性や、磁性と超伝導の共存の問題について、NMR は  $\mu$ SR とともに先駆的な役割を演じた。これは NMR が局所的環境の変化に最も敏感な実験手段の 1 つであることの表れである。複雑な磁気構造を解明する役割も担っている。近藤絶縁体では低エネルギー励起の観測を得意とするという NMR の特徴が生かされ、エネルギーギャップの本質に迫っている。

ここで、NMR を用いた重い電子系の研究で常に存在する問題点を指摘しておく。重い電子系といわれる物質は、もっぱら Ce や Yb あるいは U 化合物である。注意すべきは、Ce や Yb あるいは U 核を NMR で直接観測するのが不可能かあるいは著しく困難である、という点である。自然界には観測可能な Ce のアイソトープは存在しない。U の場合、放射性アイソトープである  $^{235}\text{U}$  は核スピンを持つので、原理的には観測可能であるが、天然ウラン中にはわずか 0.72% しか存在せず、核磁気回転比  $\gamma_n$  も小さいため、現在まで、金属化合物で  $^{235}\text{U}$ -NMR が観測された例はない。Yb 化合物では  $^{171}\text{Yb}$  の信号を観測した報告があるが、重い電子系では一般に核スピン緩和が速くまた著しく大きなシフトを示すので、通常は観測が困難である。従って、重い電子系の NMR では、磁性原子からのトランスファー磁場を感じる別の核種の共鳴を観測することになる。すなわち、得られる情報はある意味で間接的なものであり、このことが定量的な議論を難しくしている。

### 2 常磁性状態のスピンダイナミクス

f 電子系一般の核スピン格子緩和時間  $T_1$  の温度変化と、それから得られる情報について、具体的な実験結果に即して議論する。具体例として立方晶 C15b 型の結晶構造をとる  $\text{YbTCu}_4$  系を取り上げる (\*). 表 1 にこの系の基本的な性質を示す。この系が重い電子系の例として適当かどうかは別として、この系では T 元素の違いにより様々な  $T_1$  の温度変化が観測され、非常に教育的でかつ興味深い系である。すなわち、様々なタイプの f 電子スピンダイナミクスを実際に見ることができる。

## 講義ノート

表1 YbTCu<sub>4</sub>の物性

YbInCu <sub>4</sub>	およそ $T_v = 40 \sim 70$ K で一次の価数転移 $T_v$ 以上では Yb <sup>3+</sup> の局在モーメント、 $\theta$ の絶対値は小さい $T_v$ 以下では局在モーメント消失	[21]
YbAuCu <sub>4</sub>	$T_K = 1.65$ K 結晶場分裂 $\Delta_1 = 45$ K $\Delta_2 = 80$ K およそ 1 K 以下で磁気秩序を持つ	[25]
YbAgCu <sub>4</sub>	$\gamma \sim 250$ mJ/molK <sup>2</sup> の重い電子系 $T_K \sim 100$ K 低温まで磁気秩序を示さない	[25]

f 電子系の場合、一般に、緩和は f 電子の寄与と伝導電子の寄与とに分けることができ、それらは加算的に寄与する、と仮定することが多い。すなわち、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{exp}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_f + \left(\frac{1}{T_1}\right)_c \quad (1)$$

である。もちろん、f 電子と伝導電子の混成が大きい場合などはこの仮定には議論の余地があるが、ここでは立ち入らない。伝導電子の寄与は f 電子の寄与よりずっと小さいのが普通であるが、常に無視できるとは限らない。通常は、何らかの非磁性参照物質を測定して、それを伝導電子の寄与とみなす。よく知られているように、伝導電子の寄与に対しては Korringa の関係 ( $T_1 T = \text{一定}$ ) が成り立つ。すなわち

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_c = \frac{\pi}{\hbar} A^2 \rho^2(E_F) k_B T \quad (2)$$

である。ここに、 $\rho(E_F)$  はフェルミレベルの状態密度であり、 $A^2 = \gamma^2 \hbar^2 \langle A_q A_{-q} \rangle_q$  である。 $A_q$  は超微細結合テンソルのフーリエ変換に相当し、波数  $q$  に依存する。 $\langle \dots \rangle_q$  は  $q$  に関する平均を表す。まずベースとなる伝導電子の特性を見るため、YbTCu<sub>4</sub> 系の参照物質である LuTCu<sub>4</sub> 系の  $1/T_1$  の温度変化を図 1 に示す [3-5]。すべて、 $T_1 T = \text{一定}$  則を示すものの、 $T_1 T$  の値が物質によって大きく異なることがわかる。LuTCu<sub>4</sub> 系では似たようなバンド構造が期待されるが、この実験結果は実際にはそうでないことを示している。上式からわかるように、 $1/(T_1 T)$  の値はおよそ伝導電子密度の 2 乗に比例する。したがって、LuInCu<sub>4</sub> は他の LuTCu<sub>4</sub> に比べて伝導電子が少ないことがわかる。他の実験結果やバンド計算によれば、LuInCu<sub>4</sub> は半金属であり [6, 7]、この結果と整合する。また、同じ結晶構造をとる YInCu<sub>4</sub> では  $1/T_1$  の指数関数的な増大が観測され [8]、LuInCu<sub>4</sub> と異なる。YInCu<sub>4</sub> では LuInCu<sub>4</sub> よりさらに伝導電子が少なく、半導体的

\* YbTCu<sub>4</sub> 系では Yb および T 副格子はそれぞれ fcc 型をとる。本系では Cu が共通の核であり、 $T_1$  は Cu 核を用いて測定する。C15b 型の構造中で Cu は結晶学的に 1 サイトである。それは局所的に 3 回の対称性を持つため、異方性パラメータ  $\eta$  がゼロの電場勾配を感じる。従って Cu の核四重極共鳴 (NQR) を観測することができる。なお、天然の Cu には <sup>63</sup>Cu と <sup>65</sup>Cu がおよそ 7:3 の割合で存在し、どちらもその核スピン  $I$  は 3/2 である。本系では全ての物質で 10~15 MHz に NQR を観測することができ、 $T_1$  は NQR 信号を用いて測定した。

であり、緩和がむしろキャリア数で決まっている [6]。一方、 $\text{LuAgCu}_4$  や  $\text{LuAuCu}_4$  は十分大きなフェルミ面を持つ通常の金属である。後に示すように  $\text{YbInCu}_4$  の  $1/T_1$  の値は  $\text{LuInCu}_4$  よりも充分大きく、伝導電子の寄与はほとんど無視できることがわかる。しかし、一方で、 $\text{LuAgCu}_4$  の緩和率は  $\text{YbAgCu}_4$  と同じオーダーである。以上のように、f 電子の寄与を議論するときでも、基礎となる伝導バンドの性質は重要である。すなわち、緩和率が f 電子の存在のためにどの程度エンハンスされているかを知る上で、参照物質の測定は重要である。

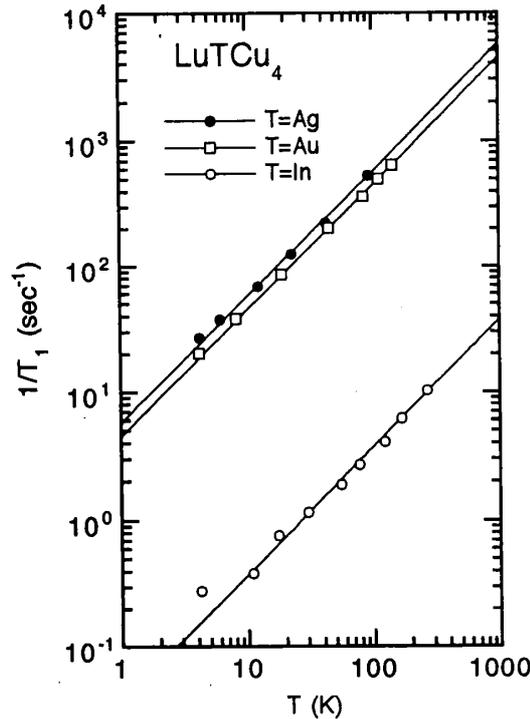


図1  $\text{LuInCu}_4$ 、 $\text{LuAgCu}_4$ 、 $\text{LuAuCu}_4$  の  $1/T_1$  の温度変化

以上のプロセスを経て、形式的に f 電子の寄与が求められれば、その起源の議論が可能となる。磁性体中の核磁気モーメントは、電子スピンとの間に相互作用（超微細相互作用）を持つ。いま、核位置における局所磁場  $H_{\text{loc}}$  を考える。一般に  $H_{\text{loc}}$  は時間的にゆらいているので、その平均値  $\langle H_{\text{loc}} \rangle$  と振動部分  $\delta H_{\text{loc}}$  にわける（電気的な相互作用の緩和への寄与は磁氣的相互作用に比べて小さいのでここでは無視する）。前者は局所磁場の統計平均であり内部磁場やナイトシフトを与える。後者は局所磁場のゆらぎを表し、緩和現象を与える。緩和は数学的には  $\delta H_{\text{loc}}$  に対する（自己）相関関数のフーリエ変換で与えられる。核スピン格子緩和率  $1/T_1$  は  $\omega_0$  を共鳴周波数として、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H_x(t), \delta H_x(0) \} \rangle \exp(i\omega_0 t) dt \quad (3)$$

で与えられる [9]。ここに、 $\delta H(t)$  は電子系のハミルトニアンに対する  $\delta H$  の相互作用表示であり、また、 $\delta H_x = \delta H_z \pm i\delta H_y$  である。 $\{A, B\} = (AB + BA)/2$  であり、 $\langle \dots \rangle$  は統計平均を意味する。式 (3) は、

## 講義ノート

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} A_{-\mathbf{q}} \int_0^{\infty} \langle \{S_{\mathbf{q}}^+(t), S_{-\mathbf{q}}^-(0)\} \rangle \cos(\omega_0 t) dt \quad (4)$$

と書くことができる。ここに、 $S^+$ 、 $S^-$ は電子スピン密度の空間的フーリエ成分であり、ゆらぎの横成分を表す。揺動散逸定理によれば、スピン密度の自己相関関数は動的磁化率  $\chi(q, \omega)$  に関連づけられる。最終的に  $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2 k_B T}{\mu_B^2} \sum_{\mathbf{q}} |A_{\mathbf{q}}|^2 \frac{\chi''(q, \omega_0)}{\omega_0} \quad (5)$$

となる[10]。ここで、 $\chi''(q, \omega)$ は動的磁化率の虚数部であり、等方的であると仮定した。式(5)からわかるように、 $1/T_1$ の議論は $\chi(q, \omega)$ の議論である。理論的に、いくつかの典型的な磁性体に対して $\chi(q, \omega)$ が計算され、 $1/T_1$ の温度依存性が議論されている。

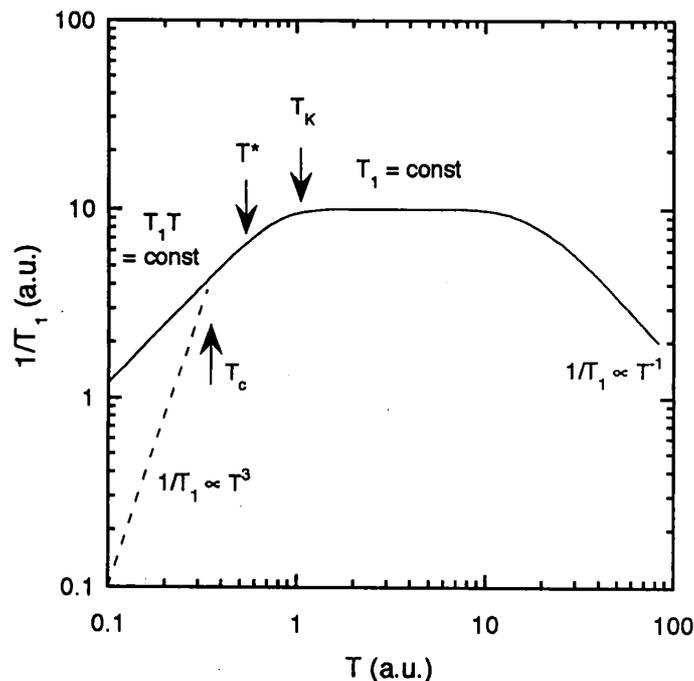


図2 典型的な重い電子系化合物の  $1/T_1$  の温度依存性。  
点線は超伝導状態の温度依存性を示す。

電子間に相関のないフェルミガスでは、フェルミ面近傍で熱的に励起された電子-ホール対は、互いに相関がなく独立に運動している。このとき、式(5)はKorringaの関係式(1)となる。 $T_1 T = \text{一定}$ 則は電子間相互作用が存在する場合でも、フェルミ流体的描像が成り立つときは一般に成立する。ただし、このとき緩和率はフェルミガスに比べて増大する。希薄近藤系に対して  $T \ll T_K$  で  $T_1 T = \text{一定}$ 則が成り立つことが示され[11]、その議論は、希土類不純物に対しても拡張された[12]。ただし、サイト間の相互作用は考慮されていない。重い電子系は低温域でサイト間のコヒーレンス効果が重要なので、定量的にはこ

のような理論がそのまま適用できるとは考えにくい、重い電子系で  $T_1 T = \text{一定}$  則が成り立てば、フェルミ流体状態が実現していると解釈されている。典型的な重い電子系である  $\text{CeCu}_6 \cdot \text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の低温域や、すべての重い電子系超伝導体の  $T_c$  直上で  $T_1 T = \text{一定}$  則が観測される [13-19]。図 2 に典型的な重い電子系化合物で見られる  $1/T_1$  の温度依存性を模式的に示す。 $T_1$  が  $T_1 = \text{一定}$  からずれ始める温度がほぼ  $T_K$  に、 $T_1 T = \text{一定}$  になり始める温度  $T^*$  がコヒーレンス温度に相当すると考えられている。たとえば、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  では  $T^* = 2 \text{ K}$ 、 $T_K = 10 \text{ K}$ 、 $\text{CeCu}_6$  では  $T^* = 0.6 \text{ K}$ 、 $T_K = 6 \text{ K}$ 、 $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  では  $T^* = 8 \text{ K}$ 、 $T_K = 12 \text{ K}$  である [20]。 $1/T_1$  の高温域でのふるまいについては、後で順次述べる。

ここでは、 $T_1 T = \text{一定}$  則が観測される具体例として  $\text{YbInCu}_4$  のデータを示す (図 3) [3]。 $T_c$  以下の全温度域で  $T_1 T = \text{一定}$  則が成り立っている。しかし、 $1/(T_1 T)$  の値は参照系  $\text{LuInCu}_4$  よりずっと大きく、伝導電子の寄与だけでは説明できない。したがって、 $T_c$  以下でも緩和は主に  $4f$  電子の寄与で決まっている。すなわち、 $4f$  電子は伝導電子と混成してフェルミ流体状態になっていると考えられる。重い電子系の貴重な実験として、 $\text{Yb}$  系では  $\text{YbAl}_3$  と  $\text{YbAl}_2$  に対して  $^{171}\text{Yb}$  核の  $T_1$  が報告されている [22]。 $T \ll T_K$  で  $T_1 T = \text{一定}$  則が観測され、 $T_1 T$  の絶対値が前述の理論 [12] と比較されている。“軽い”  $\text{YbAl}_2$  に対しては実験と理論の一致はよい (ゆらぎが局所的である) が、“重い”  $\text{YbAl}_3$  ではコヒーレンス効果のために  $1/(T_1 T)$  の値は理論値より増強されている。

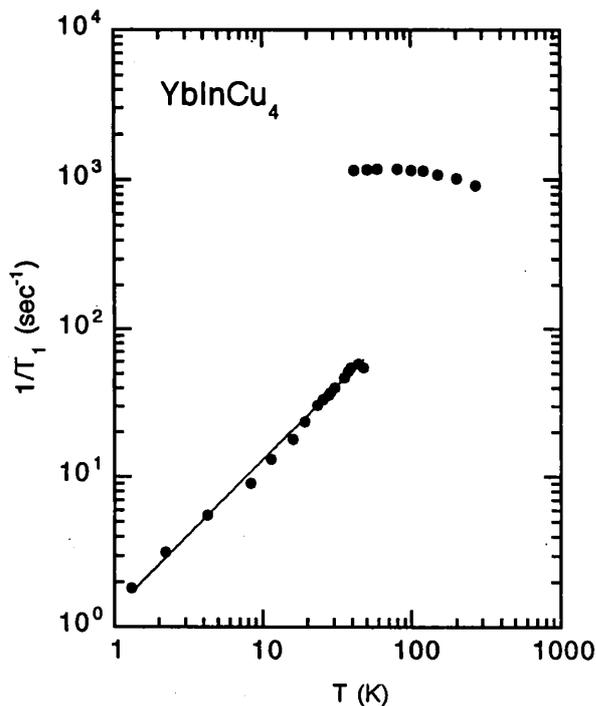


図3  $\text{YbInCu}_4$  の  $1/T_1$  の温度変化

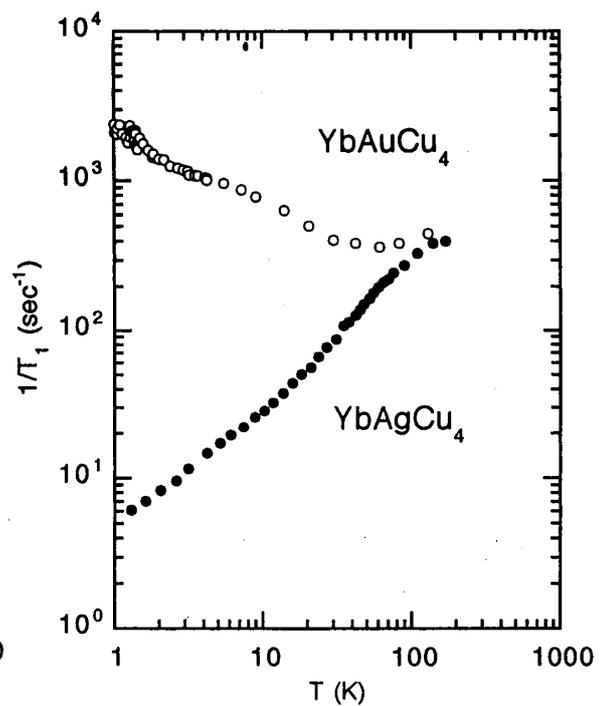


図4  $\text{YbAgCu}_4$ 、 $\text{YbAuCu}_4$  の  $1/T_1$  の温度変化

重い電子系は  $T \gg T_K$  では局在モーメント系に近いふるまいをするため、高温域の  $T_1$  の温度変化に対しては、局在モーメントモデルに基づく解析がよく行われる。すなわち、 $f$  スピンのゆらぎの相関時間  $\tau_f$  あるいは特性エネルギー  $\Gamma$  を議論する。一般に、 $\chi''(q, \omega)$  の  $\omega$  依存性をローレンツ型にとる、すなわち、

## 講義ノート

$$\frac{\chi''(q, \omega)}{\omega} = \chi(q) \frac{\Gamma(q)}{\Gamma(q)^2 + \omega^2} \quad (6)$$

とすると、式(5)は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2 k_B T}{\mu_B^2} \sum_f |A_f|^2 \frac{\chi(q)}{\Gamma(q)} \quad (7)$$

となる。高温で局在モーメント間の相互作用が弱く、各々が独立にゆらいているとき、 $\chi(q)$ 、 $\Gamma(q)$ の $q$ 依存性は小さい。この場合、 $\chi(q) = \chi(0) \sim \chi/N$ 、 $\Gamma(q) = \hbar/\tau_f$ とおける。ここに、 $\chi$ は単位体積あたりのバルク磁化率である。超微細結合に関して適当な仮定をおき、古典的な双極子相互作用を考慮すると

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_f = 2z\gamma^2 k_B T \left(\frac{A_z^2}{z^2} + 2A_{\text{iso}}^2\right) \frac{\chi}{\mu_B^2 N} \frac{\tau_f}{\hbar} \quad (8)$$

となる[23]。ここに、着目している核は $z$ 個の近接原子からの等方的超微細磁場 $A_z$ を感じさらに双極子磁場 $A_{\text{iso}}$ を感じると仮定した。この式から $\tau_f$ あるいは $\Gamma$ を評価することができる。このような解析は、 $f$ 電子系に対して頻繁に行われ、今のところ常套的な解析となっているが、いくつか問題点もある。前述したように、NMRではトランスファー磁場を感じる別の核を観測しているが、超微細結合を実際に評価するのは困難である。特に、 $z$ に関して、通常、最近接磁性原子数をとるが、実際の値がそうである保証はなく、また、重い電子系では $z$ が温度変化すると考えられる[23, 24]。また、超微細結合の $q$ 依存性や異方性を無視していることも、ときには正当ではない。従って、NMRで求めた $\tau_f$ や $\Gamma$ が必ずしも $f$ スピンのダイナミクスだけを反映していないという弱みがある。

さて、 $\tau_f$ の温度変化が求まれば、それから $f$ 電子のふるまいを議論することができる。ここではまず高温の極限( $T \gg T_K$ )について整理する。通常、 $f$ 電子は $f$ 電子同士であるいは伝導電子と相互作用していると考えられる。すなわち、おおざっぱには $f$ 電子間の(inter-siteの)相互作用の寄与と、伝導電子との(single-siteの) (近藤的な)相互作用の寄与の和であると考えられる。すなわち、

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{\tau_b}, \quad (9)$$

である。NMRの分野では、以下に述べるように、右辺第一項は温度に依存しない $T_1$ を与え、第二項が温度依存の原因であると考えられることが多いが、このような仮定には議論の余地があるかもしれない。

よく知られているように、 $T \gg T_C (T_N)$ で $1/\tau_f$ は温度に依存しない。 $\chi(q, \omega)$ に $q$ 依存性がなく、局在モーメント間の交換相互作用がそのゆらぎの性質を特徴づけていて、温度が交換相互作用 $J/k_B$ よりも十分高い場合は、緩和は交換周波数 $\omega_{\text{ex}}$ で特徴づけられる。すなわち、

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{\hbar\omega_{\text{ex}}}{k_B} = |\theta| \sqrt{\frac{6}{(g-1)^2 J(J+1)z}}, \quad (10)$$

である[9]。ここで、 $z$ は交換相互作用している隣接サイト数である。また、分子場理論を用いて交換相互作用  $J_{\text{ff}}$  を Weiss 温度  $\theta$  に置き換えた。これは、結晶場の寄与などを考えなければ、他の実験から求めた  $\theta$  の値を用い、さらに適当な  $z$  の値を仮定して計算可能である。ただし、 $1/\tau_{\text{f}}$  を求める上で様々な仮定がなされているので、定量的には問題がある。もし、緩和が f-f 相互作用のみで決まっていれば  $T_1$  自体も温度に依存しない。温度に依存しない  $T_1$  は、多くの f 電子系のある温度域で実際に観測される。ただし、 $1/\tau_{\text{f}}$  の大きさおよび  $T_1 = \text{一定}$  則が成り立つ温度域の広さは、サイト間相互作用の大きさと相互作用の範囲に依存する。すなわち、局在モーメントが存在すれば常に  $T_1 = \text{一定}$  則が観測されるわけではなく、 $\theta$  の絶対値が小さい場合や相互作用が長距離の場合は  $T_1 = \text{一定}$  が観測されないこともある。YbInCu<sub>4</sub> では  $T_{\text{c}}$  以上およそ 100 K 以下で  $T_1$  は一定であり (図3)、f-f 相互作用が緩和を決定づけていることがわかる。

一方、互いに相関のない f 電子と伝導電子の間には、伝導電子-核スピンの相互作用と同様に Korringa の関係

$$\frac{1}{\tau_{\text{b}}} = \frac{\pi}{\hbar} J_{\text{cf}}^2 \rho(E_{\text{f}})^2 k_{\text{B}} T, \quad (11)$$

が成立する。ここに  $J_{\text{cf}}$  は c-f 相互作用の交換積分である。すなわち、 $1/\tau_{\text{b}}$  は温度に比例する。もし、緩和が c-f 相互作用のみで決まっていれば、磁化率が Curie(-Weiss) の法則に従っていれば、 $1/T_1 \propto \chi T \tau_{\text{f}}$  は  $T^{-1}$  で変化する。YbAuCu<sub>4</sub> の  $(1/T_1)_{\text{f}}$  (図4 参照) は、細かい点は別として、 $T^{-1}$  に近い温度変化を示し、c-f 相互作用による緩和が顕著であることがわかる[5]。また、YbInCu<sub>4</sub> でも 100 K 以上で  $1/T_1$  の値が温度上昇とともに減少するが、これは、f-f 相互作用とともに c-f 相互作用が存在することを示している。多くの重い電子系物質では、高温部分で同様なふるまいが観測される。

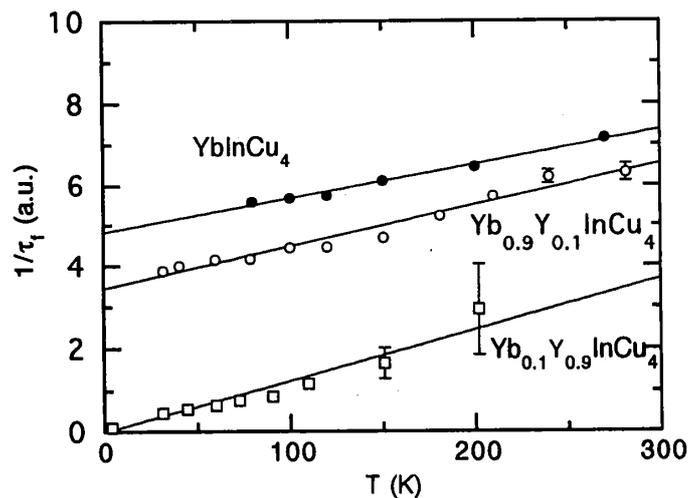


図5 Yb<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>InCu<sub>4</sub> の  $1/\tau_{\text{f}}$  の温度変化 超微細結合定数が実験的に求められていないので、縦軸は任意スケールとした

ナイトシフトの測定から求めた  $A_{\text{H}}$  およびバルク磁化率  $\chi$  のデータを用い、適当な  $z$  を仮定すれば、形

## 講義ノート

式的に  $1/\tau_f$  の温度変化が計算される。式(10)(11)より、一般には、 $T \gg T_K$  で

$$\frac{1}{\tau_f} = \alpha + \beta T \quad (12)$$

の形を取るようになる。このような  $1/\tau_f$  の温度変化は実際に多くの重い電子系物質の  $T \gg T_K$  で観測される。たとえば、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [26]、 $\text{CeB}_6$  [27]、 $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  [14]、 $\text{UCu}_5$  [28]、 $\text{UAl}_2$  [29]、 $\text{CePd}_2\text{Ga}_3$  [30] などである。伝導電子と  $f$  電子の混成が大きい系では、第2項、すなわち、近藤的な on-site の相互作用が大きいのが普通である。例として  $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$  系の  $T > T_K$  の  $1/\tau_f$  の温度変化を図5に示す [31]。実際に式(12)の温度変化が見られる。 $\text{YbInCu}_4$  では式(12)の第1項の寄与が大きく  $f$ - $f$  相互作用が顕著でありさらに相互作用が短距離であると考えられるが、 $\text{Yb}$  が希釈され  $\text{Yb}$  間の結合が切れていくにつれて、 $f$ - $f$  相互作用は急速に小さくなる。しかし、on-site の  $c$ - $f$  相互作用は  $\text{Yb}$  濃度に依存しない。以上のように、この系では組成変化による2つの相互作用の変遷を見ることができる。なお、 $f$ - $f$  相互作用の減少に呼応して価数転移温度  $T_f$  が低下することは興味深い。別の例として  $\text{YbAuCu}_4$  の  $1/\tau_f$  の温度変化を図6に示す [5]。この物質では  $1/T_f$  自体の温度変化からも明らかなように、緩和は  $c$ - $f$  相互作用に支配されていて、 $1/\tau_f$  は顕著な温度変化を示す。式(12)のような単純な直線には乗らず、むしろ低温と高温で異なる傾きの直線に乗るように見える。 $T \sim T_K$  では、以下で述べるように式(12)からずれるが、 $\text{YbAuCu}_4$  の異常はむしろ結晶場と関係があると考えられる。中性子散乱によれば、 $\text{YbAuCu}_4$  は結晶場による  $f$  レベルの分裂が存在し、励起状態が基底状態から数10 Kの所にある [32]。従って数10 Kの温度域を挟んで低温と高温で  $c$ - $f$  相互作用の大きさ、すなわち  $T_K$  ( $J_d \rho(E_f)$  の関数) が変化すると考えられる。その結果、低温側と高温側でそれぞれ別の直線に漸近する。すなわち、 $\text{YbAuCu}_4$  では近藤相互作用と RKKY 相互作用に加えて結晶場の効果が競合している。同様な温度変化は  $\text{CeCu}_2$  でも見られる [33]。以上のように  $\text{YbAuCu}_4$  の  $1/\tau_f$  は主に Korringa メカニズム (式(11)) で説明可能だが、より近藤相互作用が大きい時は以下に述べるように  $\sqrt{T}$  的な温度依存性が観測されることもある。

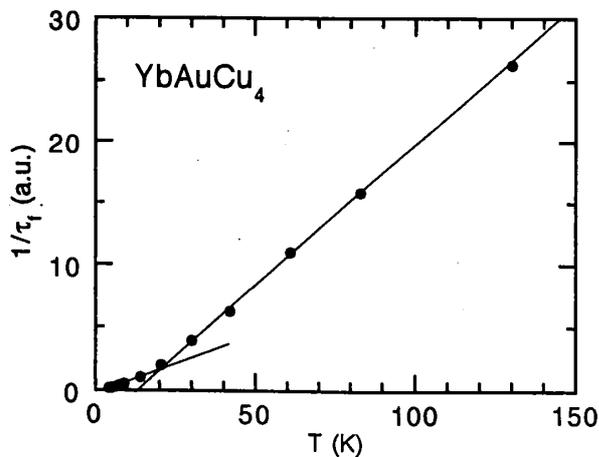


図6  $\text{YbAuCu}_4$  の  $1/\tau_f$  の温度変化

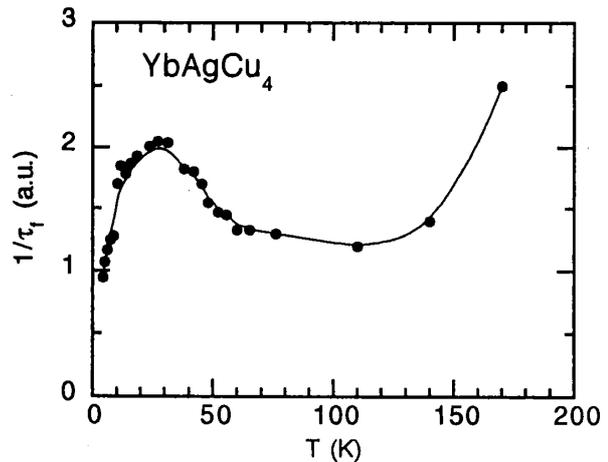


図7  $\text{YbAgCu}_4$  の  $1/\tau_f$  の温度変化

次に、 $T \sim T_K$ での  $1/T_1$  について議論する。 $T \sim T_K$ では、近藤効果および inter-site の相互作用により  $1/\tau_f$  はエンハンスされる。実際、式(12)に従う物質でも、低温で直線からずれてくることが多い。 $T \sim T_K$  に対する議論で決定版と呼べるものはまだないが、一つの流儀として、Pannisord らのグループは、single-impurity モデル (Coqblin-Schrieffer モデル[34]) に基づく Cox らの議論 [35] を  $1/T_1$  の解釈に精力的に応用した [36-39]。ここでは、 $1/\tau_f$  は中性子散乱実験で得られる準弾性スペクトルの半値幅  $\Gamma$  と等しいと考える。Cox らの議論によれば、 $\Gamma$  は低温で一定値をとり、 $T_K$  付近でいったん減少して  $T_K$  で極小をとり、高温では  $\sqrt{T}$  に近い温度依存性を示す。実際、 $T_K$  の比較的低い重い電子系化合物、たとえば、 $\text{CeAl}_2 \cdot \text{CeAl}_3 \cdot \text{UBe}_{13}$  など、で  $1/\tau_f$  の  $\sqrt{T}$  的な温度依存性が指摘されている [23, 24, 39]。また、 $T_K \sim 100$  K 程度の物質 (たとえば  $\text{YbCuAl}$  [40]) では実際に  $1/\tau_f$  の極小が観測されている。ここでは、 $\text{YbAgCu}_4$  の例を示す [4]。図4に示したように、 $\text{YbAgCu}_4$  の  $1/T_1$  の温度変化は  $\text{YbAuCu}_4$  とは全く異なる。図7に  $1/\tau_f$  の温度変化を示す。100 K 付近に  $1/\tau_f$  の極小が観測され、これは他の様々な実験結果から見積もられた  $T_K$  とよく一致する。低温では理論の予言である  $1/\tau_f = \text{一定}$  と合わない。中性子散乱から指摘されているように低温ではエネルギースペクトルが、準弾性ローレンツ型ではなくなり、むしろ非弾性となる。また、 $q$  依存性も強くなる。従って、準弾性ローレンツスペクトルを仮定し、 $q$  依存性を無視すること自体に問題があり、このような解析が意味をなさなくなっている、と考える方が自然である。このことは、低温では inter-site の相互作用がコヒーレント近藤状態の形成と深く関わっていることと無関係ではない。なにはともあれ、低温と高温部分のスピンドYNAMIXを統一的に解釈するモデルが必要とされている。なお、 $\sqrt{T}$  温度依存性に関しては、実際には結晶場の影響が重要な意味を持っていると考えられる。 $\text{CeAl}_2$  などに対しては、Maekawa らによる結晶場による影響を取り込んだ理論があり、実験をよく再現している [41]。以上、 $\text{YbTCu}_4$  系のスピンドYNAMIXを見てきたが、同じ結晶構造であるにもかかわらず、それぞれにふるまいが異なり興味深い。これは、Yb と T 元素の相互作用が重要であることを暗示している。

### 3 近藤絶縁体の $T_1$

強い電子相関の帰結としての混成ギャップ、すなわち近藤絶縁体の起源が議論を呼んでいる。NMR はギャップの構造に関して有益な情報を与える。一般のバンド構造に対して  $1/T_1$  は、式(1)に対応する式として、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{h} A^2 \int_0^{\infty} \rho_i^2(E) f(E) (1 - f(E)) dE \quad (13)$$

で表される。エネルギーギャップが存在する場合は、熱励起の減少とともに  $1/T_1$  は低温に向かって急速に減少するが、その温度依存性から  $\rho_i(E)$  の性質を議論することができる。等方的なギャップでは指数関数型の減少を示すが、エネルギーギャップ内に励起が存在するときはベキ依存性を示す。 $\text{CeNiSn}$  に対しては  $T^3$  的な温度依存性が広い範囲で観測され、それに基づいてV字型のギャップが提唱された [42, 43]。同様な結果は  $\text{CeRhSb}$  に対しても観測された [43]。図8に K. Nakamura らによる  $\text{CeNiSn}$  の結果を示す [43]。最近の実験では 0.4 K 以下で  $T_1 T = \text{一定}$  が観測され、ギャップ内に残留状態密度があるとされている。 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3 \cdot \text{SmB}_6 \cdot \text{YbB}_{12}$  では指数関数的な減少が観測されている [44-46]。図9に Reyes らによる

## 講義ノート

$Ce_3Bi_4Pt_3$ の結果を示す[44]。図では $1/T_1T$ の値がノーマルスケールでプロットされている。図中の矩形バンドが仮定され結果が再現されている。ただし、Reyesらはfサイトの平均電子占有率が温度とともに上昇し、その結果ギャップが温度変化すると仮定した方がよりよいフィットが得られると議論している。低温で $T_1T$  = 一定的な温度依存性が観測されているが、その原因はよくわかっていない。不純物の緩和である可能性も高い。

表2にNMRの測定が行われた主な近藤絶縁体のギャップパラメータをまとめておく。現在のところ、もっぱらギャップ $\Delta$ が小さいものに対して測定が行われている。なぜならギャップの全体像を得るには $\Delta$ より充分高い温度まで測定しなければならないが、NMR信号の観測には限界があるからである。また、NMRから求めたギャップの大きさは他の実験（特に伝導物性）から求めたそれと必ずしも一致せず、傾向として多少大きくなるようである。

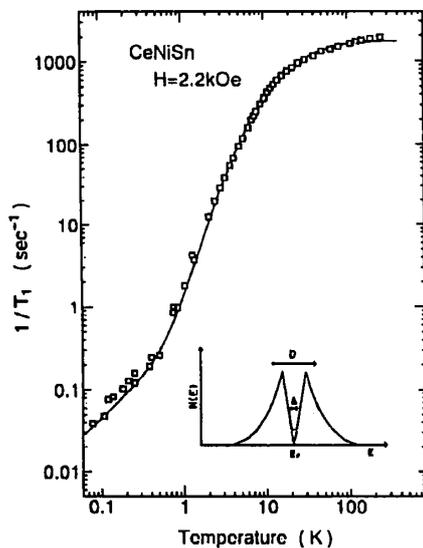


図8  $CeNiSn$ の $1/T_1$ とエネルギーギャップのモデル( $D = 140$  K,  $\Delta = 14$  K) [43]

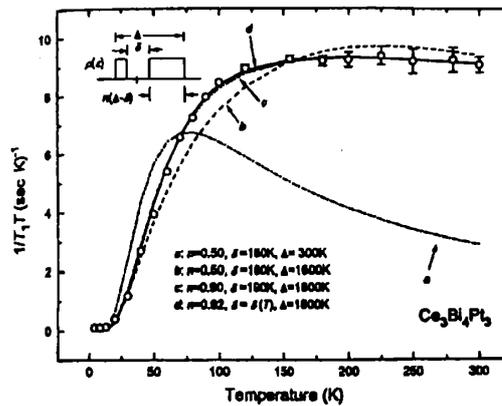


図9  $Ce_3Bi_4Pt_3$ の $1/T_1T$ とエネルギーギャップのモデル [44]

表2 近藤絶縁体のギャップパラメータ

	transport		NMR	
	$\Delta$ (K)	$\Delta$ (K)	D (K)	ref.
$CeNiSn$	3	14	140	[42]
$CeRhSb$	7	28	210	[43]
$Ce_3Bi_4Pt_3$	42	190	1600	[44]
$SmB_6$	27	50	500	[45]
$YbB_{12}$	62	140	450	[46]

transportの $\Delta$ は文献47より引用

#### 4 超伝導状態の $T_1$ とナイトシフト

超伝導研究においてNMRは重要な役割を演じてきた。超伝導研究におけるNMRの役割は、クーパー

ペアと超伝導ギャップの性質を決定することである。

クーパーペアの対称性（パリティ）を決めるには  $T_c$  以下のスピン磁化率を直接測定することが重要である。通常の磁化率測定法では、超伝導電子による大きな反磁性成分のためスピン成分を抽出することは不可能である。そのため局所的な磁化率の測定が必要になる。NMR は中性子回折や  $\mu$ SR と並んで局所磁化率を測定できる手段である。ナイトシフトはスピン磁化率に比例するので、ナイトシフトの温度依存性から超伝導状態のスピン磁化率の温度依存性を知ることができる。おおざっぱには、シフトが変化すれば偶のパリティ（一重項、異方性 s 波か d 波）、シフトが変化しなければ奇のパリティ（三重項、p 波）である。しかし、偶でも不純物散乱が強い場合はシフトが変化しない。また軌道部分に相当する磁化率は温度変化しないと考えられるので、軌道磁化率が大きくその分離が難しいときは実験的な曖昧さが残る。物質によっては実験手段による違いも報告されている。

一方、 $T_1$  は超伝導ギャップの性質に関する情報を与える。重い電子系超伝導体の超伝導状態の  $1/T_1$  は、すべての物質に対して  $T^3$  のべき乗則が観測される。べき乗則は異方的超伝導の証拠とされている。図 10 に  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  と  $\text{UBe}_{13}$  の例を示す。BCS 超伝導状態の  $1/T_1$  は式 (1) に対応する式として、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{\hbar} A^2 \int_{\Delta}^{\infty} \int_{\Delta}^{\infty} \left(1 + \frac{\Delta^2}{EE'}\right) \rho_s(E) \rho_s(E') f(E) (1 - f(E')) \delta(E - E') dE dE' \quad (14)$$

から出発する [49]。ここに、 $\Delta$  は超伝導ギャップパラメータであり、 $1 + \Delta^2/EE'$  はコヒーレンス因子と呼ばれる。 $\rho_s(E)$  の具体的な形が定まれば、 $1/T_1$  が計算できる。よく知られているように等方的なギャップ（s 波）に対しては、 $T_c$  直下でピークをとり（エンハンスメント）、低温では指数関数的に減少する。非 BCS 機構の異方的超伝導にたいして同様な計算を行うと  $1/T_1$  はべき依存性となる。p 波の場合、ギャップがフェルミ面上で極で消失する場合は  $T^5$  で減少し、ラインで消失するときは  $T^3$  で減少する。d 波の場合は  $T^3$  で減少する。

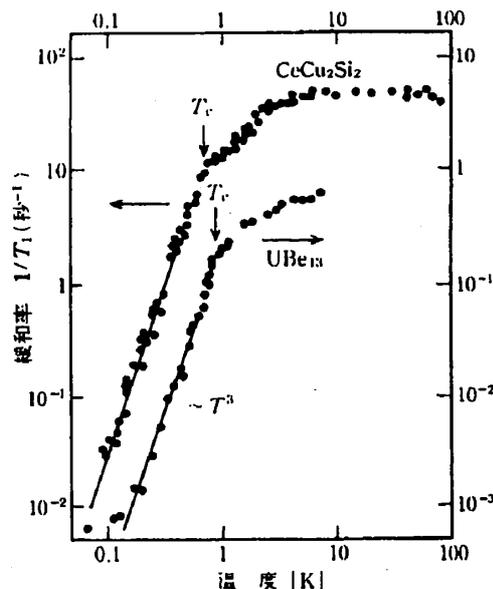


図 10  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  と  $\text{UBe}_{13}$  の  $1/T_1$  (文献 48 より引用)

## 講義ノート

重い電子系超伝導体に関しては、NMR から得られるナイトシフト（スピン磁化率）と  $1/T_1$  の温度変化だけを考慮すると、現在のところ、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  および  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  で d 波、それ以外で p 波（ABM 状態）が有力である。しかし、必ずしも、他の実験結果と整合しているわけではなく、今後の進歩が待たれる。

## 5 磁気秩序の問題

典型的な重い電子系化合物において、基底状態は何か、超伝導と反強磁性は共存するか、といったことは本質的な問題である。（重い電子系の中には磁気秩序状態で電子が重くなる物質（ $\text{U}_2\text{Zn}_{17}$ 、 $\text{UCu}_5$  等）も存在するが、とりあえず、ここでは考えない。） 中性子散乱実験の積み重ねによって、重い電子が反強磁性相関を持つことは、疑いのない事実となっているが、低温で静的な磁気秩序が発生するか否かは微妙な問題である。最近では、多くの物質で磁気モーメントの著しく小さい磁気秩序が存在するという考えが定着しつつあるが、実験的にはそれほど明らかではないという印象を持っている。

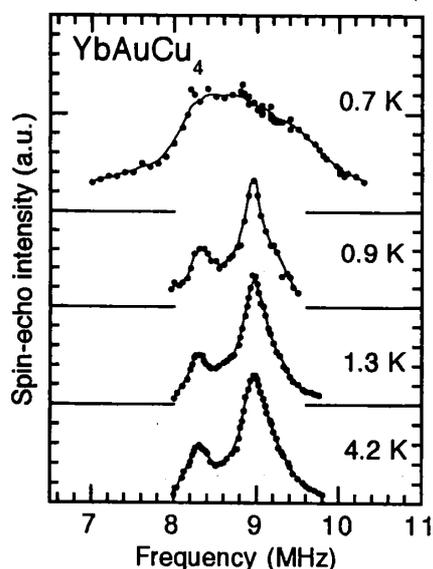


図 11  $\text{YbAuCu}_4$  の  $^{63,65}\text{Cu}$ -NQR スペクトル

NMR の場合、内部磁場が発生すれば、それがたとえわずかであっても、スペクトルの幅の広がりやシフト、あるいは緩和時間の異常として観測されるはずである。磁気構造が比較的単純であり、観測しているサイトが磁氣的に分裂しなければ、NMR 信号のシフトとして観測される。f 電子系金属の超微細結合定数は数  $\text{kOe}/\mu_B$  から数  $10 \text{ kOe}/\mu_B$  のオーダーなので、たとえモーメントの大きさが  $0.01 \mu_B$  であっても観測にかかるはずである。（ただし、対称性により内部磁場がキャンセルする場合は、内部磁場が観測されなくても良い）。長周期構造の場合には、普通、内部磁場が分布するのでスペクトルの幅として観測される。NMR は、元来、ローカルな環境を測定する手段であるから、内部磁場に対しては中性子回折よりも敏感であると考えられる。実際、中性子回折では磁気秩序は検出されていないが、NMR や  $\mu\text{SR}$  では静的な内部磁場を検出している場合がある。たとえば、 $\text{CeAl}_3$  がそうである [50, 51]。また、似たようなケースとして、先に述べた  $\text{YbAuCu}_4$  がある。図 11 に  $\text{YbAuCu}_4$  の NQR スペクトルを示す [5]。0.7 K

ではスペクトルは広がり、内部磁場分布が発生していることがわかる。この結果は、磁気構造が内部磁場分布をつくるもの、たとえば SDW のようなもの、であることを示唆している。この系では、比熱や電気抵抗の測定からも反強磁性秩序が存在すると考えられているが、現在のところ、中性子回折では磁気秩序を検出することができていない [52]。

ところが、超伝導体では逆のことが生じている。たとえば、中性子回折で磁気オーダーが観測されたとされる  $UPt_3$  では、NMR でははっきりした内部磁場が観測されず、磁気秩序があるという積極的な証拠はない [53]。また、 $CeCu_2Si_2$  では  $0.8 \sim 0.7$  K 以下で信号強度が急激に減少するが、内部磁場は観測されず、解釈は曖昧である [54]。すでに、様々な実験が積み重ねられているものの、議論はまだ収束していない。これは、観測時間の問題で、ここでいう磁気秩序が完全に静的なものではないことを意味しているのかもしれない。表 4 に重い電子系超伝導体について現在までに得られているデータをまとめておく。○はその実験手段で磁気秩序を観測したことを意味し、×は観測できていないことを意味する。NMR の欄の  $CeCu_2Si_2$  と  $URu_2Si_2$  を ? としたが、 $CeCu_2Si_2$  は古典的な意味での静的な磁気秩序が観測されていないという意味であり、また  $URu_2Si_2$  では観測している Si サイトで内部磁場がキャンセルしている可能性があり NMR からは決定的なことが言えないという意味であり、磁気秩序の存在を否定するものではない。 $UPd_2Al_3$ 、 $UNi_2Al_3$  については NMR でも静的な内部磁場が観測されており [19]、安定な磁気秩序があるようである。各実験の矛盾が解消するには、実験技術の進歩や質の向上が必要と思われる。

表 3 重い電子系超伝導体の磁気秩序

	$T_c$ (K)	$T_N$ (K)	$\mu_B$	Neutron	NMR	$\mu$ SR
$CeCu_2Si_2$	0.7	0.8		×	?	○
$UBe_{13}$	0.9	8.8		×	×	×
$UPt_3$	0.5	5	0.03	○	×	○
$URu_2Si_2$	1.3	17.5	0.04	○	?	○
$UPd_2Al_3$	2	14	0.85	○	○	○
$UNi_2Al_3$	1	5	0.12	○	○	○

## 6 おわりに

重い電子系の研究で NMR が果たした役割のいくつかを整理した。今後も NMR が重要な役割を担うであろうことは疑いない。しかしながら、重い電子系の NMR では、ごく一部の研究を除いて、ほとんど定性的な議論に留まっている。それは、前述したように、肝心な磁性核が観測できないということに起因している。本質に迫るためには、より定量的な議論が必要なのは明らかであり、U 核の観測を試みるといった challenging な方向もあるが、個人的には超微細結合や緩和時間の異方性を考慮するなど、実験の精密化が必要ではないかと考えている。

本文を書くにあたり、「遍歴電子系の磁性と超伝導」(裳華房)中の朝山先生記述の章を参考にしました。最後に、数々の御教示を頂いた朝山邦輔、北岡良雄、志賀正幸の各先生、および共同研究者の方々に感謝するとともに、このまたとない機会を与えて下さった大貫惇睦、上田和夫両先生に感謝します。

## 参考文献

- [1] A. Abragam, The principles of Nuclear Magnetism (Oxford, London, 1961).
- [2] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, 3rd edition (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [3] H. Nakamura et al., J. Phys. Soc. Japan 59 (1990) 28, K. Nakajima et al., J. Magn. Magn. Mater. 90&91 (1990) 581.
- [4] H. Nakamura et al., Physica B 171 (1990) 238.
- [5] H. Nakamura et al., unpublished.
- [6] H. Nakamura et al., J. Phys.: Condens Matter 6 (1994) 9201.
- [7] K. Takegahara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Japan. 59 (1990) 3299.
- [8] A. Uenishi et al., submitted to Solid State Commun.
- [9] T. Moriya, Prog. Theor. Phys. 19 (1956) 23, 641.
- [10] T. Moriya, J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 516.
- [11] H. Shiba, Prog. Theor. Phys. 54 (1975) 967.
- [12] Y. Kuramoto and H. Kojima, Z. Phys. B 57 (1984) 95.
- [13] Y. Kitaoka et al., J. Phys. Soc. Japan 54 (1985) 3686.
- [14] Y. Kitaoka et al., J. Phys. Soc. Japan 54 (1985) 3236.
- [15] D. E. MacLaughlin et al., Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1833.
- [16] Y. Kitaoka et al., J. Phys. Soc. Japan 55 (1986) 723.
- [17] Y. Kohori et al., J. Phys. Soc. Japan, 57 (1988) 395.
- [18] T. Kohara et al., Solid State Commun. 59 (1986) 603.
- [19] M. Kyogaku et al., J. Phys. Soc. Japan 61 (1992) 2660, 62 (1993) 4016.
- [20] Y. Kitaoka et al., Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions, eds. L. C. Gupta and S. K. Malik (Plenum 1987) p. 297.
- [21] I. Felner and I. Nowik, Phys. Rev. B33 (1986) 617.
- [22] T. Shimizu et al., J. Magn. Magn. Mater. 52 (1985) 187.
- [23] D. E. MacLaughlin et al., Phys. Rev. B 23 (1981) 1039.
- [24] M. J. Lysak and D. E. MacLaughlin, Phys. Rrv. B 31 (1985) 6963.
- [25] C. Rossel et al., Phys. Rev. B 35 (1987) 1914.
- [26] J. Aarts et al., Physica B 121 (1983) 162.
- [27] M. Takigawa et al., J. Magn. Magn. Mater. 31-34 (1983) 391.
- [28] S. Takagi et al., H. Phys. Soc. Japan 58 (1989) 4610.
- [29] S. Takagi et al., J. Phys. Soc. Japan 60 (1991) 1097.
- [30] M. Forsthuber et al., Proc. Int. Conf. EMMA95.
- [31] H. Nakamura and M. Shiga, Physica B 206&207 (1995) 364.
- [32] A. Severing et al., Phys. Rev. B 41 (1990) 1739.
- [33] H. Nakamura et al., Proc. Int. Conf. SCES95.
- [34] B. Coqblin and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 185 (1969) 847.
- [35] D. L. Cox et al., J. Appl. Phys. 57 (1985) 3166.

- [36] M. Benakki et al., J. Phys. Soc. Japan 56 (1987) 3309.
- [37] A. Qachaou et al., J. Magn. Magn. Mater. 63&64 (1987) 635.
- [38] P. Panissod et al., J. Phys. (Paris) C8, Suppl. 12 (1988) 685.
- [39] M. Benakki et al., J. Magn. Magn. Mater. 73 (1988) 141.
- [40] D. E. MacLaughlin, et al., J. Appl. Phys. 50 (1979) 2094.
- [41] S. Maekawa et al., J. Appl. Phys. 57 (1985) 3169, J. Phys. Soc. Japan 54 (1985) 1955, J. Magn. Magn. Mater. 52 (1985) 149.
- [42] M. Kyogaku et al., 59 (1990) 1728.
- [43] K. Nakamura et al., J. Phys. Soc. Japan 63 (1994) 433.
- [44] A. P. Reyes et al., Phys. Rev. B 49 (1994) 16321.
- [45] M. Takigawa et al., J. Phys. Soc. Japan, 50 (1981) 2525.
- [46] M. Kasaya et al., J. Magn. Magn. Mater. 47&48 (1985) 429
- [47] G. Aeppli and Z. Fisk, Comments Cond. Mat. Phys. 16 (1992) 155.
- [48] 北岡良雄、朝山邦輔、日本物理学会誌 42 (1987) 753.
- [49] L. C. Hebel and C. P. Slichter, Phys. Rev. 113 (1959) 1504.
- [50] H. Nakamura et al., J. Phys. Soc. Japan 57 (1988) 2644.
- [51] S. Barth et al., Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2991.
- [52] N. Metoki et al., unpublished
- [53] Y. Kohori et al., J. Magn. Magn. Mater. 90&91 (1990) 510.
- [54] H. Nakamura et al., J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 473.