

博士論文

重い電子系イットテルビウム化合物 YbAlB_4
における核磁気共鳴

高野 俊

目次

第1章 序論	1
1.1 重い電子系	1
1.2 常圧下における β -YbAlB ₄ の物性測定	2
1.2.1 結晶構造	2
1.2.2 電気抵抗率	3
1.2.3 磁化率と電子比熱定数	3
1.2.4 価数揺動性	5
1.3 圧力下における β -YbAlB ₄ の物性測定	6
1.3.1 母物質に対する圧力印加時の電気抵抗率測定	6
1.3.2 Feドーパ系に対する電気抵抗率測定と磁化率測定	8
1.3.3 圧力印加時のX線散乱による構造解析	10
1.4 研究の目的	12
第2章 NMRの原理	13
2.1 核磁気共鳴	13
2.2 超微細相互作用	14
2.2.1 磁氣的相互作用	14
2.2.2 電氣的相互作用	17
2.3 核磁気緩和率	19
第3章 実験手法	22
3.1 測定試料	22
3.2 測定装置	23
3.2.1 NMR装置	23
3.2.2 ³ He- ⁴ He希釈冷凍機	24
3.2.3 圧力セル	26
第4章 実験結果	27
4.1 常圧下における ¹¹ B, ²⁷ Al核NMR測定	27
4.1.1 NMRスペクトル	27
4.1.2 ナイトシフトの温度変化	31
4.1.3 核磁気緩和率の温度変化	32
4.2 圧力下における ¹¹ B, ²⁷ Al核NMR測定	34
4.2.1 圧力校正	34
4.2.2 常圧のスペクトルとの比較	34

第5章 解析と考察	40
5.1 常圧下における揺らぎの解析.....	40
5.1.1 核磁気緩和率と磁気揺らぎの関係.....	40
5.1.2 ^{11}B と ^{27}Al の超微細構造因子.....	41
5.1.3 B2, Alサイトで観た磁気揺らぎ.....	49
5.2 圧力下における磁気構造解析.....	52
5.2.1 超微細磁場の解析.....	52
5.2.2 磁気秩序相における磁気構造の考察.....	53
5.2.3 磁気秩序相における磁気構造因子の考察.....	59
第6章 まとめ	61
参考文献	63
謝辞	64

第1章 序論

1.1 重い電子系

重い電子系化合物とは、電子間の強い相互作用によってキャリアが自由電子の100倍から1000倍の有効質量を持つ物質のことであり、ランタノイドやアクチノイドなど f 電子を持つ元素を含む金属間化合物で多くみられる。重い電子の本質は近藤効果であり、高温領域で局在していた f 電子は伝導電子と混成 (c - f 混成) してスピン一重項を形成し遍歴性を獲得することで電気抵抗率、磁化率、比熱がそれぞれ $\rho \sim T^2, \chi \sim \text{constant}, C_M \sim T$ に従うフェルミ液体となる。一方、局在電子間には伝導電子を介した RKKY 相互作用が働くことで磁気秩序が誘起される。近藤効果と RKKY 相互作用のエネルギースケールが拮抗することで低エネルギーのスピン揺らぎが発達し磁気量子臨界点を形成する[1]。これは、図 1.1 に示すような混成のエネルギースケール J_{cf} と温度を軸とする相図 (Doniach の相図) を用いて、体系的な説明が成されてきた。圧力や磁場の印加、元素置換といった環境パラメータの調整によって、幅広い物質で量子臨界点の探索が行われ、量子臨界点近傍では非フェルミ液体現象や重い電子超伝導などの多彩な物性が発見されてきた[2,3,4]。

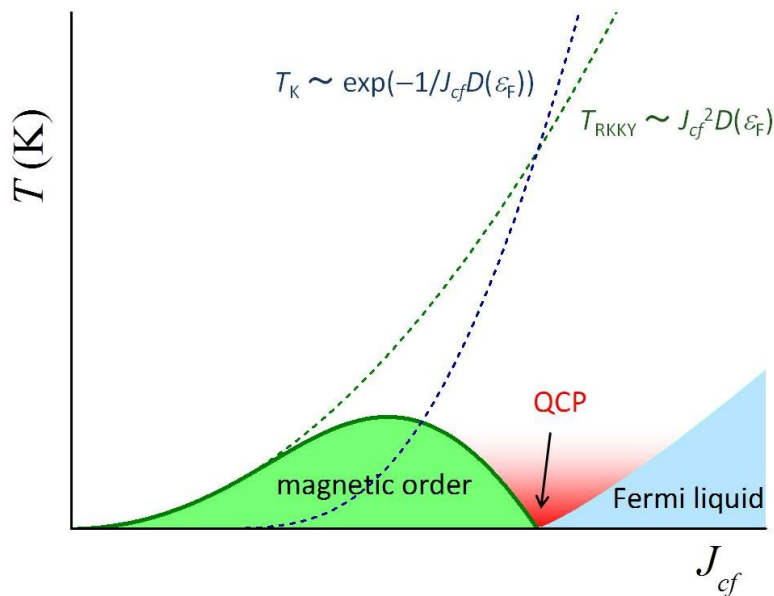


図 1.1 Doniach の相図[1]。

そのような状況のなか、最近価数遷移物質 β -YbAlB₄ において量子臨界現象が報告され、注目を集めた。価数遷移系は一般にいわれる重い電子系に比べて電子相関が弱く、磁気量子臨界点から離れているが、 β -YbAlB₄ は常圧、ゼロ磁場下で量子臨界点に達するという特徴を持つ。この特異な性質の起源をめぐり、理論、実験の両側面から様々な研究が進められている。本研究では、この β -YbAlB₄ を対象とし局所磁性の観点から本物質の物性解明を目指した。

1.2 常圧下における $\beta\text{-YbAlB}_4$ の物性測定

1.2.1 結晶構造

$\beta\text{-YbAlB}_4$ の結晶構造を図 1.2 に示す[5]。Yb-Al 層と B 層が c 軸方向に交互に積み重なった層状構造をもつ。また、B は五角形と七角形のリングを組み合わせた構造をしており、 c 軸方向から見ると五角形の中心に Al、七角形の中心に Yb が存在する。 $\beta\text{-YbAlB}_4$ の空間対称性は $Cmmm$ (No. 65) であり、B 原子には結晶学的に非等価な 3 種類のサイト (B1~B3) が存在する。表 1.1 には本研究で NMR 測定を行った Al と B1~B3 核の Wyckoff 位置とサイト対称性をまとめた。

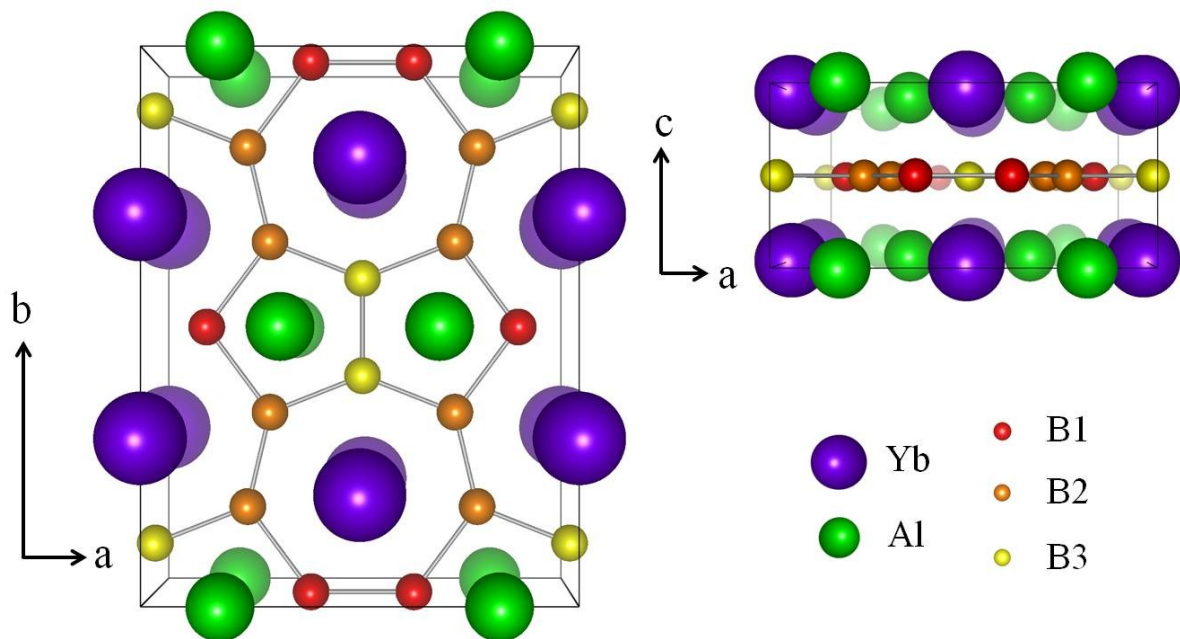


図 1.2 $\beta\text{-YbAlB}_4$ の結晶構造[5]。紫が Yb、緑が Al、赤、橙、黄がそれぞれ B1~B3 を表す。実線は単位格子を表す。

表 1.1 $\beta\text{-YbAlB}_4$ の B1~B3、Al サイトの Wyckoff 位置とサイト対称性。

サイト	B1	B2	B3	Al
Wyckoff 位置	$4h$	$8q$	$4j$	$4g$
サイト対称性	$2mm$	$..m$	$m2m$	$2mm$

1.2.2 電気抵抗率

図 1.3 に $\beta\text{-YbAlB}_4$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $\beta\text{-YbAlB}_4$ は、Yb 系重い電子系として初めて超伝導転移を示した物質であり、残留抵抗率 (Residual Resistivity Rate, RRR) が 200 を超える純良な試料において、最も高い超伝導転移温度 $T_c = 80$ mK を持つ[6]。また、図 1.3 の内挿図に示す通り、4 K 以下の低温で抵抗率 ρ は $\rho \sim T$ 、さらに低温の 1 K 以下で $\rho \sim T^{1.5}$ となっており、フェルミ液体的な振舞い $\rho \sim T^2$ から外れた非フェルミ液体的現象が観測されている。

また、図 1.3 中に示された ρ_m (黒丸) は $\beta\text{-YbAlB}_4$ の電気抵抗率から、 f 電子を持たない参照物質 $\beta\text{-LuAlB}_4$ の電気抵抗率を差し引いた値であり、Yb の $4f$ 電子による寄与を表す。 ρ_m は 250 K 近傍で非常にブロードなコヒーレンスピークを持ち、高い近藤温度が示唆される。

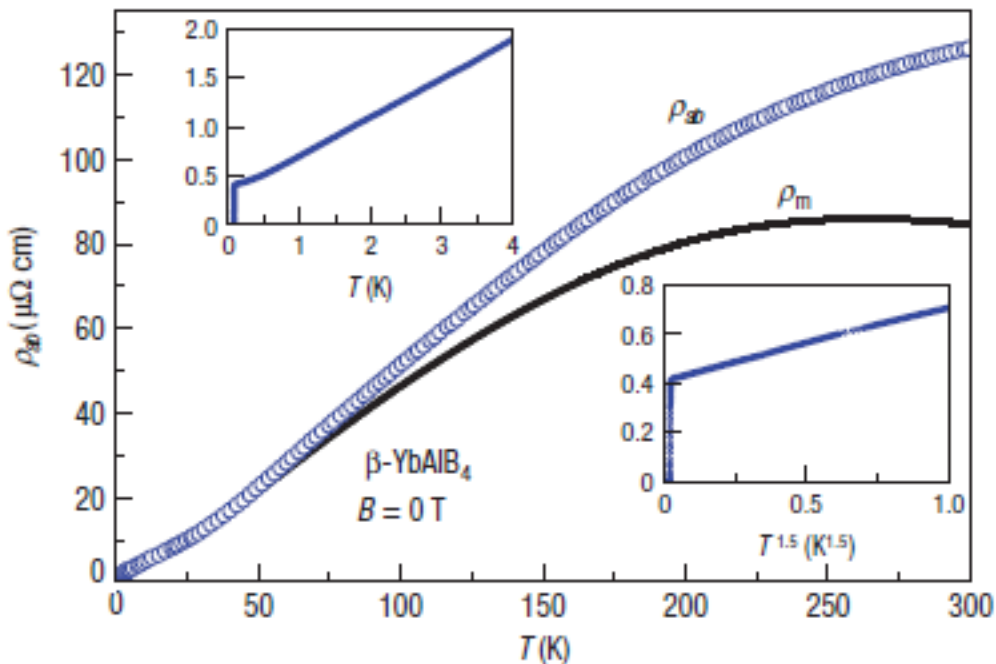


図 1.3 ゼロ磁場で測定した $\beta\text{-YbAlB}_4$ の電気抵抗率の温度依存性 (青)。 f 電子を持たない参照物質である $\beta\text{-LuAlB}_4$ の電気抵抗率を差し引いた電気抵抗率の磁気的成分は黒いプロットで示される。内挿図は 4 K 以下の低温領域を拡大した図と、1 K 以下で電気抵抗率を $T^{1.5}$ に対してプロットした図[6]。

1.2.3 磁化率と電子比熱係数

c 軸に磁場を印加して測定した $\beta\text{-YbAlB}_4$ の磁化率および電子比熱定数の温度依存性を図 1.4 (a), (b) に示す。2 T 以上の高い磁場を印加すると磁化率 χ も電子比熱係数 C_m/T も 8 K 以下の低温で一定値をとるフェルミ液体的な振舞いを示す。一方、印加する磁場を低下させると磁化率、比熱係数はともにゼロ磁場に向かって増大する。さらに $B = 6.2$ mT の磁化率と $B = 0$ T の比熱係数は 0 K に向かって増大する量子臨界的な振舞いが観測されることから、ゼロ磁場常圧下で量子臨界点近傍に存在する物質であることが示唆される[7]。

磁場を c 軸と ab 面方面に 0.1 T 印加して測定した β -YbAlB₄ の磁化率の温度依存性を図 1.5 に示す。 $B \parallel c$ では、300 K から 2 K に向かった温度の低下に伴って磁化率は大きく増大するのに対し、 $B \parallel ab$ では同じ温度領域で値が小さく、ほとんど温度変化を示さない。これは、 β -YbAlB₄ が c 軸を磁化容易軸とする強いイジング異方性を持っているためであると考えられる[6]。

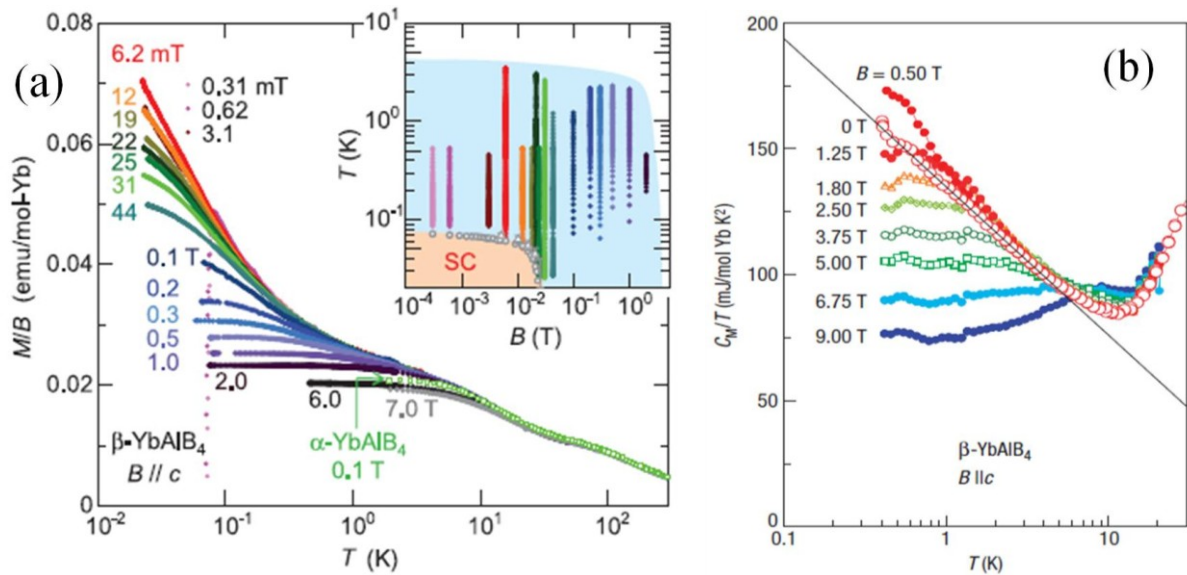


図 1.4 c 軸に対する印加磁場を変化させたときの (a) 磁化率と (b) 電子比熱係数の温度依存性[7]。

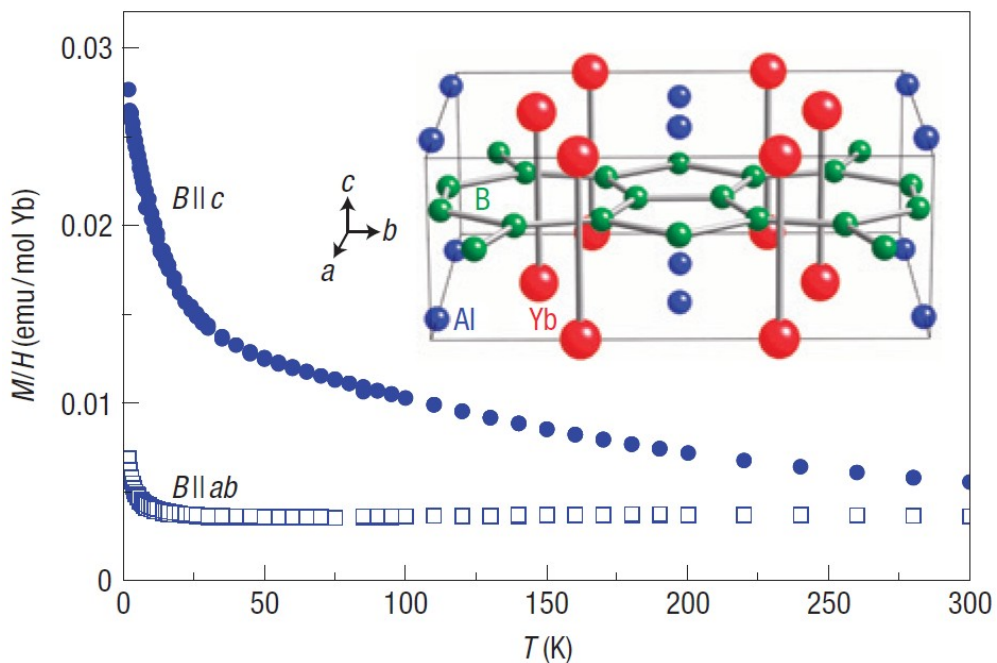


図 1.5 α -YbAlB₄ および β -YbAlB₄ に対して $B \parallel c$ または $B \parallel ab$ に磁場を 0.1 T 印加して測定した磁化率の温度依存性[6]。

1.2.4 価数揺動性

図 1.6 に 20 K で測定した β -YbAlB₄ の硬 X 線光電子分光測定のスเปクトルを示す。Yb³⁺ 由来のスเปクトル (紫) と Yb²⁺ 由来のスเปクトル (赤) の強度比から Yb イオンの平均価数は+2.75 と見積もられ、価数揺動物質であることが分かった[8]。これまで量子臨界現象の研究対象となってきた物質はすべて磁性イオンである Ce や Yb の価数が整数値に近い値をとっており、一般に基底状態がフェルミ液体相である価数揺動物質において量子臨界性が観測されるのは珍しく、価数の揺らぎと量子臨界性の関係が注目されている[9,10]。

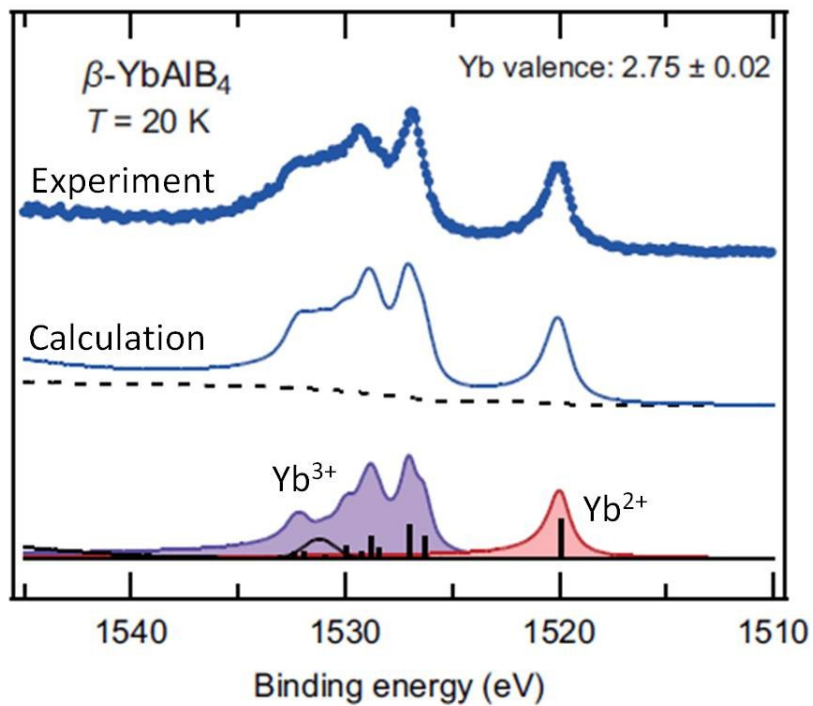


図 1.6 ゼロ磁場、20 K で測定した β -YbAlB₄ の硬 X 線光電子分光のスぺクトル[8]。

1.3 圧力下における β -YbAlB₄ の物性測定

1.3.1 母物質に対する圧力印加時の電気抵抗率測定

本物質に対する圧力効果や元素置換効果を知ることで、ゼロ磁場常圧下における異常な金属状態（非フェルミ液体状態）に関する知見を得ることができる。Daphne 7373 を媒体として印加を圧力すると、 β -YbAlB₄ は、図 1.7 (a) に示すような電気抵抗率の温度依存性を示す。圧力 $P = 2.4$ GPa と 2.8 GPa における電気抵抗率を比較した内挿図からも分かる通り、臨界圧力 $P_c = 2.4$ GPa 以上で電気抵抗率 ρ の温度依存性に折れ曲がりが生じる。これは磁気転移に伴って伝導電子の散乱が弱くなり抵抗率が下がったためであると考えられており、転移温度 T_N は電気抵抗率を温度で微分した $d\rho/dT$ の温度依存性（図 1.7 (b)）が低温に向かって増大し始める温度として見積もる。図 1.7 (b) に示された矢印の位置からも分かる通り、 T_N は圧力の増加に伴い上昇する。

また、圧力媒体を Fluorinert に変更して印加する圧力を変化させたときの電気抵抗率および電気抵抗率の温度微分の温度依存性を図 1.8 (a), (b) に示す。Daphne7373 の場合と同様に電気抵抗率に異常が観測され、 T_N は圧力の増加とともに上昇した。しかし Daphne7373 の場合と異なり、臨界圧力は $P_c = 2.0$ GPa に低下し、同じ圧力における T_N も Daphne 7373 に比べて増大した（図 1.9）。この圧力媒体依存性は、圧力の静水圧性の違いによってもたらされると考えられている[12]。

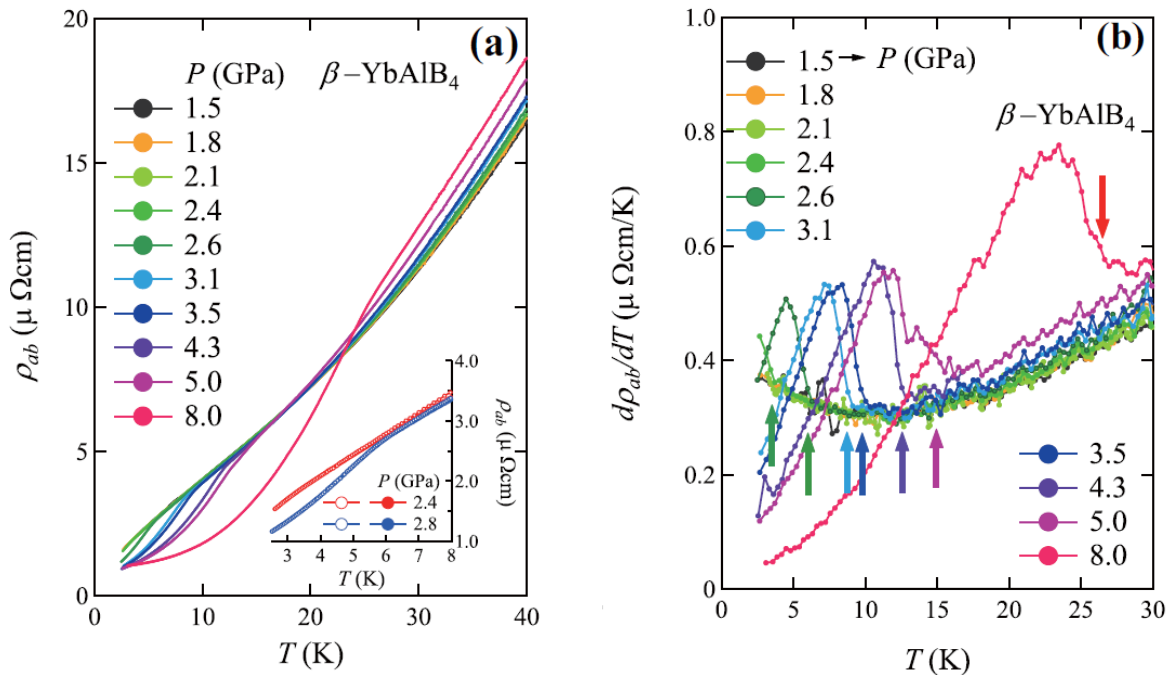


図 1.7 圧力媒体として Daphne 7373 を用い、 β -YbAlB₄ に圧力を印加して測定した電気抵抗率の (a) 温度依存性と (b) 温度微分の温度依存性[12]。

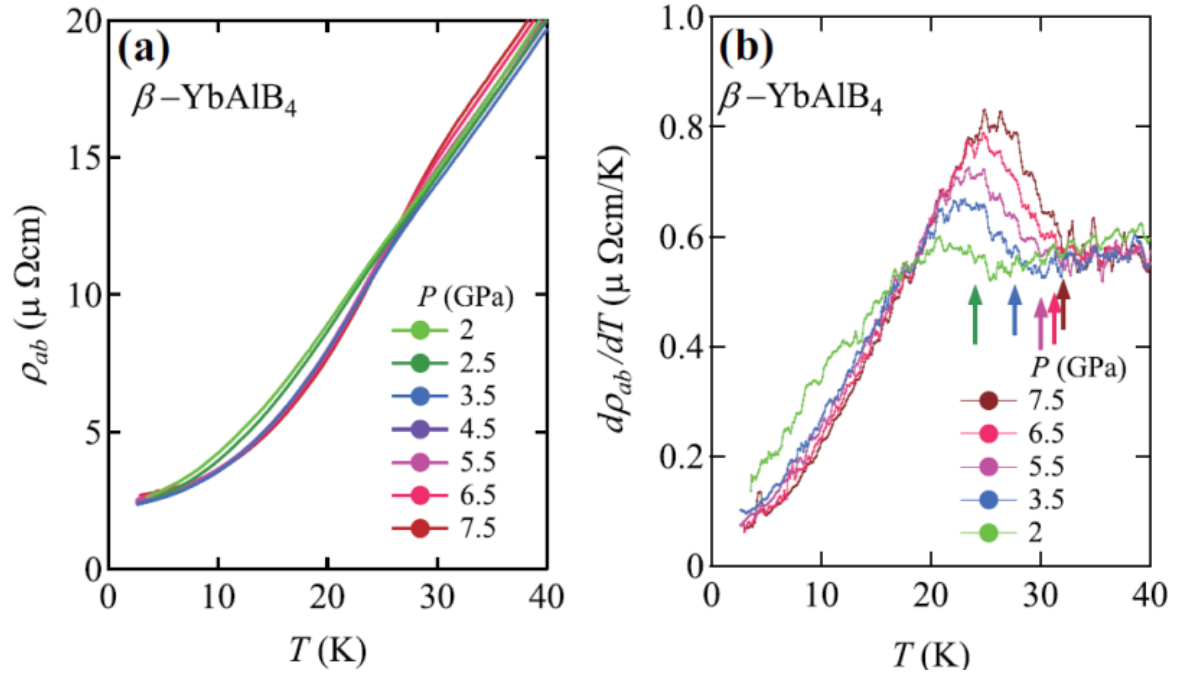


図 1.8 圧力媒体として Fluorinert を使い、 β -YbAlB₄ に圧力を印加して測定した電気抵抗率の (a) 温度依存性と (b) 温度微分の温度依存性[12]。

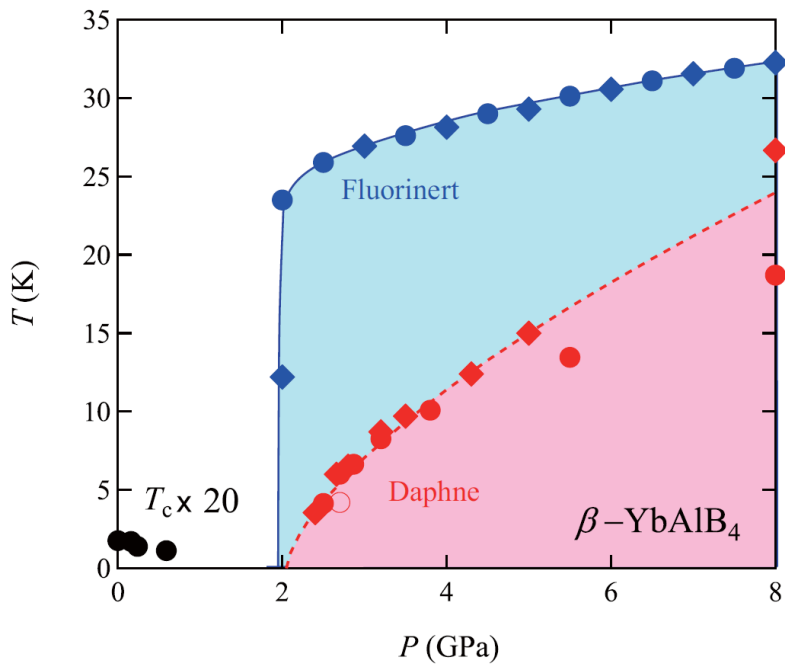


図 1.9 電気抵抗率の温度微分から見積もった磁気転移温度の圧力依存性の圧力媒体による違い[12]。

1.3.2 Fe ドープ系に対する電気抵抗率測定と磁化率測定

図1.10 に β -YbAlB₄のAlサイトにFeを6%ドープした試料における磁化率および比熱の温度依存性を示す。ZCとZFCがヒステリシスを形成することから、転移温度 $T_N=9$ K以下で反強磁性相が誘起されていることが分かる。また、図1.11(a),(b)はそれぞれFeを2%または6%ドープした物質における電気抵抗率の温度依存性を、常圧から5.5 GPaまで測定したものを示しているが、6%ドープ系における常圧の測定結果に注目すると、磁化率測定から観測された反強磁性転移温度($T_N=9$ K)と電気抵抗率の温度微分が低温に向かって増大し始める温度が一致していることが分かる。また、図1.7、1.11(a),(b)を比較するとFeドープ量を0%,2%,6%と増やしていくと、電気抵抗率の折れ曲がり観測され始める臨界圧力 P_c は系統的に減少している様子が分かる。

したがって、Fe置換系の磁化率測定から観測された磁気秩序相と母物質の圧力下に現れる相は同一の反強磁性相であると考えられており、Feドープ量と印加した圧力をパラメータとした β -YbAl_{1-x}Fe_xB₄の相図を図1.12に示す。

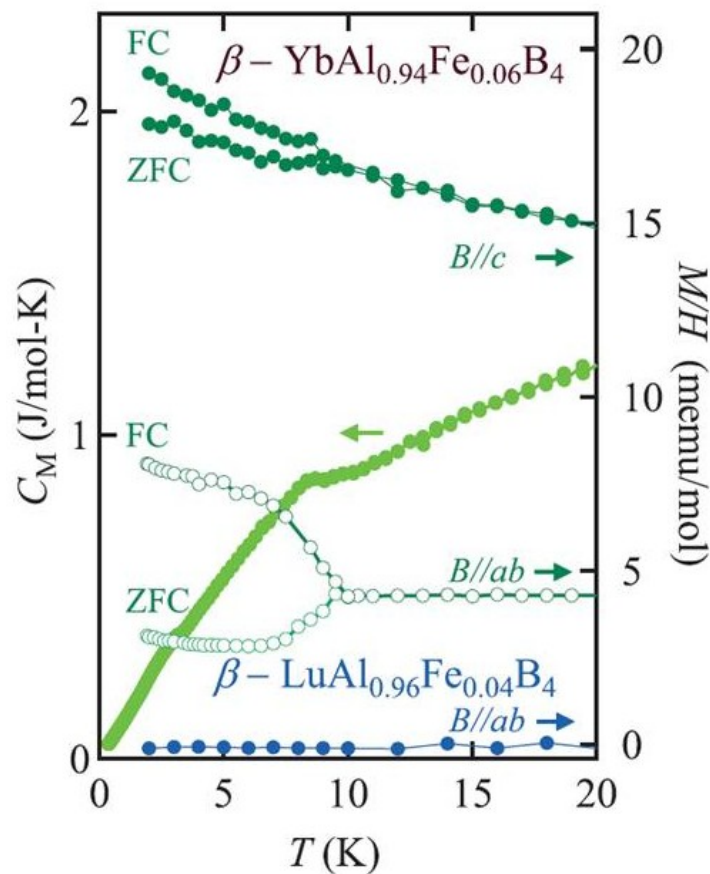


図1.10 β -YbAlB₄のAlサイトにFeを6%ドープした物質の比熱の温度依存性と、 $B//c$ および $B//ab$ における磁化率の温度依存性[11]。

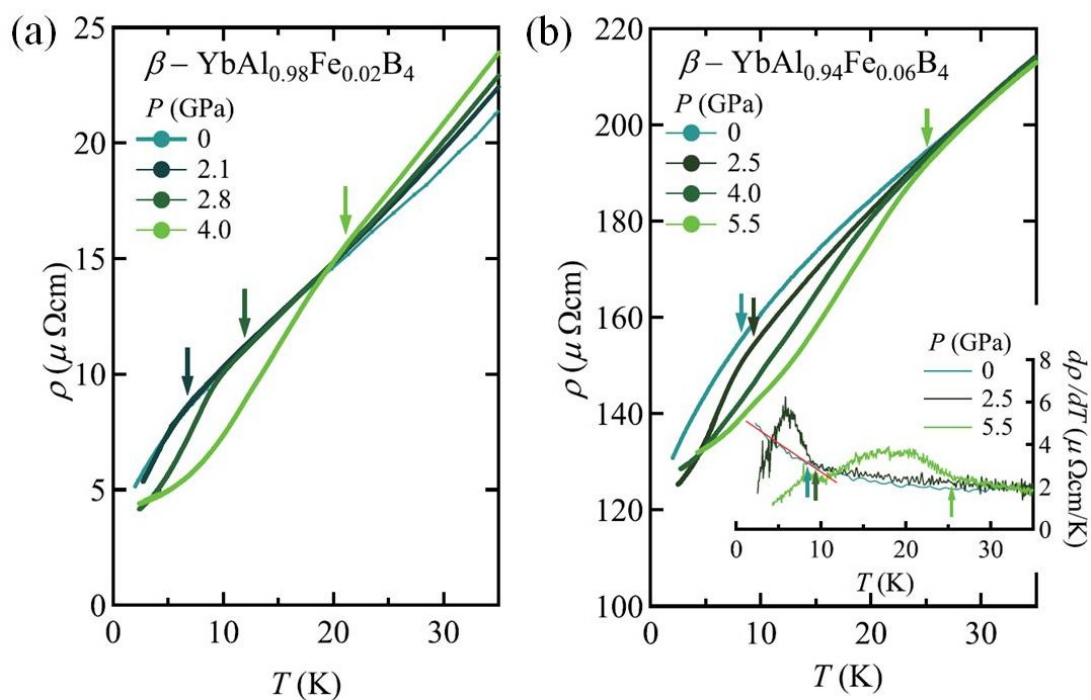


図 1.11 β -YbAlB₄ の Al サイトに Fe を (a) 2 % および (b) 6 % ドープした物質について、常圧から 5.5 GPa まで印加する圧力を変化させて測定した電気抵抗率の温度依存性。(b) の内挿図は電気抵抗率の温度微分の温度依存性である[11]。

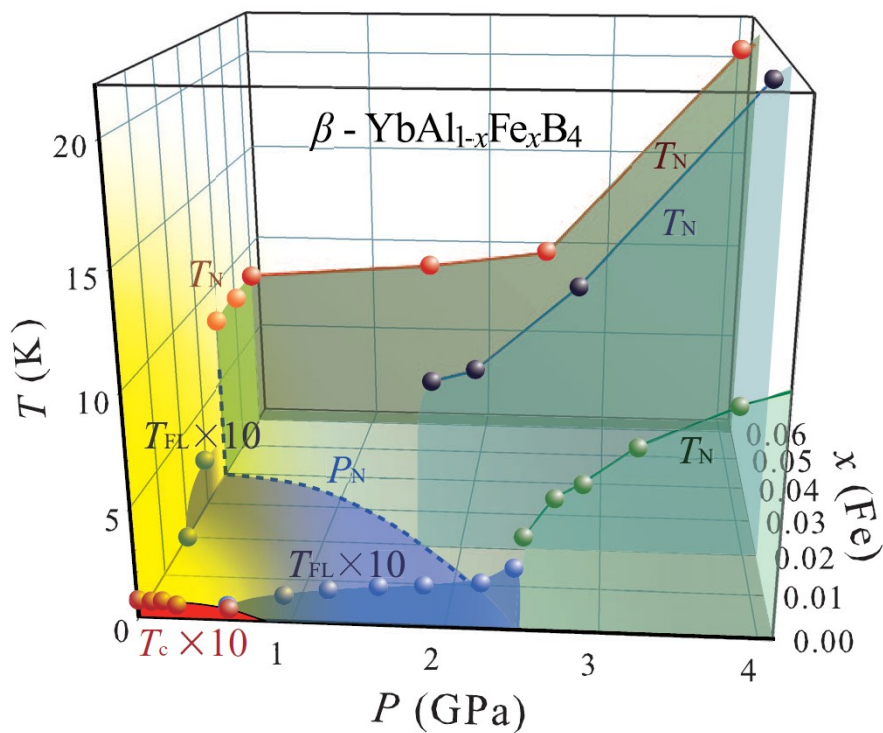


図 1.12 β -YbAlB₄ に対する印加圧力と Fe ドープ量を変化させたときの相図[11]。

1.3.3 圧力印加時の X 線散乱による構造解析

β -YbAlB₄の圧力下の結晶構造は、シンクロトロン X 線回折によって調べられている[11]。X 線回折スペクトルのリードベルト解析によって圧力下でも常圧下と同じ空間群を持つことが示された。ただし、各圧力における Yb-B ボンドと c 軸の成す角および、B 原子間のボンド長の変化は図 1.13 (a), (b) に示すような圧力変化を起こす。図 1.13 (b) に注目すると、圧力の印加に伴い、 $P_{c1} = 3.5$ GPa より高压で B1-B1 間のボンド長が長く、B1-B2 間のボンド長が短くなりはじめ、 $P_{c2} = 5.8$ GPa までこの傾向が続いた後、 P_{c2} よりも高压で各ボンド長は再び一定となる。3 つの圧力 (2.2 GPa, 4.5 GPa, 6.1 GPa) において図 1.13 (a), (b) に基づき模式的に描いた結晶構造を図 1.14 に示す。圧力の印加に伴い、($P_{c1} = 3.5$ GPa <) 4.5 GPa (< $P_{c2} = 5.8$ GPa) では B 層のネットワークが歪み、B1-B1 間のボンドが切れ、($P_{c1} = 5.8$ GPa <) 6.1 GPa ではさらに B1-B2 間のボンドも切れる。常圧では Yb を囲むように 7 つの B 原子で形成されていた B-ring が圧力の印加に伴って歪んでいく様子が分かる[13]。また、結晶構造が変化する $P_{c1} = 3.5$ GPa において Yb の価数は増大して 3 に近づくと考えられており、結晶構造や価数の変化と磁気秩序相との関連が注目されている。

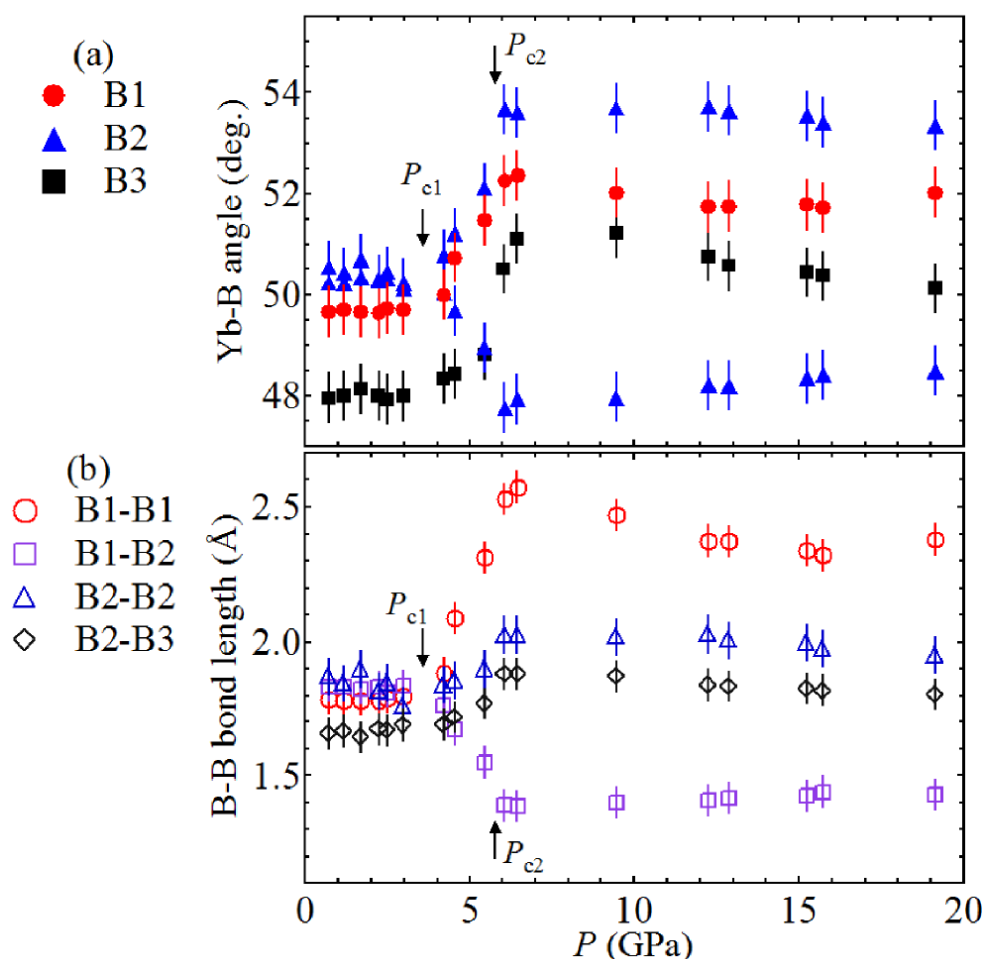


図 1.13 β -YbAlB₄ に圧力を印加して測定した X 線回折実験からリードベルト解析をして見積もった(a) Yb-B ボンドと c 軸の成す角と、(b) B 間のボンドの長さの圧力依存性[13]。

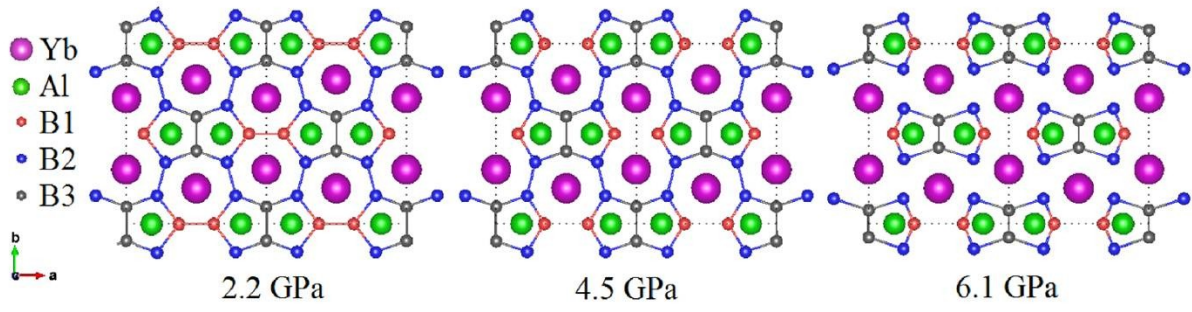


図 1.14 圧力 $P = 2.2, 4.5, 6.1$ GPa における各サイト間のボンド長から得た β -YbAlB₄ の結晶構造[13]。

1.4 研究の目的

本研究では、 β -YbAlB₄ の (1) 常圧下に広がる非フェルミ液体相における電子状態や量子臨界性を引き起こしている揺らぎの起源をマイクロ測定から調べることと、(2) 電気抵抗率や X 線散乱測定から示された圧力下における転移の起源を解明することを目的として、¹¹B, ²⁷Al 核における NMR 測定を行った。

NMR 測定はスペクトルを介して局所的な内部磁場や電荷分布に関する情報が得られ、磁化や価数の転移が検出できる。また、核スピン格子緩和率 $1/T_1$ は低エネルギーの揺らぎを検出し、転移近傍の臨界現象の特性解明に役立つ。 β -YbAlB₄ の圧力下に広がる相は磁気秩序相であることが予想されているので、自発磁化の出現に伴う内部磁場の検出と内部磁場の発生パターンを解析することにより、磁気構造の決定を目指す。

第2章 NMRの原理

NMR (Nuclear Magnetic Resonance, 核磁気共鳴)とは、物質中の原子核をプローブとして、物質の微視的な電子状態を探る実験手法である。磁場中に置かれた原子核に振動磁場を与えることで共鳴現象が生じ、得られた共鳴スペクトルから原子核が格子系から受ける超微細磁場や電場勾配などの静的な情報が得られる。また、緩和率の測定から周囲の電子や、電子の持つ磁気モーメントの運動などといった動的な情報を同時に得ることができる。これらの情報は原子核ごとに分離して測定することができ、マクロな物性測定では測れない微視的な情報を得たい場合に強力な手法となる。この章では、NMR 測定の原理について述べる[14][15]。

2.1 核磁気共鳴

まずは核磁気共鳴の基本的な原理を説明する。

原子核は磁気モーメント μ_n を持ち、以下のように表現できる。

$$\mu_n = \gamma_n \hbar I \quad (2.1)$$

ここで γ_n は核磁気回転比と呼ばれ、一般に原子核が軽いもの程大きい。この原子核に対して外部磁場 H_0 を z 軸方向に印加すると原子核は磁場とゼーマン相互作用する。

このときのハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_z &= -\gamma_n \hbar I \cdot H_0 \\ &= -\gamma_n \hbar I_z H_0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

と書くことができ、ゼーマンエネルギーは

$$E_m = -\gamma_n \hbar H_0 m \quad (m = -I, I-1, \dots, I) \quad (2.3)$$

と求めることができる。ただし m は I_z の固有値であり、縮退していた $2I+1$ 個の状態が等間隔 ($\Delta E = -\gamma_n \hbar H_0$) に分裂する。これをゼーマン分裂という。

ここで、共鳴現象を起こすために振動磁場 $H_1(t) = H_1 \cos \omega t$ を外部磁場に対して垂直に加えると、摂動項として

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma_n \hbar H_1 I_x \cos \omega t \quad (2.4)$$

が加えられる。ここでフェルミの黄金律を用いて単位時間あたりの遷移確率を求めると、

$$W_{m \rightarrow n} = -\frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m) \quad (2.5)$$

となる。ここで \mathcal{H}_1 は

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad (2.6)$$

以外の演算子を含まないから、 $n = m \pm 1$ の遷移のみを考えれば良い。

したがって遷移エネルギーは、

$$\hbar\omega = -\gamma_n \hbar H_0 \quad (2.7)$$

と書くことができる。よって振動数が

$$\omega = -\gamma_n H_0 \quad (2.8)$$

を満たす振動磁場を核スピン系に作用させることで共鳴現象がおこる。また、この振動数をラーモア振動数という。

2.2 超微細相互作用

核スピンと電子の相互作用を超微細相互作用といい、磁氣的相互作用と電氣的相互作用に分けられる。この超微細相互作用により、我々は核スピンの共鳴現象をプローブとして周囲の電子の情報を得ることができる。NMR 測定において、この超微細相互作用を理解することは非常に重要である。

2.2.1 磁氣的相互作用

まずは磁氣的な超微細相互作用について述べる。物質中の核スピンは外部磁場 \mathbf{H}_0 の他に、 \mathbf{H}_0 によって誘起される電子の磁気モーメントが作る磁場を磁氣的な超微細相互作用を通して感じる。このときに原子核位置に生じる局所磁場を超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} と呼ぶ。

原点に核磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_n$ が存在し、 \mathbf{r} だけ離れた位置に電子が存在するとき、 $\boldsymbol{\mu}_n$ が電子位置に作るベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ は

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} \quad (2.9)$$

であるから、電子の運動に関するハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \\ &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}^2 + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) + \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \nabla \times \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} \\ &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{orb} + \mathcal{H}_S \end{aligned} \quad (2.10)$$

となる。ただし、第1項を \mathcal{H}_0 、第2項を \mathcal{H}_{orb} 、第3項を \mathcal{H}_S とおいた。第2項は

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} = \frac{\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \hbar \mathbf{l} \quad (2.12)$$

であることを用いて

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{orb} &= \frac{e}{2mc} \left(\mathbf{p} \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}}{r^3} + \frac{\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{p} \right) \\
&= 2\mu_B \frac{\mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{r^3}
\end{aligned} \tag{2.13}$$

と書くことができ、核スピンと電子の軌道角運動量との相互作用を表す。

第3項は、 $\nabla \times \nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} = \nabla \nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} - \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r}$ を用いて

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_S &= 2\mu_B \left[(\mathbf{s} \cdot \nabla) (\boldsymbol{\mu}_n \cdot \nabla) \frac{1}{r} - \frac{1}{3} \mathbf{s} \cdot \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} \right] - \frac{4}{3} \mu_B \mathbf{s} \cdot \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r} \\
&= 2\mu_B \left[-\frac{\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{r^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu}_n)}{r^5} \right] - \frac{4}{3} \mu_B \mathbf{s} \cdot \Delta \frac{\boldsymbol{\mu}_n}{r}
\end{aligned} \tag{2.14}$$

と変換することができる。ここで $r \neq 0$ のとき、式(2.14)の第2項は0となり第1項は

$$\mathcal{H}_{dip} = 2\mu_B \left[-\frac{\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{r^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu}_n)}{r^5} \right] \tag{2.15}$$

を得ることができる。これは磁気双極子相互作用を表し、 p, d, f …電子が関与するものである。

一方、 $r \rightarrow 0$ では第1項が消え、フェルミの接触相互作用を得ることができる。

$$\mathcal{H}_F = \frac{8}{3} \pi \mu_B \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu}_n \delta(\mathbf{r}) \tag{2.16}$$

この相互作用は s 電子が関与するものである。

磁気的な超微細相互作用 ($\mathcal{H}_{hf} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}_{hf}$) は

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_{orb} + \mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}_F \tag{2.17}$$

で表現することができるので、超微細磁場 \mathbf{H}_{hf} は

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{hf} &= \mathbf{H}_{orb} + \mathbf{H}_{dip} + \mathbf{H}_F \\
&= 2\mu_B \left[\frac{\mathbf{l}}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})\mathbf{r}}{r^5} + \frac{8}{3} \pi \mu_B \mathbf{s} \delta(\mathbf{r}) \right]
\end{aligned} \tag{2.18}$$

と書ける。ここで \mathbf{H}_{hf} は一般に時間平均をとった値と揺らぎの成分から構成され

$$\mathbf{H}_{hf} = \langle \mathbf{H}_{hf} \rangle + \delta \mathbf{H}_{hf} \tag{2.19}$$

と書ける。第1項が超微細磁場の静的な部分で共鳴線の位置をシフトさせる要因を与え、第2項が動的な部分でスピン-格子緩和の主な要因となる。

ナイトシフトと超微細結合定数

超微細磁場 H_{hf} に起因する共鳴周波数のシフトをナイトシフト(K) という。このナイトシフトから超微細結合定数を見積もることができる。核スピンの位置に生じる超微細磁場 H_{hf} は磁気モーメント S を用いて

$$\begin{aligned} H_{hf} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \\ &= \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.20)$$

と書くことができる。 A は超微細結合テンソルと呼ばれるテンソル量であり、各成分は超微細結合定数と呼ばれる。

電子系が常磁性状態で、外部磁場を z 方向に印加したときを考えると、時間平均をとった磁気モーメントは外部磁場と平行な成分 (z 成分) のみ残る ($S_x = S_y = 0, S_z = S$)。また、簡単のため超微細結合テンソルが等方的である ($A_{xx} = A_{yy} = A_{zz} = A$) とすると、

$$\begin{aligned} \omega &= \gamma_n(H_0 + H_{hf}) \\ &= \gamma_n H_0 \left(1 + \frac{H_{hf}}{H_0} \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

のように $\omega_0 = \gamma_n H_0$ からずれる。ここで、ナイトシフト K は

$$K \equiv \frac{H_{hf}}{H_0} \quad (2.22)$$

で定義され、 $\omega_0 = \gamma_n H_{ext}$ との相対的なずれを表す量である。

実験的に超微細結合定数を見積もるとき、温度を内部パラメータとして磁化率 χ に対するナイトシフトをプロットした K - χ プロットを行う方法が一般的である。1 mol あたりの巨視的な磁化 M は、磁化率 χ を用いて

$$\begin{aligned} M &= S N_A \mu_B \\ &= \chi H_0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

と書くことができる。ただし、 N_A はアボガドロ定数である。式 (2.20), (2.22), (2.23) より、ナイトシフトは磁化率 χ を用いて

$$\begin{aligned} K &= A \frac{S}{H_0} \\ &= \frac{A}{N_A \mu_B} \chi \end{aligned} \quad (2.24)$$

と書くことができ、超微細結合定数 A は K - χ プロットの傾きから導き出すことができる。超微細結合定数の物理的な意味は、磁性イオン 1 個あたりの磁気モーメントが $1 \mu_B$ 磁化した時に生じる超微細磁場の値である。

2.2.2 電氣的相互作用

一般に原子核が $1/2$ より大きいスピンの持つとき、核は磁気モーメントに加えて電気四重極モーメントを持つ。このとき原子核における電荷分布（陽子の分布）は球対称から外れており、原子核の位置に電場勾配があればこの電気四重極モーメントと静電的な相互作用をする。

このときの様子を図 2.1 に模式的に示した。原子核の周囲に陽電荷が存在するときクーロンエネルギーは図 2.1 (b) の方が低くなるため、(a) の状況と (b) の状況でエネルギー差が生じる。すなわち、磁場を印加していない場合でも核スピン系の縮退が解けるため、このエネルギー差に相当する振動数の振動磁場をかけることによって NMR と同様に共鳴現象を起こすことができる。これを NQR (Nuclear Quadrupole Resonance, 核四重極共鳴) と呼ぶ。

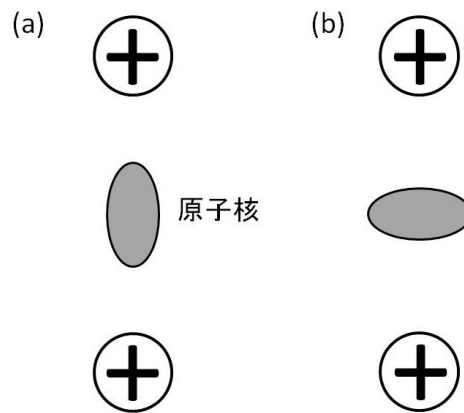


図 2.1 原子核の電荷分布と周囲の陽電荷の配置。

強いゼーマン相互作用 \mathcal{H}_z と電気四重極相互作用 \mathcal{H}_Q が働く場合の NMR スペクトルについて考える。まず、電気四重極相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0} Q_{ij} \quad (2.25)$$

と書くことができる。ただし、

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right] \quad (2.26)$$

は核の四重極テンソルを表す。また、

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -\frac{\partial E_j}{\partial x_i} = -\frac{\partial E_i}{\partial x_j} \equiv V_{ij} \quad (2.27)$$

は電場勾配テンソルであり、核位置における静電ポテンシャルを与えるものである。この電場勾配について適当な主軸 (x, y, z) を選ぶことで対角化を行うことができる。主値 V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} を

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (2.28)$$

が成り立つように選ぶ。

$$eq = V_{zz} \quad (2.29)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.30)$$

を用いれば、四重極相互作用のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.31)$$

と書きなおすことができる。ただし、 z は電場勾配の主軸、 η は非対称性パラメータである。ここでは簡単のため $\eta = 0$ の場合を考える。このとき \mathcal{H}_Z に対する \mathcal{H}_Q による一次のエネルギーシフトは、

$$E_m^{(1)} = A \left[\frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \{3m^2 - I(I+1)\} \right] \quad \left(A = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right) \quad (2.32)$$

となる。ただし θ は電場勾配の主軸である z 軸と外部磁場のなす角度である。

$I = 3/2$ のとき、共鳴周波数はゼーマン周波数を ω_0 として

$$\omega_m = \omega_0 + \frac{3A}{2\hbar} (3\cos^2\theta - 1)(-2m + 1) \quad (2.33)$$

と書くことができるから、 $\Delta = 3A(3\cos^2\theta - 1)/2$ とすると核スピンのエネルギー準位およびNMRスペクトルは図 2.2 (a), (b) の様になる。また、スペクトル強度は遷移確率 $W_{m \leftrightarrow m+1}$ は、

$$W_{m \leftrightarrow m+1} = I(I+1) - m(m+1) \quad (2.34)$$

に比例しているので、 $I = 3/2$ のときのセンターライン ($m = -1/2 \leftrightarrow 1/2$) に対するサテライトライン ($m = 1/2 \leftrightarrow 3/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$) の信号強度は3/4 になる。

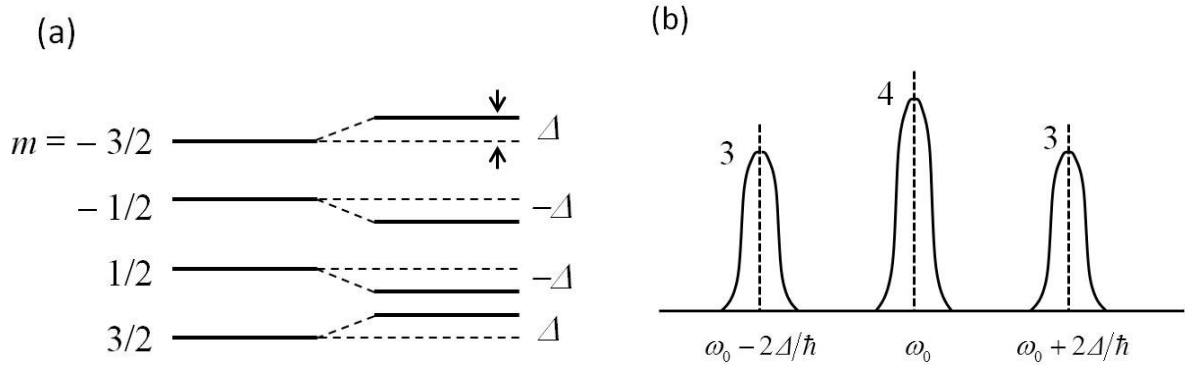


図 2.2 $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ 、 $I = 3/2$ における (a) 核スピン系のエネルギー準位と (b) NMR スペクトル。

2.3 核磁気緩和率

熱平衡状態では核スピンは Boltzmann 分布に従って分布している。この分布を励起するような振動磁場を印加した後、核スピン系はスピン-格子緩和時間 T_1 で特徴づけられる緩和過程によって格子系とエネルギーのやりとりを行い熱平衡状態に戻る。

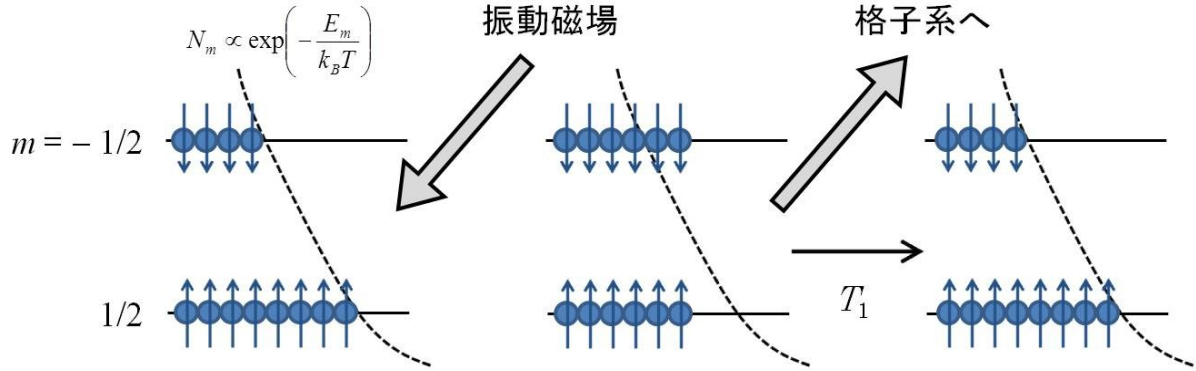


図 2.3 スピン格子緩和のエネルギー概念図。

核スピン系は遷移に伴ってエネルギーを吸収したり放出したりするが、エネルギー保存則からそのエネルギー変化を打ち消すように格子系は変化する。特に時間的に変動する超微細磁場 $\delta \mathbf{H}_{hf}$ がスピン-格子緩和の原因となる。煩雑化を防ぐため以降の式では、 $\delta \mathbf{H}_{hf}$ は $\delta \mathbf{H}$ と省略して表記して緩和率の式を導く。

原子核と、格子系の超微細磁場の揺らぎ成分 $\delta \mathbf{H}$ とのゼーマン相互作用のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}' = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H} \quad (2.35)$$

と書ける。この \mathcal{H}' を摂動として核スピンが m から $m+1$ へ、電子系が ν から ν' へ遷移する確率は、フェルミの黄金律より

$$\begin{aligned} W_{m,\nu \rightarrow m+1,\nu'} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m+1, \nu' | \mathcal{H}' | m, \nu \rangle|^2 \delta(E_{\nu'} - E_{\nu} + \hbar\omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n \hbar}{2} \right)^2 |\langle m | I_+ | m+1 \rangle \langle \nu | \delta H_- | \nu' \rangle|^2 \delta(E_{\nu'} - E_{\nu} + \hbar\omega_0) \\ &= \frac{\pi \hbar \gamma_n^2}{2} \{I(I+1) - m(m+1)\} |\langle \nu | \delta H_- | \nu' \rangle|^2 \delta(E_{\nu'} - E_{\nu} + \hbar\omega_0) \end{aligned} \quad (2.36)$$

と書くことができる。ただし $\delta H_{\pm} = \delta H_x \pm i \delta H_y$ である。電子系のハミルトニアンを \mathcal{H}_e とし、

$$\delta(E_{\nu'} - E_{\nu} + \hbar\omega_0) = \frac{1}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\{(E_{\nu'} - E_{\nu})/\hbar + \omega_0\}t} dt \quad (2.37)$$

を用いて、電子系について熱平均をとると、

$$\begin{aligned}
\sum_{\nu, \nu'} \frac{W_{m, \nu \rightarrow m+1, \nu'}}{I(I+1) - m(m+1)} &= \left(\frac{\gamma_n}{2}\right)^2 \frac{\sum_{\nu, \nu'} \int_{-\infty}^{\infty} dt |\langle \nu | \delta H_- | \nu' \rangle|^2 e^{i\{(E_{\nu'} - E_{\nu})/\hbar + \omega_0\}t} e^{-E_{\nu'}/k_B T}}{\sum_{\nu, \nu'} e^{-E_{\nu'}/k_B T}} \\
&= \left(\frac{\gamma_n}{2}\right)^2 \frac{\sum_{\nu'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \nu' | (e^{i\mathcal{H}_e t/\hbar} \delta H_+ e^{-i\mathcal{H}_e t/\hbar}) \delta H_- | \nu' \rangle e^{i\omega_0 t} e^{-E_{\nu'}/k_B T}}{\sum_{\nu'} e^{-E_{\nu'}/k_B T}} \\
&= \left(\frac{\gamma_n}{2}\right)^2 \frac{\sum_{\nu'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \nu' | \delta H_+(t) \delta H_-(0) | \nu' \rangle e^{i\omega_0 t} e^{-E_{\nu'}/k_B T}}{\sum_{\nu'} e^{-E_{\nu'}/k_B T}} \\
&= \left(\frac{\gamma_n}{2}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta H_+(t) \delta H_-(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \tag{2.38}
\end{aligned}$$

と書ける。ただし、

$$\delta H_+(t) = e^{i\mathcal{H}_e t/\hbar} \delta H_+ e^{-i\mathcal{H}_e t/\hbar} \tag{2.39}$$

$$\langle Q \rangle = \frac{\text{Tr}[e^{-(\mathcal{H}_e/k_B T)Q}]}{\text{Tr}[e^{-(\mathcal{H}_e/k_B T)}]} \tag{2.40}$$

を用いた。

同様に $W_{m+1, \nu' \rightarrow m, \nu}$ を計算し、スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を求めると、

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T_1} &= \sum_{\nu, \nu'} \frac{W_{m, \nu \rightarrow m+1, \nu'} + W_{m+1, \nu' \rightarrow m, \nu}}{I(I+1) - m(m+1)} \\
&= \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_0 t \frac{\langle \delta H_+(t) \delta H_-(0) + \delta H_-(t) \delta H_+(0) \rangle}{2} \\
&= \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_0 t \langle [\delta H_+(t), \delta H_-(0)] \rangle \tag{2.41}
\end{aligned}$$

と書くことができる。ただし、 $[\quad , \quad]$ は

$$[\delta H_+(t), \delta H_-(0)] \equiv \frac{\delta H_+(t) \delta H_-(0) + \delta H_-(t) \delta H_+(0)}{2} \tag{2.42}$$

と表す。スピン-格子緩和率 $1/T_1$ は、超微細磁場の揺らぎの相関関数を用いて表すことができる。式 (2.20) の関係式から、

$$\delta H_+ = \sum_q A_q S_q^+ \tag{2.43}$$

と書くことができるので、式 (2.41) は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \sum_q A_q A_{-q} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_0 t \langle [S_q^+(t), S_{-q}^-(0)] \rangle \tag{2.44}$$

と表すことができる。さらに式 (2.44) は揺動散逸定理より、動的磁化率の虚数成分の量子化軸に対する垂直成分 $\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)$ を用いて、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{\mu_B} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega_0} \tag{2.45}$$

と書くことができる。

電子相関が無視できる場合、

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 K_s^2 \quad (2.46)$$

が成り立つ。ただし K_s は伝導電子によるシフトであり、一般に温度変化しない。式 (2.40) を **Korringa** の関係式といい、 $1/T_1 T = \text{一定}$ という関係を示している。

電子間の相互作用を考慮する近似として、乱雑位相近似 (RPA) がある。電子間に相互作用 I がある場合、 α を

$$\alpha \equiv I\chi_0 \quad (2.47)$$

と定義し、 χ_0 は $I=0$ の場合の磁化率とすると一様磁化率 χ は

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{1}{1-\alpha} \quad (2.48)$$

のように増大する。ただし、 $(1-\alpha)^{-1}$ はストーナーの増大因子である。

RPA 近似における動的磁化率は

$$\chi_{\text{RPA}\perp}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_{0\perp}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - I\chi_{0\perp}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (2.49)$$

となり、その虚数成分は

$$\chi''_{\text{RPA}\perp}(\mathbf{q}, \omega) = \chi''_{0\perp}(\mathbf{q}, \omega) \frac{1}{[1 - I\chi'_{0\perp}(\mathbf{q}, \omega)]^2 + [I\chi''_{0\perp}(\mathbf{q}, \omega)]^2} \quad (2.50)$$

となる。 $\omega \rightarrow 0$ で $\chi''_0(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow 0$ 、 $\chi'_0(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow \chi_0(\mathbf{q})$ だから

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{RPA}} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{\mu_B} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} A_{-\mathbf{q}} \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega_0} * \frac{1}{[1 - I\chi_{0\perp}(\mathbf{q})]^2} \quad (2.51)$$

と書ける。また、伝導電子によるナイトシフトは

$$K_{s,\text{RPA}} = K_s \frac{1}{1-\alpha} \quad (2.52)$$

のように増大する。したがって、

$$\left(\frac{1}{T_1 T} \right)_{\text{RPA}} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 K_{s,\text{RPA}}^2 K(\alpha) \quad (2.53)$$

と書くことができる。ただし $K(\alpha)$ は磁気揺らぎの性質を反映し、RPA 近似の中では

$$K(\alpha) = (1-\alpha)^2 \left[1 - \alpha \left(\frac{\chi_0(\mathbf{q})}{\chi_0} \right) \right]^{-2} \quad (2.54)$$

と書ける。 $\mathbf{q}=0$ 近傍の $\chi_0(\mathbf{q})$ が増大しているときは $K(\alpha) < 1$ であり、 $\mathbf{q} \neq 0$ で $\chi_0(\mathbf{q})$ が増大している場合は $K(\alpha) > 1$ となる。式 (2.53) を修正された **Korringa** の関係式といい、電子間の相互作用の弱い系で有効であり、重い電子状態が実現したフェルミ液体状態の磁気揺らぎの記述に有用である。

第3章 実験手法

3.1 測定試料

本研究で用いた β -YbAlB₄の試料は、東京大学物性研究所の中辻研究室でAlのセルフフラックス法により作成された単結晶試料である[5]。育成時には、mol比でYb:B = 1 : 4の単体に対して過剰なAlの単体をアルミナるつぼの中に入れ、真空排気系統の整ったシリコニット製の炉の中に入るつぼを配置する。炉の温度を上げる前に炉内をAr置換し、1450°Cまで加熱し、毎時5°Cで1000°Cまで徐冷する。1000°Cまで徐冷した後、炉の加熱をやめて室温まで温度が下がるのを待つ。水酸化ナトリウムを用いて過剰なAlをエッチングすることで平板状の単結晶試料を得る。 β -YbAlB₄の単結晶試料は図3.1に示すように、*c*軸方向に非常に薄い平板状をしており、典型的な大きさは $1 \times 1 \times 0.01 \text{ mm}^3$ である。本測定では室温と4.2 Kの電気抵抗率の比である残留抵抗率（RRR, Residual Resistivity Rate）が200と100程度の試料をそれぞれ常圧下と高圧下のNMR測定に用いた。

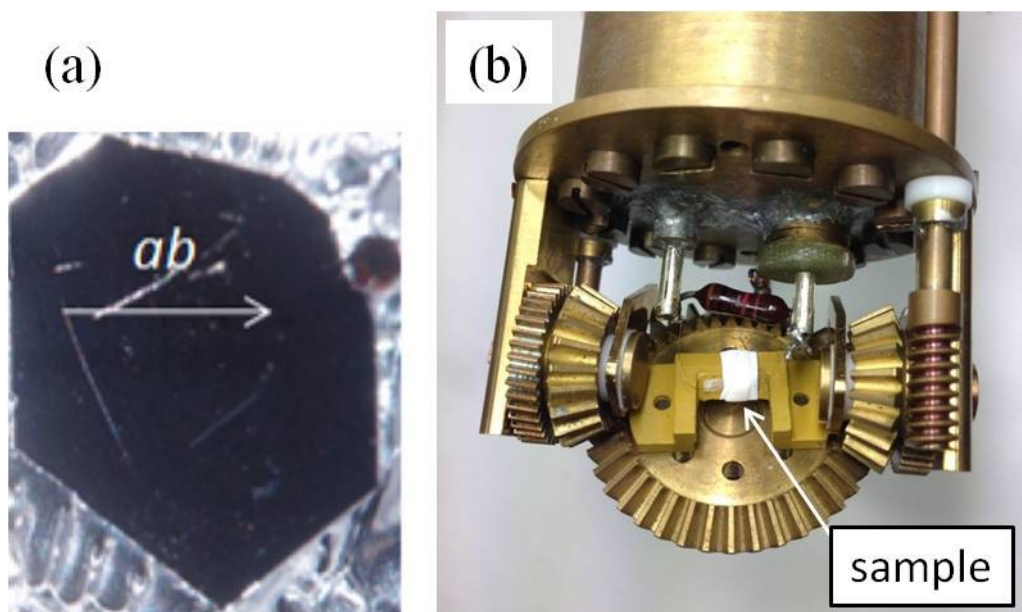


図3.1 (a) β -YbAlB₄の単結晶試料と、(b) 2軸回転台の上に試料を取り付けたあとの写真。試料は薬包紙で包んだ状態でNMR測定用コイルに挿入されている。コイルはグリステフロンテープで図の矢印の位置に固定されている。

3.2 測定装置

3.2.1 NMR 装置

図 3.2 に NMR 測定に用いる装置の概略図を示す。まず、computer からの命令で pulse 信号が pulse generator から出力される。この pulse 信号は、signal source から出力された radio frequency 高周波（以後、rf-wave）と modulator で足し合わされ、rf-pulse として出力される。この高周波は attenuator で出力を抑えられた後、power amplifier で増幅されて probe 内のコイルに送られる。ここで、2.2 節で述べた要領で試料に共鳴を起こして NMR 信号を検出する。NMR 信号は preamplifier で増幅された後、phase detector で rf-wave を参照信号として位相検波されて、cos 成分と sin 成分に分割される。分割された信号は low pass filter で高周波成分を落とされ、oscilloscope へと出力される。Oscilloscope に入力されたデータは computer に送り、解析を行う。

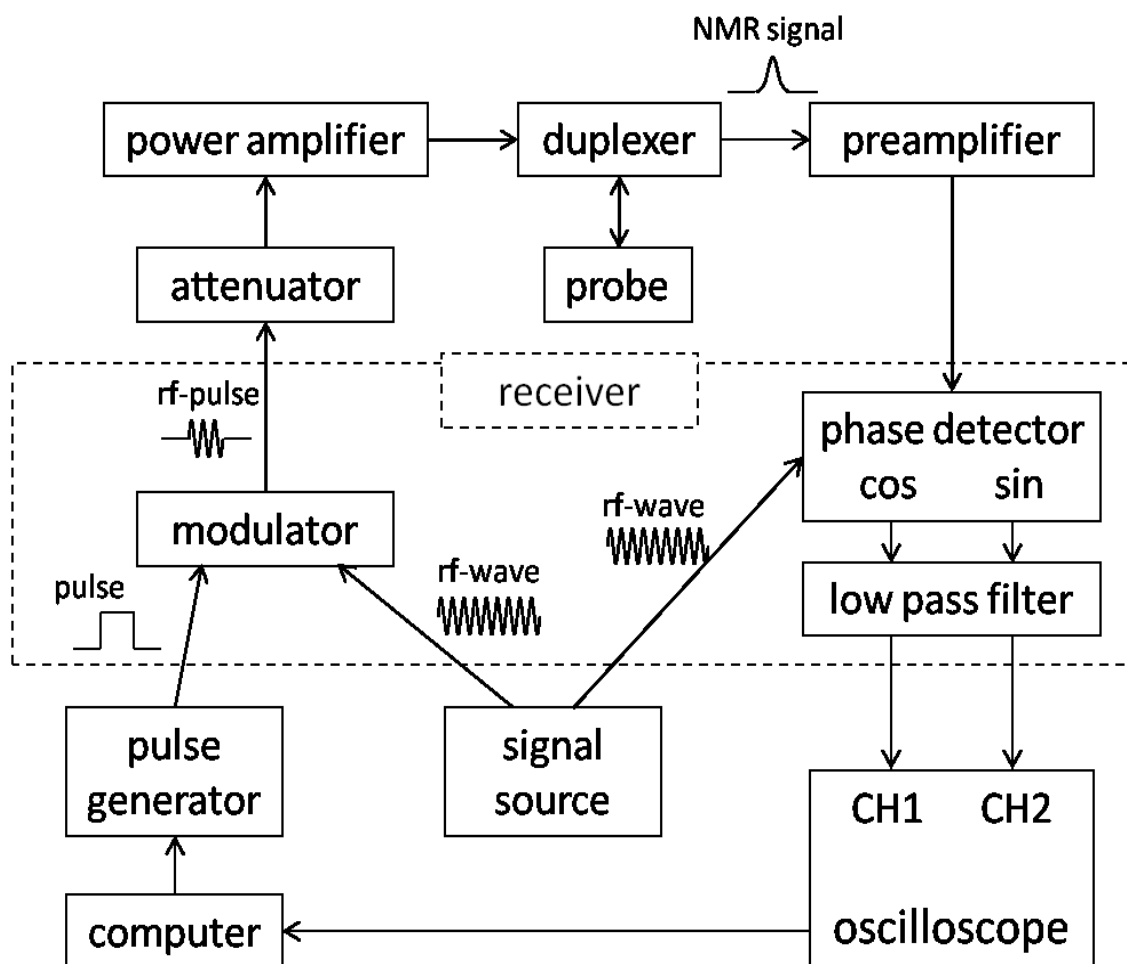


図 3.2 NMR 装置のブロックダイアグラム。

3.2.2 ^3He - ^4He 希釈冷凍機

1.5 K から 300 K における NMR 測定は、VTI (Variable Temperature Insert) を用いて測定を行ったが、1.0 K 未満の極低温における測定には ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いる必要がある。本研究では、希釈冷凍機を用いて最低で 40 mK まで測定を行った。この節では、希釈冷凍機の原理を簡単に述べる[16, 17]。

希釈冷凍機の概略図を図 3.3 に示す。 ^4He は 4.23 K で液化するボーズ粒子であるのに対し、その同位体である ^3He は 3.19 K で液化するフェルミ粒子であることが知られている。高温において ^3He - ^4He 混合液はどのような割合でも混ざり合うが、0.87 K 以下では混合液の濃度によりある温度以下で 2 相分離を起こす。この相分離によって、 ^4He に僅かな ^3He が混ざった希薄相 (d 相と呼ぶ) と、 ^3He を主成分とする濃厚相 (c 相と呼ぶ) が生じる。 ^3He は ^4He よりも軽いため、 d 相の上に c 相が浮く。ここで、フェルミ粒子におけるエントロピー S は

$$S = \int \frac{C}{T} dT = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_F} \quad (3.1)$$

であり、フェルミ温度 T_F は

$$k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} \quad (3.2)$$

で表すことができる。ただし m^* はフェルミ粒子の有効質量、 v はモル体積である。

d 相では、 ^3He が ^4He により希釈されているため、 c 相に比べて v が大きく T_F が小さい。平衡状態において c 相と d 相の温度は一致しているはずであるから、(3.1)式より d 相の方が c 相よりもエントロピーが高い。このとき、 d 相から ^3He のみを可逆的に分溜すると、 c 相から d 相に新たに ^3He が溶け込む。この過程において c 相と d 相の間のエントロピー差に応じた吸熱 ($Q = T\Delta S$) が起こるため、冷却が可能となる。

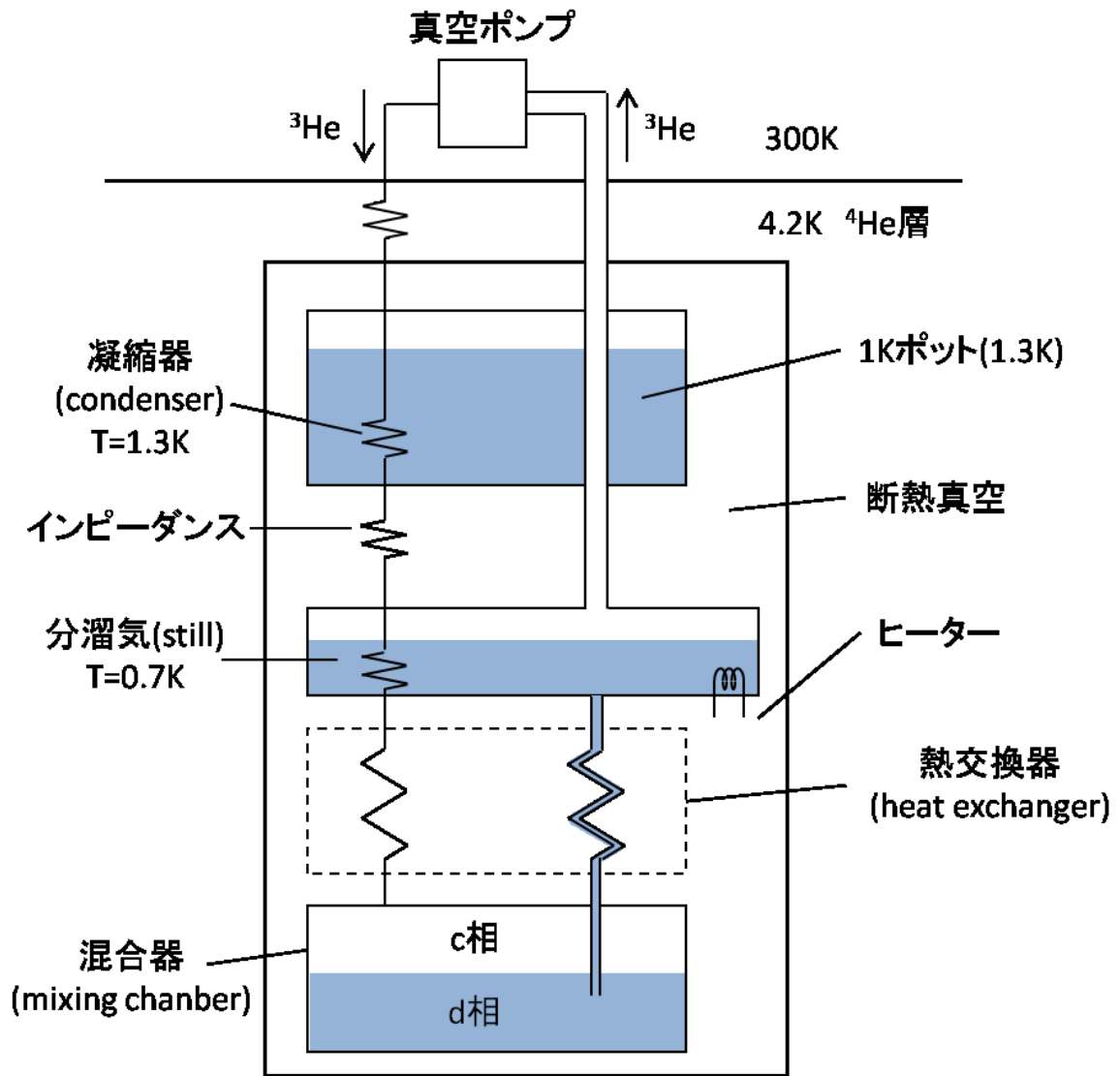


図 3.3 ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍機の概略図。文献[16, 17]を参考に作成した。

3.2.3 圧力セル

単結晶試料への圧力印加には対向アンビル型の圧力セル[18]を用い、圧力媒体にはグリセリンを採用した。セルの中に入れる NMR 用コイルには β -YbAlB₄ の他に圧力校正用試料として粉末の Sn と Pt を入れ、印加された圧力は ¹¹⁹Sn, ¹⁹⁵Pt NMR におけるナイトシフトの値から校正した。

図 3.4 (a), (b) に圧力セルの模式図を示す。二つの向かい合ったアンビル A, B は非磁性の WC 合金 (NMWC) を用いている。アンビル B には穴が開けられており、試料を入れたコイルの銅線を配線することができる。圧力セルは図 3.5 に示すホルダーを用いることで常圧下 NMR 測定と同様に二軸回転を行うことができる。

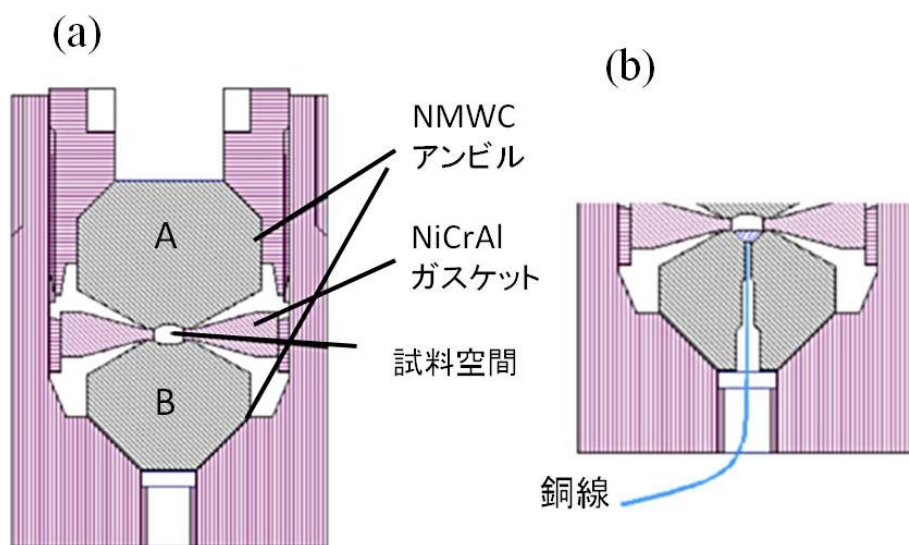


図 3.4 対向アンビル型圧力セルの模式図[18]。



図 3.5 二軸回転機構に取り付けた圧力セル。

第4章 実験結果

4.1 常圧下における ^{11}B , ^{27}Al 核 NMR 測定

4.1.1 NMR スペクトル

$\beta\text{-YbAlB}_4$ は 1 種類の Al サイトと結晶学的に非等価な 3 種類の B サイト (B1~B3) が存在する。図 4.1(a), (b) に c 軸に磁場を印加して得られる ^{27}Al と ^{11}B の代表的な NMR スペクトルを示す。 ^{27}Al は核スピン $I=5/2$ を持つので、電気四重極分裂により 5 本のラインが観測される。一方 ^{11}B は核スピン $I=3/2$ を持つので 3 本のラインが 3 組観測されるが、B2 と B3 サイトのセンターラインが重なり、8 本のラインが観測される。各ピークの高周波側にスペクトルが広がっているが、これは内部磁場の分布や試料の不均一性によるものであると考えられる。

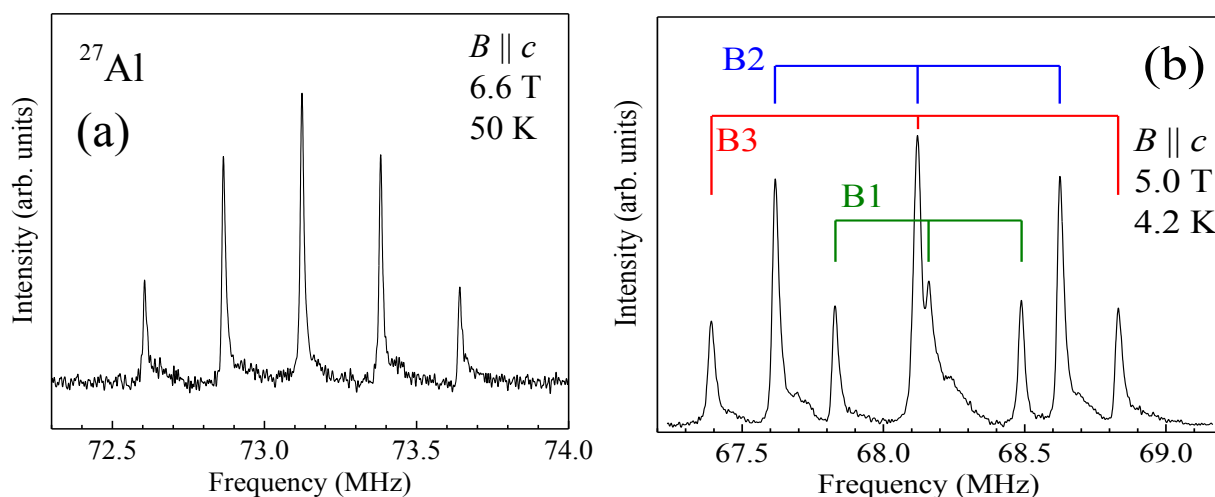


図 4.1 (a) 外部磁場 $B=6.6\text{T}$ を c 軸方向に印加して、 $T=50\text{K}$ で測定した ^{27}Al NMR スペクトルと、(b) 外部磁場 $B=5.0\text{T}$ を c 軸方向に印加して、 $T=4.2\text{K}$ で測定した ^{11}B NMR スペクトル。

外部磁場の印加方向を変えると、それに伴い共鳴周波数が変化した。外部磁場を ab 面内の様々な方向に印加して観測された ^{11}B (^{27}Al) の第一 (第二) サテライトラインの共鳴周波数と、これを用いて評価したナイトシフトおよび電気四重極分裂幅の角度依存性を図 4.2 (a), (c), (e) ((b), (d), (f)) に示す。ここで共鳴周波数 $\nu_m(\theta)$ がナイトシフト $K(\theta)$ と四重極分裂幅 $\nu_Q(\theta)$ を用いて、

$$\nu_m(\theta) = (1 + K(\theta))\gamma H_0 + (m - 1/2)\nu_Q(\theta) \quad (4.1)$$

と書き表すことができることを用いた。ただし γ は核回転比 ($^{11}\gamma=13.66012\text{MHz/T}$, $^{27}\gamma=11.09401\text{MHz/T}$) で、 θ は a 軸との成す角、 m は $I_z = m \leftrightarrow m-1$ の遷移を表す。

ab 面に磁場を印加すると B1, B3, Al サイトからは 1 組のスペクトルが観測されたが、B2 のスペクトルは 2 組に分裂した。これは後で示すように、ユニットセル内に 8 個ある B2 サイトの電場勾

配やナイトシフトの主軸 y が結晶の対称性のために 2 種類の方向を向くためである。

$K(\theta)$, $\nu_Q(\theta)$ と B1~B3, A1 サイトの対称性を利用して、ナイトシフトと四重極分裂幅の主軸方向と主値を調べる。まず、A1, B1~B3 のすべてのサイトは表 4.1 にまとめてある様に c 軸に垂直な鏡映対称性を持つため、主軸の 1 つが c 軸を向くことが分かる。さらに、A1, B1, B3 には a 軸や b 軸に鏡映面や 2 回回転軸が通っているため、 a, b 軸も主軸となる。

$K(\theta)$ と $\nu_Q(\theta)$ の角度依存性はそれぞれ、ナイトシフトと四重極分裂幅の主値 K_{xx} , K_{yy} , ν_{xx} , ν_{yy} を用いて、

$$K(\theta) = K_{xx} + (K_{yy} - K_{xx})\cos^2(\theta - \theta_K) \quad (4.2)$$

$$\nu_Q(\theta) = \nu_{xx} + (\nu_{yy} - \nu_{xx})\cos^2(\theta - \theta_Q) \quad (4.3)$$

と書き表すことができる。ただし θ_K , θ_Q はそれぞれナイトシフトと四重極分裂の主軸の 1 つである y 軸と a 軸の成す角を表し、A1, B1, B3 サイトでは 90° になる。また、ナイトシフトと四重極分裂の主軸の方向は、

$$|K_{xx}| \leq |K_{yy}| \leq |K_{zz}| \quad (4.4)$$

$$|\nu_{xx}| \leq |\nu_{yy}| \leq |\nu_{zz}| \quad (4.5)$$

が成り立つ方向に定義する。図 4.2 (c) ~ (f) に示された実験データを式 (4.2), (4.3) でフィッティングすることにより、表 4.2 に書かれた各種パラメータを得ることができた。ここで η は、非対称性パラメータと呼ばれ、

$$\eta = (\nu_{yy} - \nu_{xx})/\nu_{zz} \quad (4.6)$$

で定義される量である。Yb を取り囲む 7 個の B の主軸 y は図 4.3 のような方向を向く。B2 に注目すると、主軸が a 軸から 21° 傾いた方向を向くサイトと、 160° 傾いた方向を向くサイトが存在することが分かる。この 2 種類の B2 サイトの存在が、前述の通り $B \parallel ab$ における B2 サイトのスペクトルの分裂を引き起こしている。

また、7 個の B サイトの主軸 y の向きに注目すると、Yb を中心として放射状に伸びていることが分かる。これは Yb の $4f$ 電子と B の伝導電子の混成の強さが軸対称であることを示しており、局所的な結晶構造や理論計算から予想される電子状態 [19, 20] と整合している[21]。

表 4.1 β -YbAlB₄ の B1~B3, A1 サイトの局所対称性[5]。

サイト	B1	B2	B3	A1
対称性	$2mm$	$..m$	$m2m$	$2mm$
主軸方向	a, b, c	c	a, b, c	a, b, c

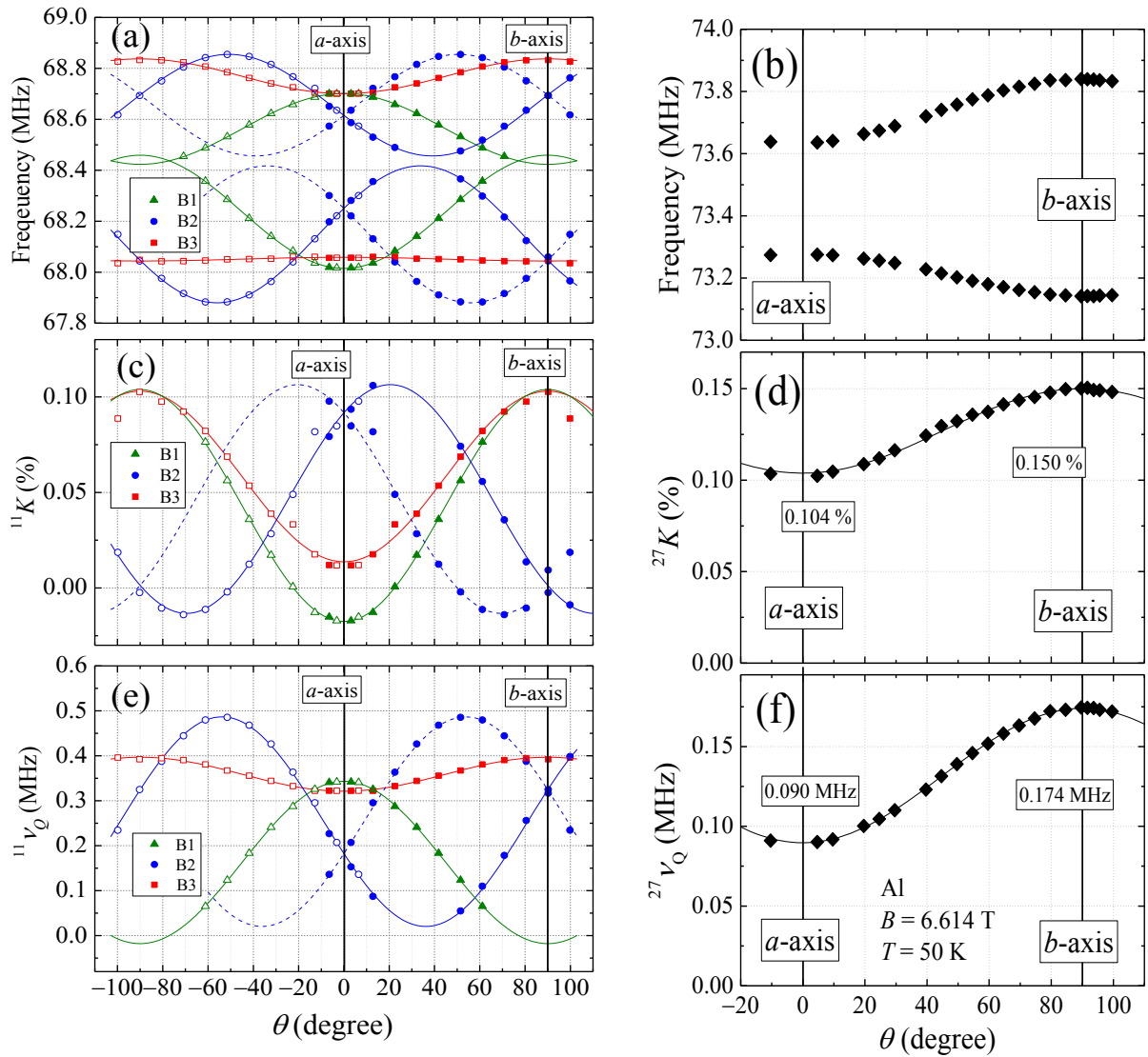


図 4.2 4.2 K (50 K) において外部磁場 $B = 5.0$ (6.6) T を ab 面内に印加して観測された ^{11}B (^{27}Al) 核の (a) (b) 共鳴周波数、(c) (d) ナイトシフト、(e) (f) 電気四重極分裂の角度依存性[21]。

表 4.2 B1~B3 と A1 サイトのナイトシフト、電気四重極分裂幅の主値と電気四重極分裂の異方性パラメータ[21]。ab 面内に存在する θ_K 、 θ_Q はナイトシフト、四重極分裂の分裂幅の主軸の 1 つである y 軸と a 軸との成す角。

Sites	B1	B2	B3	A1
K_{xx} [%]	-0.018	-0.013	-0.014	0.104
K_{yy} [%]	0.104	0.106	0.103	0.150
K_{zz} [%]	-0.384	-0.369	-0.313	-0.677
$ \theta_K $ [deg.]	90	21	90	90
ν_{xx} [MHz]	-0.018	-0.020	-0.322	-0.090
ν_{yy} [MHz]	-0.329	-0.487	-0.397	-0.174
ν_{zz} [MHz]	0.343	0.506	0.720	0.298
$ \theta_Q $ [deg.]	0	54	90	90
η	0.907	0.922	0.105	0.282

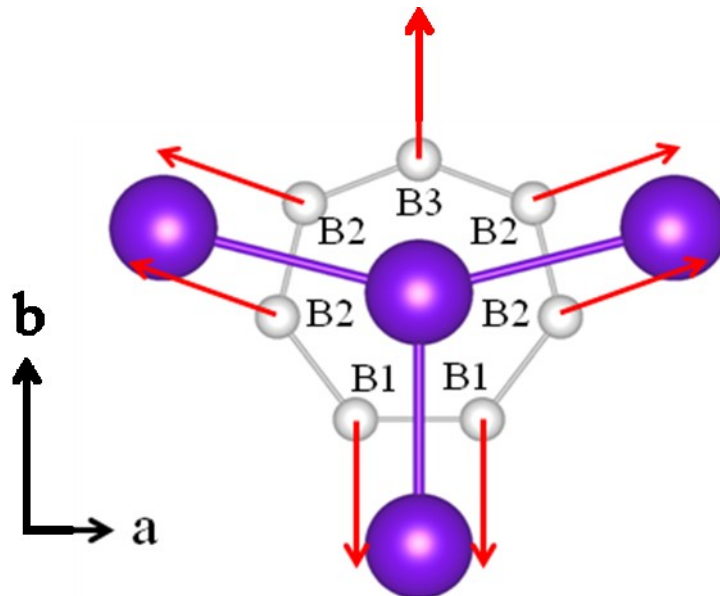


図 4.3 Yb の周りを囲む B リングと各 B サイトのナイトシフトの主軸 K_{yy} [21]。主軸の長さは主値の大きさを表わす。

4.1.2 ナイトシフトの温度変化

c 軸および ab 面内に外部磁場 B を 5 T もしくは 6.6 T 印加して測定した β -YbAlB₄ の B1~B3 と Al のナイトシフトの温度依存性を図 4.4 に示す。 $B \parallel ab$ ではナイトシフトの絶対値は小さく温度変化もほとんどない。一方で $B \parallel c$ では、顕著な温度変化が見られる。この振舞いは、図 1.3 (b) に示したイジング異方的な磁化率とよく一致する。また、 c 軸に外部磁場を 6.6 T 印加して測定した f 電子を持たない参照物質である β -LuAlB₄ のナイトシフトは β -YbAlB₄ と比べて非常に小さく、温度変化もしていないため、 β -YbAlB₄ のナイトシフトの温度変化は Yb の持つ $4f$ 電子による寄与であると考えられる。

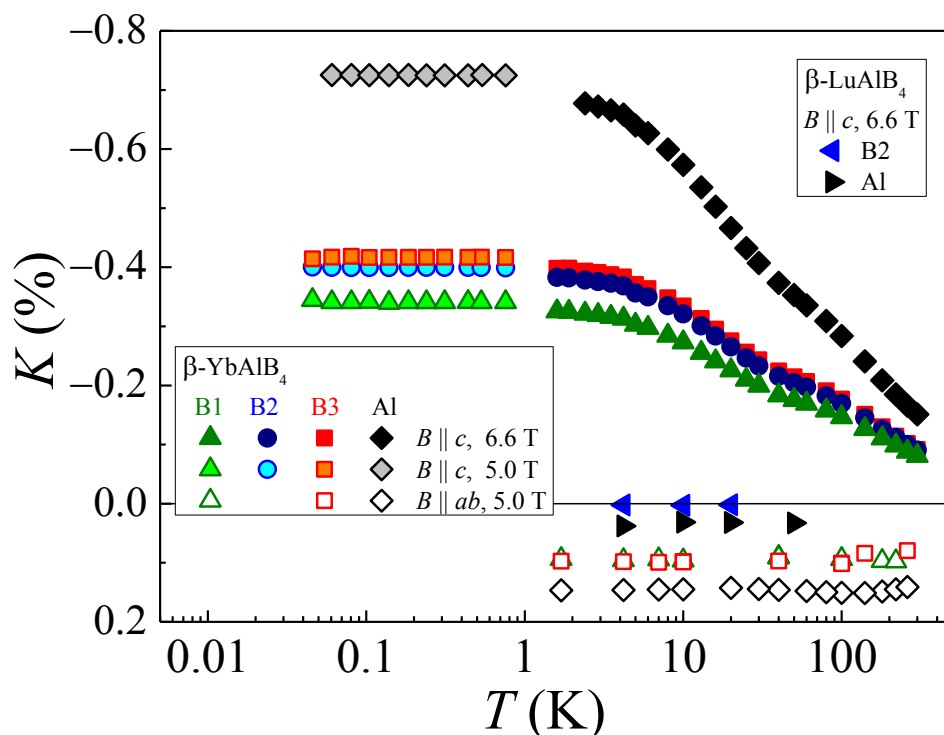


図 4.4 c 軸方向および ab 面内に外部磁場 6.6 T もしくは 5.0 T を印加して測定した β -YbAlB₄ と参照物質 β -LuAlB₄ の B1~B3 と Al サイトのナイトシフトの温度依存性。

磁化率に対して B1~B3 と Al サイトのナイトシフトをプロットした K - χ プロットを図 4.5 に示す。高温領域を直線でフィットすると、B1~B3 サイトでは 60 K、Al サイトでは 30 K で K - χ プロットが折れ曲がる振舞いを示した。これは伝導電子と Yb の持つ局在した f 電子の混成が発達したことによる効果であると考えられる。すなわち混成による電子状態の変化が核と電子の結合定数である超微細結合定数を介して観測されたものと考えられる。このような振舞いは重い電子系化合物特有の振舞いであり、他の希土類化合物でも観測されている[22, 23]。表 4.3 に K - χ プロットの高温領域の傾きから求めた超微細結合定数 A_{hf} と折れ曲がる温度をまとめた。Al サイトにおける A_{hf} は B1~B3 のどのサイトの A_{hf} と比べても 2 倍程度大きいことになり、Al サイトに生じる内部磁場もまた B に生じる内部磁場よりも 2 倍程度大きいことになる。

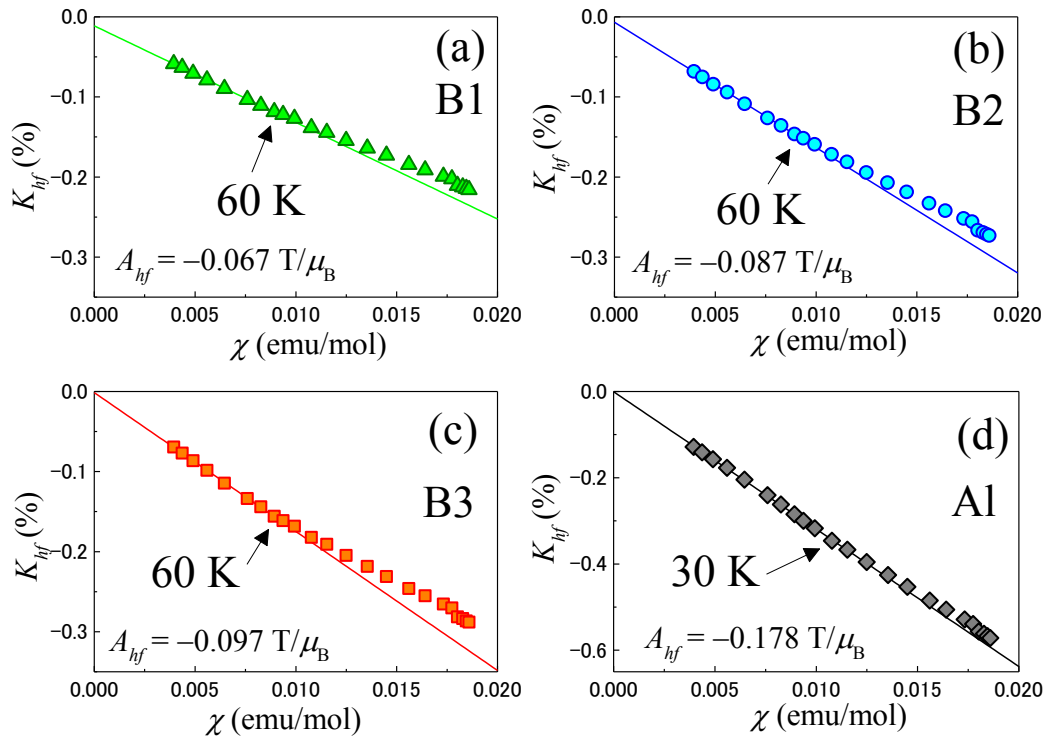


図4.5 温度を内部パラメータとして作成した (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) A1 サイトの K - χ プロット。実線は高温領域での直線によるフィッティング。

表4.3 B1～B3 と A1 の超微細結合定数と K - χ プロットが折れ曲がる温度

	B1	B2	B3	A1
A_{hf} [T/ μ_B]	-0.067	-0.087	-0.097	-0.178
T^* [K]	60	60	60	30

4.1.3 核磁気緩和率の温度変化

外部磁場を c 軸および ab 面内に印加して測定した B2 と A1 サイトの核磁気緩和率を温度で割った値 $1/T_1T$ の温度依存性を図 4.6 (a)、図 4.6 (b) に示す。まず B2 サイトの $1/T_1T$ に注目すると、外部磁場の方向によらず $1/T_1T$ は、10 K 以上の高温で局在的な f 電子の影響で降温に伴いほぼ T^{-1} に従って増大するが、6～8 K 以下の低温領域で一定値をとる (Korringa 則)。この振舞いは高温領域で局在電子的な性質を持つ Yb の f 電子が 6～8 K 以下でフェルミ液体的な性質に変化することに起因しており、重い電子系に現れる典型的な振舞いである。印加磁場が 5.0 T のとき、 $B \parallel c$ と $B \parallel ab$ で Korringa 則が成り立つ領域の $1/T_1T$ は同程度の値を示す。 $B \parallel c$ では 5.0 T から 0.6 T に印加磁場を下げると $1/T_1T$ が 6 K 以下でわずかに増大し、Korringa 則が成り立つ領域も低温にシフトした。磁場の大きさを内部パラメータとして、磁化率に対して B2 サイトの $1/T_1T$ をプロットしたものを図 4.7 (b) に示す。 $1/T_1T$ の増大は、磁化率の低磁場に向かった発散と整合していることが分かる。

外部磁場 5 T を c 軸に印加して測定した B2 と B3 サイトの $1/T_1T$ の温度依存性を図 4.7 に示す。B3 サイトの $1/T_1T$ は B2 と定性的には同じ温度依存性を示す。温度依存性に顕著な差はないが、B2 サイトの $1/T_1T$ の方が B3 サイトよりも 1.5~2 倍程度大きいことが分かる。

次に Al サイトの $1/T_1T$ に注目する。 c 軸に磁場を 5 T 印加したときの $1/T_1T$ は 2 K でピークを持つが、これは Yb 核と Al 核の間の交差緩和による寄与であると考えられ、電子系の異常を検出したものではない。 $B \parallel c$ ($B \parallel ab$) における $1/T_1T$ は 8 K~300 K (5 K~300 K) の高温領域で降温に伴い増加するが、B2 サイトの $1/T_1T$ と比較すると増加幅は小さい。8 K (5 K) 以下の低温領域では $1/T_1T$ は一定値をとり、フェルミ液体的な振舞いを示したが、B2 サイトの場合と異なり、 $B \parallel c$ における値より $B \parallel ab$ における値の方が明らかに大きく、 $1/T_1T$ が異方的であることが分かる。

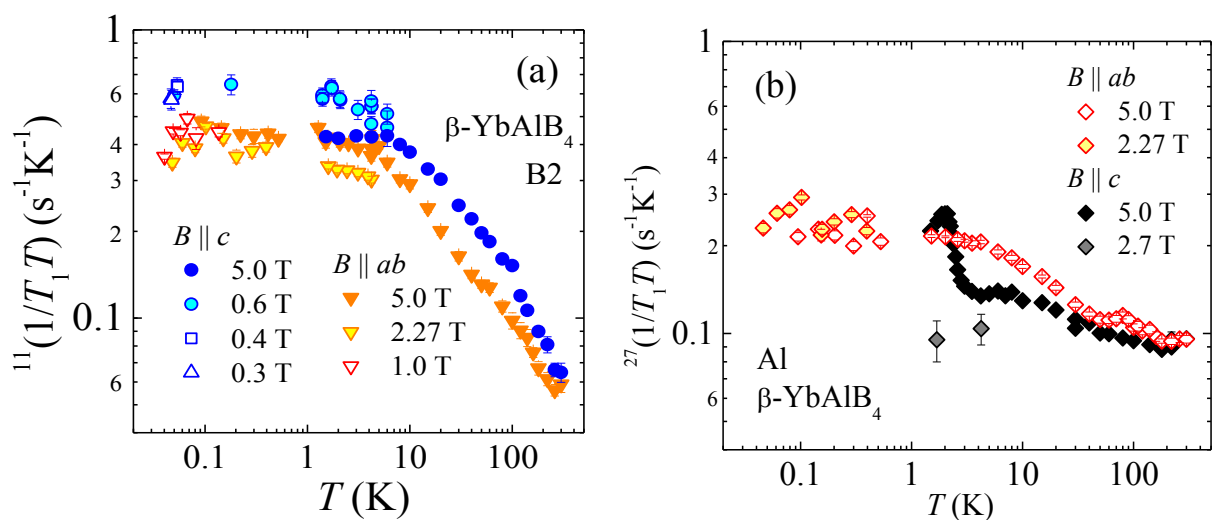


図 4.6 外部磁場を c 軸および ab 面方向に印加して測定した(a) B2 サイト、(b) Al サイトの $1/T_1T$ の温度依存性。

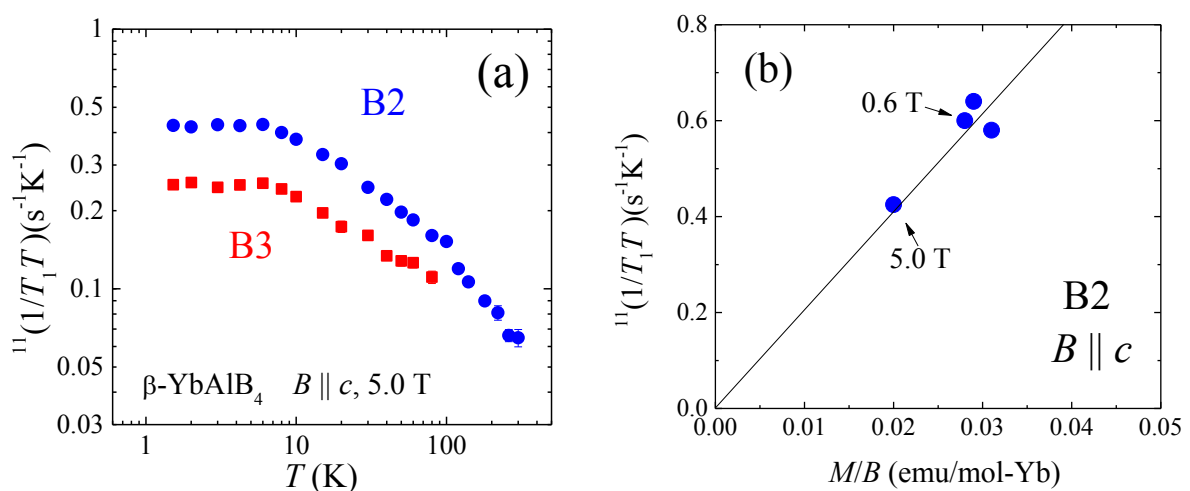


図 4.7 外部磁場 5T を c 軸に印加して測定した(a) B2 と B3 サイトの $1/T_1T$ の温度依存性と (b) 磁化率に対する B2 サイトの $1/T_1T$ の値。

4.2 圧力下における ^{11}B , ^{27}Al 核 NMR 測定

4.2.1 圧力校正

第3章で述べた圧力セルを用いて圧力を印加した後、4.2 K, 5.0 T で測定した ^{119}Sn と ^{195}Pt の NMR スペクトルを図 4.8 (a), (b) に示す。図中に黒い実線で示した目盛は、それぞれ先行研究で報告されている ^{119}Sn と ^{195}Pt の圧力下におけるナイトシフトの値を示している。圧力の印加は2回に分けて行ったが、いずれの実験でも ^{119}Sn 、 ^{195}Pt の NMR スペクトルの示す圧力は一致しており、それぞれ $P=3\text{ GPa}$, 8 GPa の圧力印加に成功したことが分かる。

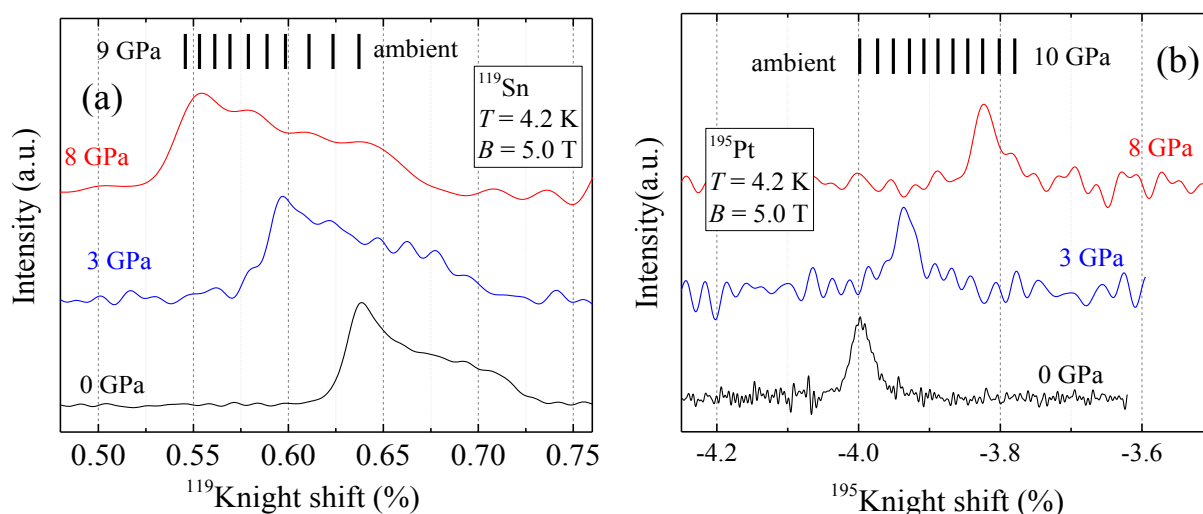


図 4.8 圧力印加後に、圧力校正のために 4.2 K, 5.0 T の下で測定した(a) ^{119}Sn と、(b) ^{195}Pt の NMR スペクトル。グラフ内の目盛は、先行研究[18]で報告されている 0 ~10 GPa までのナイトシフトの値を示す。

4.2.2 常圧のスペクトルとの比較

$P=3\text{ GPa}$ との比較

常圧および $P=3\text{ GPa}$ で c 軸に外部磁場 5 T を印加して測定した ^{11}B の NMR スペクトルを図 4.9 に示す。圧力印加時の測定では、常圧下の測定とは異なる $\beta\text{-YbAlB}_4$ の単結晶試料を用いて測定を行った。3 GPa の圧力印加ではラインの本数や線幅に変化は見られない。また、図 4.10 (a) に示すように B2 サイトの低周波側のサテライトラインは温度、外部磁場を低下させても変化がみられない。

図 1.7、図 1.8 に示したように、圧力媒体として Daphne 7373、Fluorinert を用いて 3 GPa の圧力を印加すると、電気抵抗率測定ではそれぞれ、8 K, 25 K 近傍で磁気相転移に伴う異常が観測されることが報告された[11, 12] が、これらの温度以下でも ^{11}B NMR スペクトルからは分裂や線幅の増大といった磁気転移に伴う異常は観測されなかった。圧力媒体の違い、静水圧性の違い、試料の純度の違いによって磁気転移温度が変化したことが原因として考えられる。

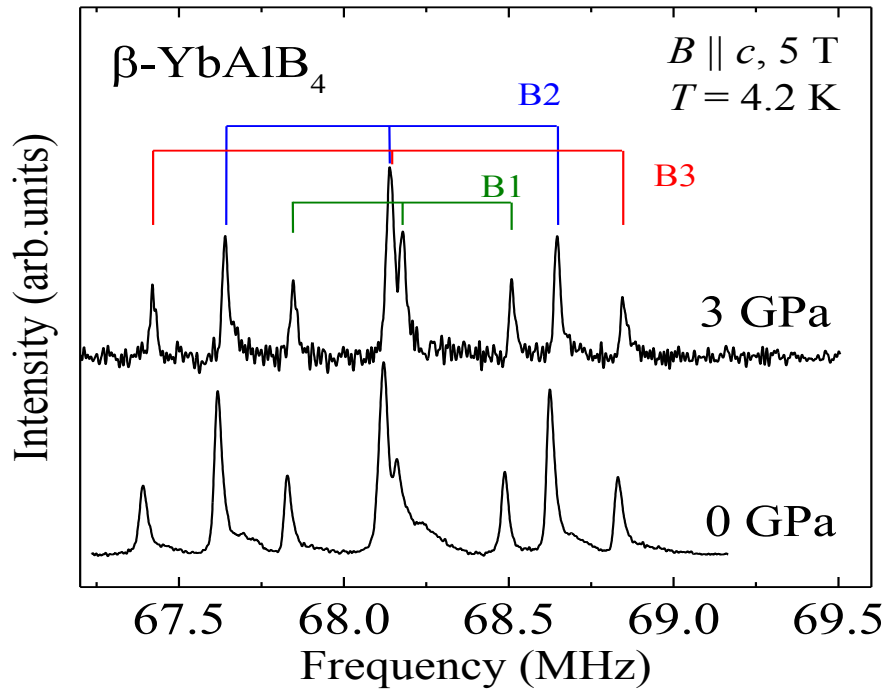


図 4.9 常圧および $P=3$ GPa で c 軸に外部磁場 5.0 T を印加して測定した ^{11}B の NMR スペクトル。B1 ~B3 サイトのアサインメントをそれぞれ緑、青、赤の実線で示す。

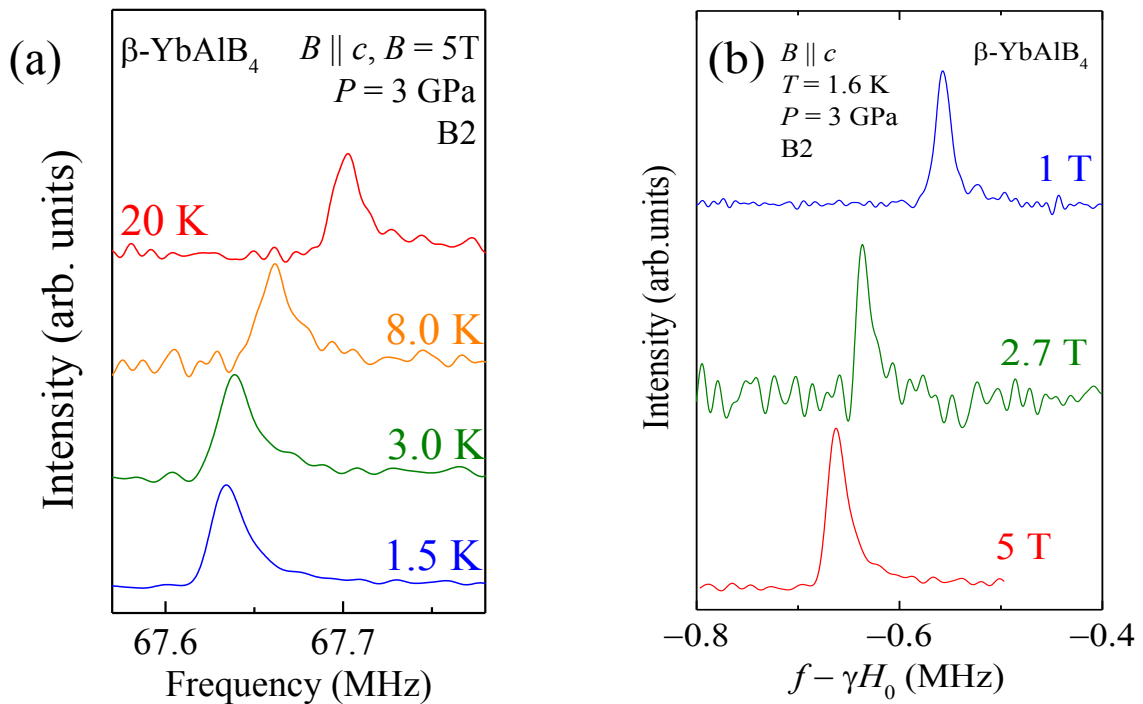


図 4.10 $P=3$ GPa において (a) 5 T の外部磁場を c 軸方向に印加して測定した B2 サイトの低周波側のサテライトラインの温度依存性と (b) 1.6 K で測定したサテライトラインの磁場依存性。

$P = 8 \text{ GPa}$ における NMR スペクトル

$P = 8 \text{ GPa}$ 、 $B(\parallel c) = 5 \text{ T}$ を印加して測定した ^{11}B の NMR スペクトルの温度依存性を図 4.11 (a) に示す。10 K 以上では常圧と同様に 8 本のラインが観測できるが、8 K 以下で ^{11}B NMR スペクトルは複雑に分裂する。図 4.11 (b) は B2 サイトの低周波側のサテライトラインが温度の低下に伴い分裂する様子を示している。

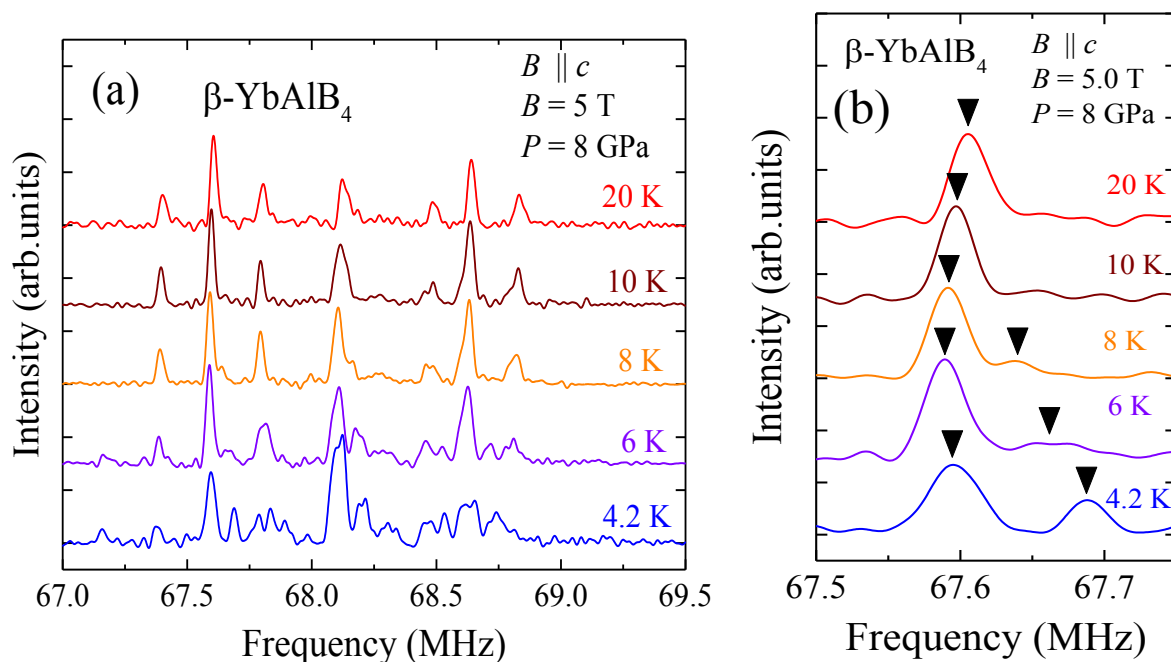


図 4.11 (a) 圧力 $P = 8 \text{ GPa}$ を印加して測定した ^{11}B の NMR スペクトルの温度依存性。
(b) 67.50 ~67.75 MHz の拡大図。図中の黒い矢印は B2 サイト低周波側のサテライトラインが低温に向かって分裂する様子を示す。

c 軸に磁場を 1 T, 5 T 印加したときの ^{11}B NMR スペクトルを図 4.12 に示す。図中の実線は B1 ~B3 サイトのアサインメントを表しており、5 T と 1 T で分裂の仕方が変化していることが分かる。それぞれの磁場における四重極分裂幅の圧力依存性を図 4.13 に示す。分裂の仕方が異なっても、四重極分裂幅が磁場や圧力によって大きく変化したわけではない。

図 4.14 に B1~B3 サイトに生じる内部磁場の磁場依存性を示す。B1 サイトに生じた内部磁場はゼロ磁場に向かって消滅するが、B2、B3 サイトの内部磁場はゼロ磁場に向かって有限の値を残す。これは内部磁場が外部磁場に誘起されたものではなく、自発磁化から生じているものであることを示唆する。したがって、1 T における B2、B3 サイトの分裂は磁気秩序に伴ったものであると考えることができる。また、5 T でスペクトルの分裂の様子が変化したことは、磁場印加により、磁気構造が変化したものと考えられる。

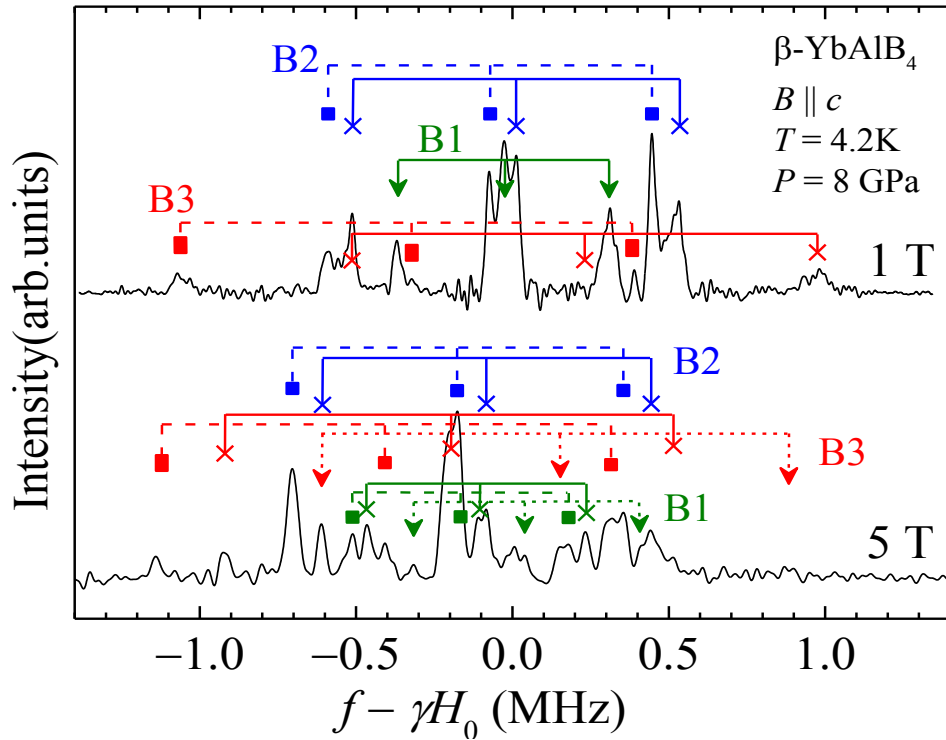


図 4.12 圧力 $P=8$ GPa、温度 $T=4.2$ K において c 軸に 1 T と 5 T を印加して測定した ^{11}B NMR スペクトル。各スペクトルにおける B1~B3 サイトのアサインメントを緑、青、赤でそれぞれ示す。

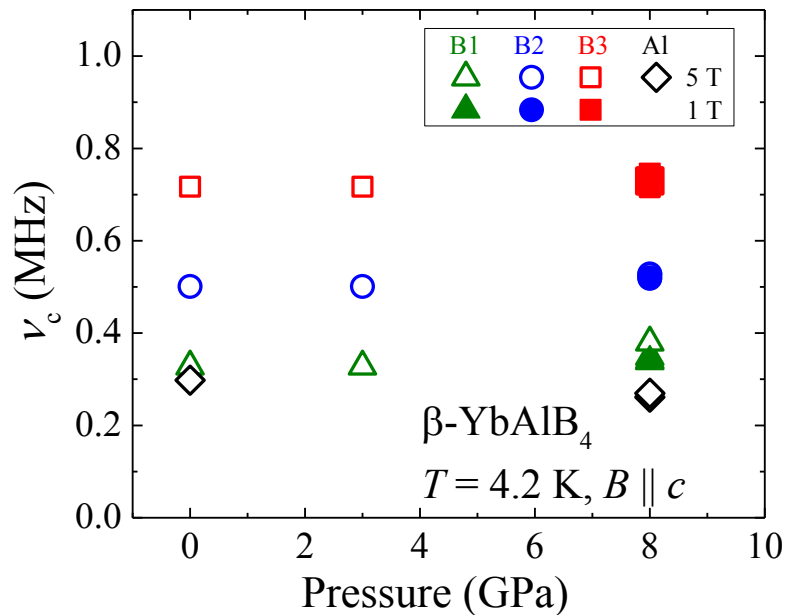


図 4.13 c 軸に磁場を 1.0 T, 5.0 T 印加して測定した B1~B3, Al サイトの四重極分裂の圧力依存性。

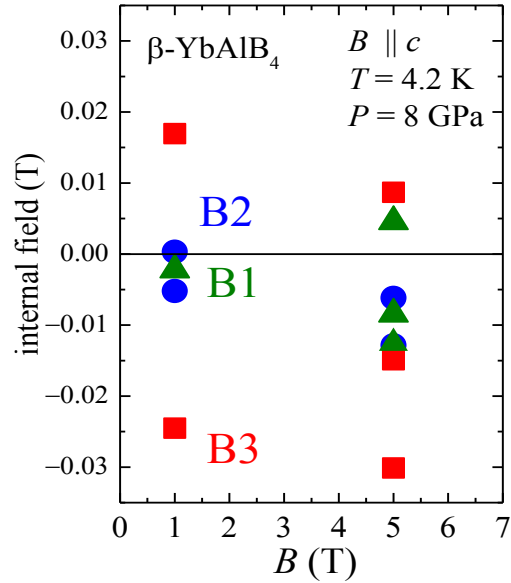


図 4.14 圧力 $P = 8$ GPa、温度 $T = 4.2$ K において c 軸に 1 T と 5 T を印加して測定した B1~B3 サイトに生じる内部磁場の磁場依存性。

$P = 8$ GPa、 $B (\parallel c) = 5$ T を印加して測定した ^{27}Al NMR スペクトルの温度依存性を図 4.15 (a) に示す。 ^{11}B のスペクトルと同様、10 K 以上の高温では常圧での測定と同様に 5 本のラインが観測されたが、4.2 K のスペクトルは 10 本に分裂した。センターラインのスペクトルの温度依存性を図 4.15 (b) に示す。温度の低下に伴い、スペクトルの分裂幅が広がる様子が分かる。Al サイトに生じる内部磁場で評価すると、図 4.16 に示すように 8 K 付近から内部磁場が連続的に変化していくことが分かる。

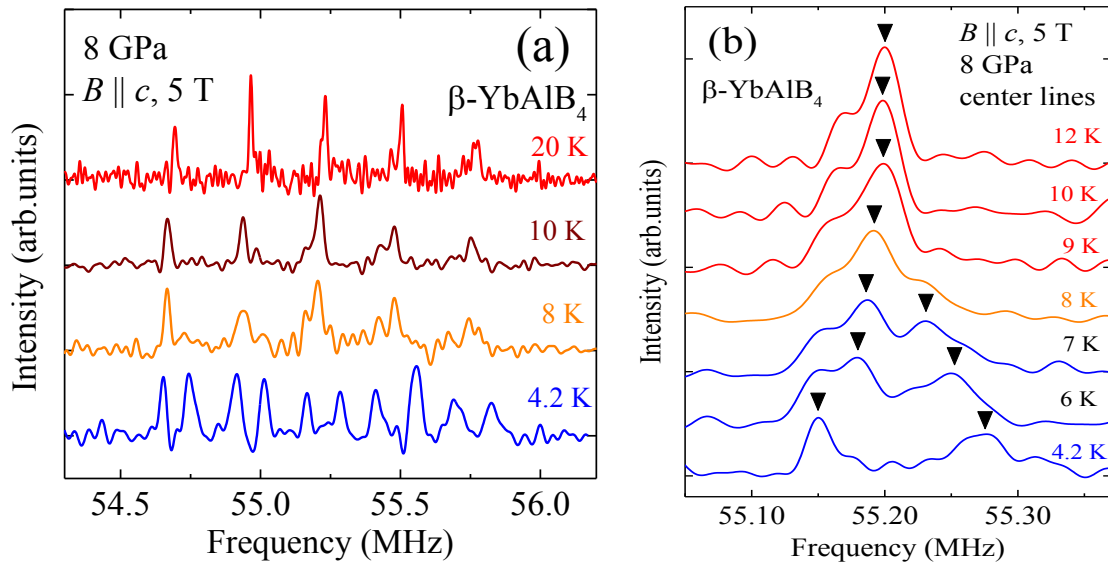


図 4.15 (a) 圧力 $P = 8$ GPa を印加し、 c 軸に 5 T の外部磁場を印加して測定した ^{27}Al の NMR スペクトルの温度依存性。(b) ^{27}Al のセンターラインのスペクトルの温度変化。図中の黒い矢印はスペクトルの分裂の様子を示す。

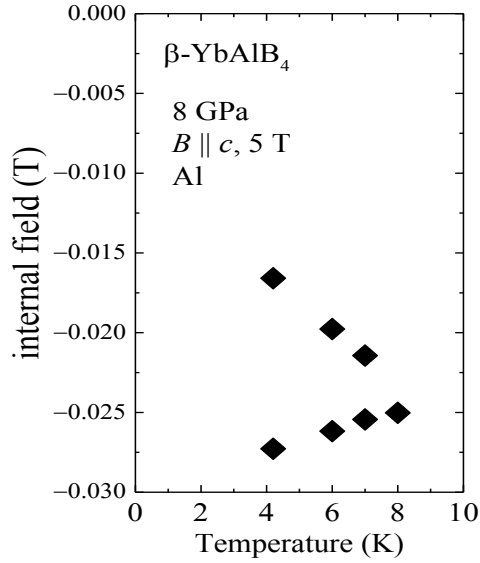


図 4.16 ^{27}Al サイトに生じる内部磁場の温度依存性。

$P = 8 \text{ GPa}$ における B1~B3 と Al サイトの分裂数の磁場依存性を表 4.4 にまとめた。外部磁場が変化すると磁気構造も変化するものと考えられる。第 5 章以降では、磁場を 1 T 印加したときの ^{11}B NMR スペクトルを説明できる磁気構造について考察する。

表 4.4 圧力 $P = 8 \text{ GPa}$ を印加し、温度 $T = 4.2 \text{ K}$ 、外部磁場 $B = 1, 5 \text{ T}$ で観測された B1~B3 と Al のスペクトルの分裂数。

磁場 B (T)	分裂の数			
	B1	B2	B3	Al
1	1	2	2	exp. desired
5	3	2	3	2

第5章 解析と考察

5.1 常圧下における揺らぎの解析

5.1.1 核磁気緩和率と磁気揺らぎの関係

第2章でも述べたように、核磁気緩和率 $1/T_1$ は一般に内部磁場の相関関数を用いて、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{2} \int dt e^{-i\omega t} \langle [B_{hf}^+(t), B_{hf}^-(0)] \rangle \quad (5.1)$$

と書くことができる。ただし、

$$B_{hf}^\pm(t) = B_{hf,\mu}(t) \pm iB_{hf,\nu}(t) \quad (5.2)$$

であり、 μ, ν は外部磁場に垂直で互いに直交する2成分である。また、 $[,]$ は

$$[A(t), B(0)] \equiv \frac{A(t)B(0) + B(t)A(0)}{2} \quad (5.3)$$

を表す。内部磁場は実空間表記された超微細結合テンソル $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ と磁気モーメント $\mathbf{S}(\mathbf{r}_j)$ を用いて、

$$\mathbf{B}_{hf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_j) \quad (5.4)$$

と書くことができる。 $A(\mathbf{r}_j), S(\mathbf{r}_j)$ はそれぞれ

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}) = \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (5.5)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \mathbf{S}(\mathbf{r}_j) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (5.6)$$

の様にフーリエ変換され、式 (5.4) は

$$\mathbf{B}_{hf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \mathbf{A}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{q}) \quad (5.7)$$

と書きなおすことができる。

$\beta\text{-YbAlB}_4$ のようにスピンのイジング異方的である場合、 $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ は c 成分しか持たないとして、 a 軸、 b 軸、 c 軸に外部磁場を印加したときの $1/T_1$ を書き下すと、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_a = \frac{\gamma_N^2}{2} \{|A(\mathbf{q})_{bc}|^2 + |A(\mathbf{q})_{cc}|^2\} S_{cc}(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.8)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_b = \frac{\gamma_N^2}{2} \{|A(\mathbf{q})_{cc}|^2 + |A(\mathbf{q})_{ac}|^2\} S_{cc}(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_c = \frac{\gamma_N^2}{2} \{|A(\mathbf{q})_{ac}|^2 + |A(\mathbf{q})_{bc}|^2\} S_{cc}(\mathbf{q}, \omega) \quad (5.10)$$

を得る。ただし、

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \int dt e^{-i\omega t} \langle \{S(\mathbf{q})_\mu(t), S(-\mathbf{q})_\nu(0)\} \rangle \quad (5.11)$$

は、スピンの揺らぎの相関関数である。また、 $|A(\mathbf{q})_{cc}|^2$ などは超微細構造因子と呼ばれる。

5.1.2 ^{11}B と ^{27}Al の超微細構造因子

以下では、B1~B3 と Al サイトに対する超微細構造因子を計算する。計算の過程は文献 [24] を参考にした。

Yb の電子スピンは ^{11}B 核や ^{27}Al 核と超微細結合定数 A_{hf} を介して結合する。Yb は単位格子中に 4 つ存在しているが、B1~B3 と Al サイトに隣接する Yb を区別するため Yb1~Yb8 を図 5.1 (a) のように定義する。さらに今後の議論での便宜上 B サイトを区別するために B1a, b, B2a, b, B3a, b を図 5.2 (b) のように定義する。

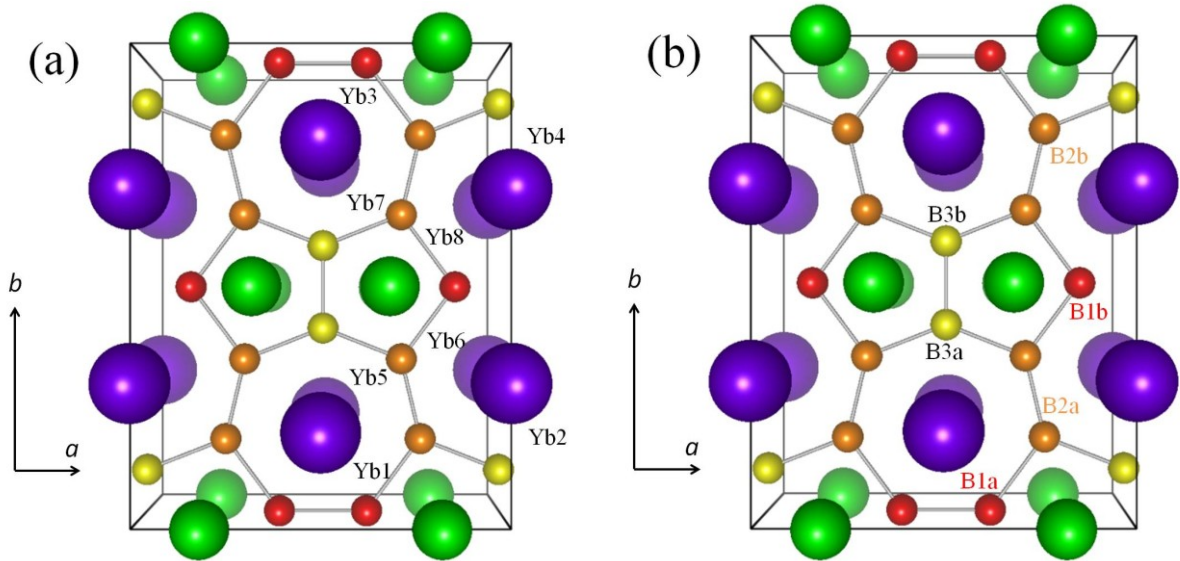


図 5.1 c 軸方向から見たときの $\beta\text{-YbAlB}_4$ の結晶構造と(a) Yb の番号付および (b) B1、B2、B3 の番号付。紫球は Yb、緑球は Al、赤、橙、黄球はそれぞれ B1~B3 を表す。

B1 サイト

図 5.2 で示した Yb1, Yb3, Yb5, Yb7 の位置ベクトルは、

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 - d)b \\ c \end{pmatrix}, \mathbf{r}_3 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (d - 1/2)b \\ c \end{pmatrix}, \mathbf{r}_5 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 - d)b \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{r}_7 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (d - 1/2)b \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

と書くことができる。ただし、 a, b, c は β -YbAlB₄ の格子定数、 $d = 0.30059$ である。

図 5.2 に示すように B1a サイトは 4 つの隣接 Yb サイト (Yb1, 3, 5, 7) を持つ。 $\mathbf{A}_i(N)$ は Yb_{*i*} と原子核 N の間の超微細結合テンソルであり、B1a と Yb1 の超微細結合テンソル $\mathbf{A}_1(\text{B1a})$ は、

$$\mathbf{A}_1(\text{B1a}) = \begin{pmatrix} A_{aa}(\text{B1a}) & A_{ab}(\text{B1a}) & A_{ac}(\text{B1a}) \\ A_{ba}(\text{B1a}) & A_{bb}(\text{B1a}) & A_{bc}(\text{B1a}) \\ A_{ca}(\text{B1a}) & A_{cb}(\text{B1a}) & A_{cc}(\text{B1a}) \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

と表すことができる。式が煩雑になるため各成分の引数を省略し $\mathbf{A}_{ii}(\text{B1a})$ を \mathbf{A}_{ii} と表記する。B1 サイトの持つ対称性 ($2mm$) から、超微細結合テンソル $\mathbf{A}_3(\text{B1a})$, $\mathbf{A}_5(\text{B1a})$, $\mathbf{A}_7(\text{B1a})$ は $\mathbf{A}_1(\text{B1a})$ のパラメータを用いてそれぞれ

$$\mathbf{A}_3(\text{B1a}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{A}_1(\text{B1a}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{aa} & -A_{ab} & A_{ac} \\ -A_{ba} & A_{bb} & -A_{bc} \\ A_{ca} & -A_{cb} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

$$\mathbf{A}_5(\text{B1a}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{A}_1(\text{B1a}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{aa} & A_{ab} & -A_{ac} \\ A_{ba} & A_{bb} & -A_{bc} \\ -A_{ca} & -A_{cb} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

$$\mathbf{A}_7(\text{B1a}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{A}_3(\text{B1a}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{aa} & -A_{ab} & -A_{ac} \\ -A_{ba} & A_{bb} & A_{bc} \\ -A_{ca} & A_{cb} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

と表すことができる。超微細結合テンソルをフーリエ変換すると

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{q}) &\sim \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \\ &= \begin{pmatrix} A_{aa}(\text{B1})\Theta_1(\mathbf{q}) & A_{ab}(\text{B1})\Theta_2(\mathbf{q}) & A_{ac}(\text{B1})\Theta_4(\mathbf{q}) \\ A_{ba}(\text{B1})\Theta_2(\mathbf{q}) & A_{bb}(\text{B1})\Theta_1(\mathbf{q}) & A_{bc}(\text{B1})\Theta_3(\mathbf{q}) \\ A_{ca}(\text{B1})\Theta_4(\mathbf{q}) & A_{cb}(\text{B1})\Theta_3(\mathbf{q}) & A_{cc}(\text{B1})\Theta_1(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.17)$$

を得る。ただし、

$$\Theta_1(\mathbf{q}) = 4 * \exp\left[i\frac{q_a a + q_c c}{2}\right] \cos\left[\left(\frac{1}{2} - d\right)q_b b\right] \cos\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.18)$$

$$\Theta_2(\mathbf{q}) = 4i * \exp\left[i\frac{q_a a + q_c c}{2}\right] \sin\left[\left(\frac{1}{2} - d\right)q_b b\right] \cos\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.19)$$

$$\Theta_3(\mathbf{q}) = -4 * \exp\left[i\frac{q_a a + q_c c}{2}\right] \sin\left[\left(\frac{1}{2} - d\right)q_b b\right] \sin\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.20)$$

$$\Theta_4(\mathbf{q}) = 4i * \exp\left[i\frac{q_a a + q_c c}{2}\right] \cos\left[\left(\frac{1}{2} - d\right)q_b b\right] \sin\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.21)$$

である。

式 (5.17) ~ (5.21) を用いて超微細結合テンソルの cc , ac , bc 成分の二乗を計算すると、超微細構造因子

$$|A(\mathbf{q})_{ac}(B1)|^2 = 16A_{ac}^2(B1) \cos^2(0.19941q_b b) \sin^2\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.22)$$

$$|A(\mathbf{q})_{bc}(B1)|^2 = 16A_{bc}^2(B1) \sin^2(0.19941q_b b) \sin^2\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.23)$$

$$|A(\mathbf{q})_{cc}(B1)|^2 = 16A_{cc}^2(B1) \cos^2(0.19941q_b b) \cos^2\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.24)$$

を得る。

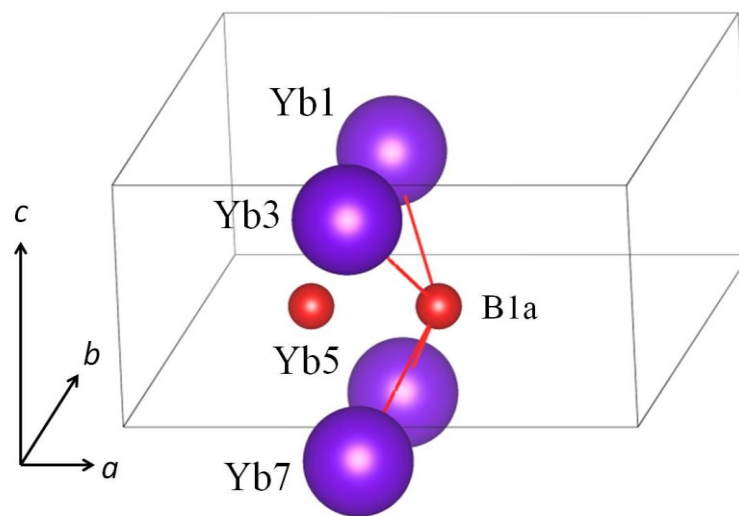


図 5.2 B1a サイトと隣接する Yb サイトの位置関係。

B2 サイト

図 5.3 で示した Yb1, Yb2, Yb5, Yb6 の位置ベクトルは、

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 - d)b \\ c \end{pmatrix}, \mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ db \\ c \end{pmatrix}, \mathbf{r}_5 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 - d)b \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{r}_6 = \begin{pmatrix} 0 \\ db \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

と書くことができる。

B2a サイトは、図 5.3 に示すように 4 つの隣接 Yb サイトを持ち、Yb1 との結合テンソル $\mathbf{A}_1(\text{B2a})$ 、Yb2 との結合テンソル $\mathbf{A}_2(\text{B2a})$ を

$$\mathbf{A}_1(\text{B2a}) = \begin{pmatrix} A_{aa}(\text{B2a}) & A_{ab}(\text{B2a}) & A_{ac}(\text{B2a}) \\ A_{ba}(\text{B2a}) & A_{bb}(\text{B2a}) & A_{bc}(\text{B2a}) \\ A_{ca}(\text{B2a}) & A_{cb}(\text{B2a}) & A_{cc}(\text{B2a}) \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

$$\mathbf{A}_2(\text{B2a}) = \begin{pmatrix} A'_{aa}(\text{B2a}) & A'_{ab}(\text{B2a}) & A'_{ac}(\text{B2a}) \\ A'_{ba}(\text{B2a}) & A'_{bb}(\text{B2a}) & A'_{bc}(\text{B2a}) \\ A'_{ca}(\text{B2a}) & A'_{cb}(\text{B2a}) & A'_{cc}(\text{B2a}) \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

と表すことができる。B2 の持つ対称性 ($\dots m$) から、

$$\mathbf{A}_5(\text{B2a}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{A}_1(\text{B2a}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{aa} & A_{ab} & -A_{ac} \\ A_{ba} & A_{bb} & -A_{bc} \\ -A_{ca} & -A_{cb} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

$$\mathbf{A}_6(\text{B2a}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{A}_2(\text{B2a}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A'_{aa} & A'_{ab} & -A'_{ac} \\ A'_{ba} & A'_{bb} & -A'_{bc} \\ -A'_{ca} & -A'_{cb} & A'_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

を得る。超微細結合テンソルをフーリエ変換すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{q})(\text{B2}) &= \begin{pmatrix} A_{aa}(\text{B2})\theta_5(\mathbf{q}) & A_{ab}(\text{B2})\theta_5(\mathbf{q}) & A_{ac}(\text{B2})\theta_6(\mathbf{q}) \\ A_{ba}(\text{B2})\theta_5(\mathbf{q}) & A_{bb}(\text{B2})\theta_5(\mathbf{q}) & A_{bc}(\text{B2})\theta_6(\mathbf{q}) \\ A_{ca}(\text{B2})\theta_6(\mathbf{q}) & A_{cb}(\text{B2})\theta_6(\mathbf{q}) & A_{cc}(\text{B2})\theta_5(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} A'_{aa}(\text{B2})\theta'_5(\mathbf{q}) & A'_{ba}(\text{B2})\theta'_5(\mathbf{q}) & A'_{ac}(\text{B2})\theta'_6(\mathbf{q}) \\ A'_{ba}(\text{B2})\theta'_5(\mathbf{q}) & A'_{bb}(\text{B2})\theta'_5(\mathbf{q}) & A'_{bc}(\text{B2})\theta'_6(\mathbf{q}) \\ A'_{ca}(\text{B2})\theta'_6(\mathbf{q}) & A'_{cb}(\text{B2})\theta'_6(\mathbf{q}) & A'_{cc}(\text{B2})\theta'_5(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.30)$$

を得る。ただし、

$$\theta_5(\mathbf{q}) = 2 * \exp \left[i \frac{q_a a + (1 - 2d)q_b b + q_c c}{2} \right] \cos \left(\frac{q_c c}{2} \right) \quad (5.31)$$

$$\theta_6(\mathbf{q}) = 2i * \exp \left[i \frac{q_a a + (1 - 2d)q_b b + q_c c}{2} \right] \sin \left(\frac{q_c c}{2} \right) \quad (5.32)$$

$$\theta'_5(\mathbf{q}) = 2 * \exp \left[i \frac{2dq_b b + q_c c}{2} \right] \cos \left(\frac{q_c c}{2} \right) \quad (5.33)$$

$$\theta'_6(\mathbf{q}) = 2i * \exp \left[i \frac{2dq_b b + q_c c}{2} \right] \sin \left(\frac{q_c c}{2} \right) \quad (5.34)$$

である。

式 (5.30) ~ (5.34) を用いて超微細結合テンソルの cc , ac , bc 成分の二乗を計算すると、超微細構造因子

$$|A(\mathbf{q})_{ac}(B2)|^2 = 4[A_{ac}^2(B2) + A'_{ac}{}^2(B2) + 2A_{ac}(B2)A'_{ac}(B2) \cos\left(\frac{q_a a}{2} + 0.10118q_b b\right)] \sin^2\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.35)$$

$$|A(\mathbf{q})_{bc}(B2)|^2 = 4[A_{bc}^2(B2) + A'_{bc}{}^2(B2) + 2A_{bc}(B2)A'_{bc}(B2) \cos\left(\frac{q_a a}{2} + 0.10118q_b b\right)] \sin^2\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.36)$$

$$|A(\mathbf{q})_{cc}(B2)|^2 = 4[A_{cc}^2(B2) + A'_{cc}{}^2(B2) + 2A_{cc}(B2)A'_{cc}(B2) \cos\left(\frac{q_a a}{2} + 0.10118q_b b\right)] \cos^2\left(\frac{q_c c}{2}\right) \quad (5.37)$$

を得る。

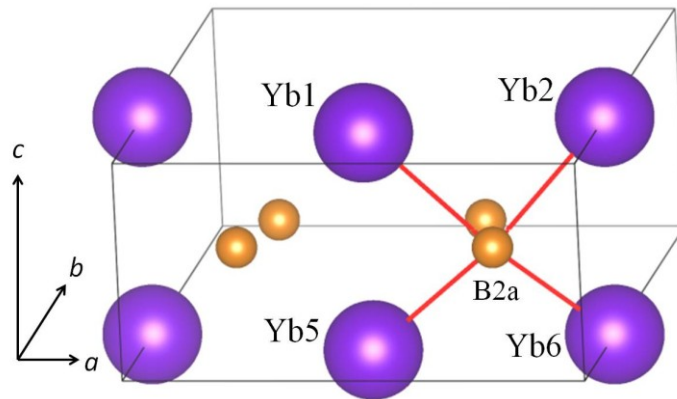


図 5.3 B2a サイトと隣接する Yb サイトの位置関係。

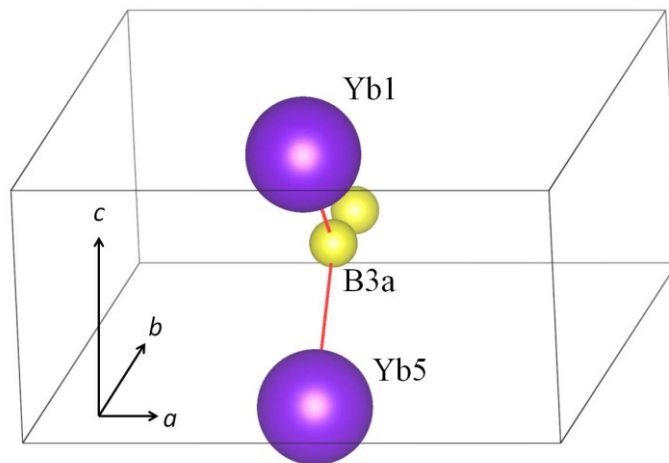


図 5.4 B3a サイトと隣接する Yb サイトの位置関係。

B3 サイト

図 5.4 で示した Yb1, Yb5 の位置ベクトルは、

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 - d)b \\ c \end{pmatrix}, \mathbf{r}_5 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 - d)b \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

と書くことができる。

B3a サイトは図 5.4 に示すように 2 つの隣接 Yb サイトを持つ。B3a サイトと Yb1 の結合は a 軸に垂直な鏡面上に存在するので

$$\mathbf{A}_1(\text{B3a}) = \begin{pmatrix} A_{aa}(\text{B3a}) & 0 & 0 \\ 0 & A_{bb}(\text{B3a}) & A_{bc}(\text{B3a}) \\ 0 & A_{cb}(\text{B3a}) & A_{cc}(\text{B3a}) \end{pmatrix} \quad (5.39)$$

と表すことができる。B3 サイトの持つ対称性 ($m2m$) から

$$\mathbf{A}_5(\text{B3a}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{A}_1(\text{B3a}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & A_{bb} & -A_{bc} \\ 0 & -A_{cb} & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.40)$$

を得る。B3a サイトにおける超微細結合テンソルをフーリエ変換すると

$$\mathbf{A}(\mathbf{q})(\text{B3}) = \begin{pmatrix} A_{aa}(\text{B3})\theta_7(\mathbf{q}) & 0 & 0 \\ 0 & A_{bb}(\text{B3})\theta_7(\mathbf{q}) & A_{bc}(\text{B3})\theta_8(\mathbf{q}) \\ 0 & A_{cb}(\text{B3})\theta_8(\mathbf{q}) & A_{cc}(\text{B3})\theta_7(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \quad (5.41)$$

を得る。ただし、

$$\theta_7(\mathbf{q}) = 2 * \exp \left[i \frac{q_a a + (1 - 2d)q_b b}{2} \right] \cos \left(\frac{q_c c}{2} \right) \quad (5.42)$$

$$\theta_8(\mathbf{q}) = 2i * \exp \left[i \frac{q_a a + (1 - 2d)q_b b}{2} \right] \sin \left(\frac{q_c c}{2} \right) \quad (5.43)$$

と書ける。式 (5.41) ~ (5.43) を用いて超微細構造因子を計算すると、

$$|A(\mathbf{q})_{ac}(\text{B3})|^2 = 0 \quad (5.44)$$

$$|A(\mathbf{q})_{bc}(\text{B3})|^2 = 4A_{bc}^2(\text{B3}) \sin^2 \left(\frac{q_c c}{2} \right) \quad (5.45)$$

$$|A(\mathbf{q})_{cc}(\text{B3})|^2 = 4A_{cc}^2(\text{B3}) \cos^2 \left(\frac{q_c c}{2} \right) \quad (5.46)$$

を得る。

Al サイト

図 5.5 で示した Yb1 ~ Yb4 の位置ベクトルは、

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 - d)b \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ db \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{r}_3 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 + d)b \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{r}_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ (1 - d)b \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.47)$$

と書くことができる。

Al サイトは図 5.5 に示すように 4 つの隣接 Yb サイトを持つ。Al サイトと Yb1, Yb2 の結合は c 軸に垂直な鏡面上に存在するので

$$\mathbf{A}_1(\text{Al}) = \begin{pmatrix} A_{aa}(\text{Al}) & A_{ab}(\text{Al}) & 0 \\ A_{ba}(\text{Al}) & A_{bb}(\text{Al}) & 0 \\ 0 & 0 & A_{cc}(\text{Al}) \end{pmatrix} \quad (5.48)$$

$$\mathbf{A}_2(\text{Al}) = \begin{pmatrix} A'_{aa}(\text{Al}) & A'_{ab}(\text{Al}) & 0 \\ A'_{ba}(\text{Al}) & A'_{bb}(\text{Al}) & 0 \\ 0 & 0 & A'_{cc}(\text{Al}) \end{pmatrix} \quad (5.49)$$

と表すことができる。Al サイトの持つ対称性 ($2mm$) から、

$$\mathbf{A}_3(\text{Al}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{A}_1(\text{Al}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{aa} & -A_{ab} & 0 \\ -A_{ba} & A_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & A_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.50)$$

$$\mathbf{A}_4(\text{Al}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{A}_2(\text{Al}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A'_{aa} & -A'_{ab} & 0 \\ -A'_{ba} & A'_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & A'_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.51)$$

を得る。超微細結合テンソルをフーリエ変換すると

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{q})(\text{Al}) &= \begin{pmatrix} A_{aa}(\text{Al})\Theta_9(\mathbf{q}) & A_{ab}(\text{Al})\Theta_{10}(\mathbf{q}) & 0 \\ A_{ba}(\text{Al})\Theta_{10}(\mathbf{q}) & A_{bb}(\text{Al})\Theta_9(\mathbf{q}) & 0 \\ 0 & 0 & A_{cc}(\text{Al})\Theta_9(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} A'_{aa}(\text{Al})\Theta'_9(\mathbf{q}) & A'_{ba}(\text{Al})\Theta'_{10}(\mathbf{q}) & 0 \\ A'_{ba}(\text{Al})\Theta'_{10}(\mathbf{q}) & A'_{bb}(\text{Al})\Theta'_9(\mathbf{q}) & 0 \\ 0 & 0 & A'_{cc}(\text{Al})\Theta'_9(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.52)$$

を得る。ただし、

$$\Theta_9(\mathbf{q}) = 2 * \exp\left[i \frac{q_a a + q_b b}{2}\right] \cos(dq_b b) \quad (5.53)$$

$$\Theta_{10}(\mathbf{q}) = -2i * \exp\left[i \frac{q_a a + q_b b}{2}\right] \sin(dq_b b) \quad (5.54)$$

$$\Theta'_9(\mathbf{q}) = 2 * \exp\left[i \frac{q_b b}{2}\right] \cos\left[\left(\frac{1}{2} - d\right) q_b b\right] \quad (5.55)$$

$$\Theta'_{10}(\mathbf{q}) = -2i * \exp\left[i \frac{q_b b}{2}\right] \sin\left[\left(\frac{1}{2} - d\right) q_b b\right] \quad (5.56)$$

である。

Alの超微細結合テンソルの ac, bc 成分はゼロなので、超微細構造因子は cc 成分のみ値を持つ。
式 (5.52), (5.53), (5.55) を用いて超微細構造因子を計算すると、

$$|A(\mathbf{q})_{cc}(\text{Al})|^2 = 4[A_{cc}^2(\text{Al}) \cos^2(0.30059q_b b) + A_{cc}'^2(\text{Al}) \cos^2(0.19941q_b b) + 2A_{cc}(\text{Al})A_{cc}'(\text{Al}) \cos\left(\frac{q_a a}{2}\right) \cos(0.30059q_b b)\cos(0.19941q_b b)] \quad (5.57)$$

と書くことができる。

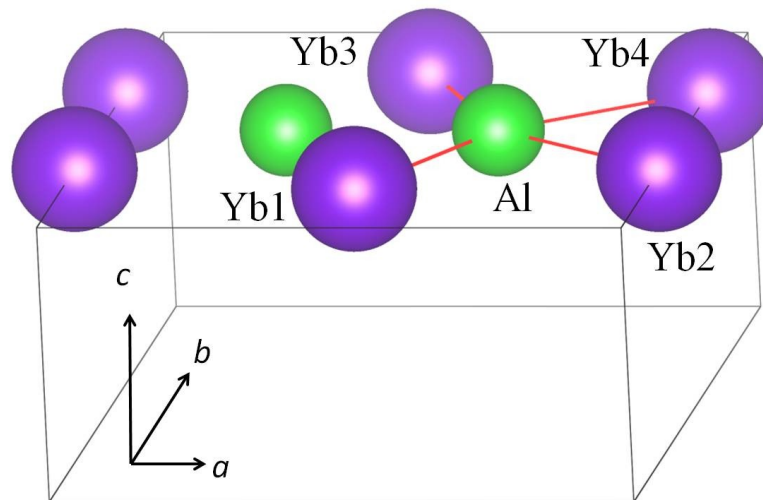


図 5.5 Al サイトと隣接する Yb サイトの位置関係。

5.1.3 B2, Al サイトで観た磁気揺らぎ

常圧において $1/T_1$ 測定を行った B2 と Al サイトに注目する。 $1/T_1$ がイジング異方的な磁気揺らぎに支配されている場合の核磁気緩和率の式 (5.8) ~ (5.10) と、Al サイトにおける超微細構造因子の式 (5.57)、Al サイトにおける $A(\mathbf{q})_{ac}$ と $A(\mathbf{q})_{bc}$ がゼロであることから、

$${}^{27}\left(\frac{1}{T_1}\right)_c \ll {}^{27}\left(\frac{1}{T_1}\right)_a, {}^{27}\left(\frac{1}{T_1}\right)_b \quad (5.58)$$

となることが予想される。一方、B2 サイトにおける超微細構造因子の式 (5.35)~(5.37) から、B2 サイトでは $A(\mathbf{q})_{ac}$ と $A(\mathbf{q})_{bc}$ がゼロになる必要がないので、超微細結合テンソルの非対角成分と q の値によっては Al のような $1/T_1$ の強い異方性が現れないと考えられる。実験結果を見ると、図 4.6 (a), (b) に示すように B2 サイトの $1/T_1 T$ は 10 K 以下の Korringa 則が成り立つ領域において、等方的であるのに対し、Al サイトでは $B \parallel c$ における $1/T_1 T$ より $B \parallel ab$ における値の方が明らかに大きく、強い異方的を示す。これは $1/T_1$ を介してイジング異方的な磁気揺らぎが観測されていることを示唆する。

次に、常圧下における B2 サイトと Al サイトの $1/T_1$ の振舞いと磁気揺らぎの関係を考察する。第 2 章でも述べた通り、修正された Korringa 則が成り立つとき Yb の磁気揺らぎの性質を反映した値である $K(\alpha)$ は、

$$K(\alpha) = \frac{\hbar}{4\pi k_B} * \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} * \frac{1}{T_1 T} * \frac{1}{K_S^2} \quad (5.59)$$

と見積ることができる。ここで式 (5.59) は等方的な磁気揺らぎを仮定しているが、 β -YbAlB₄ は c 軸を容易軸とするイジング異方性 ($S_a = S_b = 0, S_c \neq 0$) を持つ。 $1/T_1$ の式 (5.8) ~ (5.10) と B2 と Al サイトにおける超微細構造因子の式 (5.35) ~ (5.37), (5.57) から、 c 軸方向の磁気モーメントの揺らぎを検出するためには $B \parallel ab$ における $1/T_1 T$ と、 $B \parallel c$ におけるナイトシフト K を用いて $K(\alpha)$ を見積もれば良いことが分かる。 $K(\alpha)$ は B2 サイトと Al サイトで検出している揺らぎが同一であれば測定する原子核によらず一定値を取るはずであるが、図 5.6 に示すように Al サイトの $K(\alpha)$ は B2 に比べて 1/4 程度に抑制されている。これは (1) Al と B2 サイトがそれぞれ異なるバンド由来の電子による磁気揺らぎを検出している、もしくは (2) Al と B2 サイトで超微細構造因子の波数依存性が異なることにより、それぞれのサイトが異なる周期性を持つ磁気揺らぎを選択的に検出することに起因すると考えられる。ここでは (2) の可能性を検討する。

$q_a = 0$ における Al サイトと B2 サイトの構造因子 $|A(\mathbf{q})_{cc}|^2$ の q_b 依存性の比較を図 5.7 に示す。ここでの q_c は B2 サイトにおける $|A(\mathbf{q})_{cc}|^2$ の q_b 依存性を定性的には変化させないので $q_c = 0$ とした。 $q_b = 2\pi/b$ や $6\pi/b$ などの周期性があるとき、Al サイトの構造因子 $|A(\mathbf{q})_{cc}|^2$ は B2 サイトの構造因子に対して大きく抑制される。 $q_a = 2\pi/a, q_c = 0$ の場合の構造因子の比較を図 5.8 に示す。このときは $q_b = 4\pi/b$ や $8\pi/b$ などの周期性があるとき、Al サイトの構造因子 $|A(\mathbf{q})_{cc}|^2$ は B2 サイトの構造因子に対して大きく抑制される。

したがって $\mathbf{q} = (0, 2\pi/b, 0), (0, 6\pi/b, 0), (2\pi/a, 4\pi/b, 0), (2\pi/a, 8\pi/b, 0)$ などのモードの磁気揺らぎが存在すれば、B2 サイトの $1/T_1$ が、Al に比べて大きくなり、実験結果を再現する

ことができる。この磁気揺らぎのモードと高圧下に広がる磁気秩序相における磁気構造の周期性との関係に興味を持たれる。

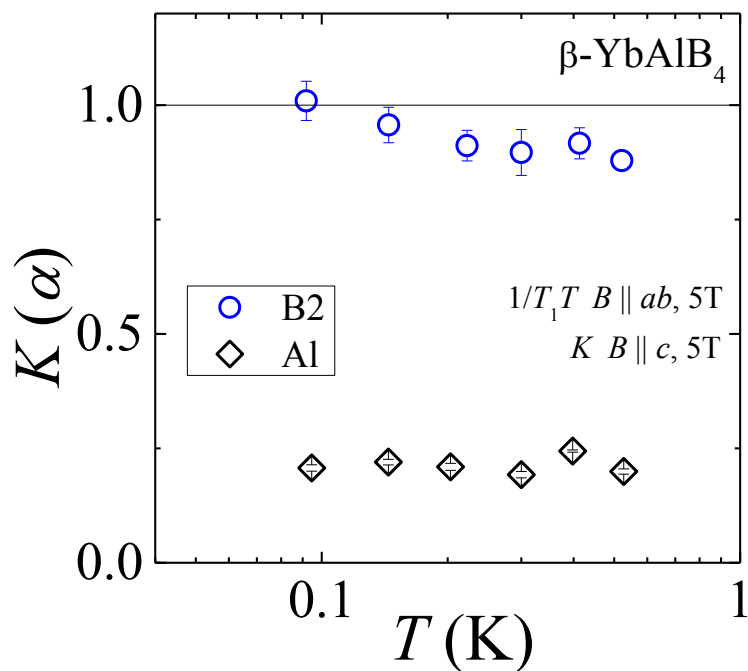


図 5.6 $B \parallel ab$ に 5 T 印加したときの $K(\alpha)$ の温度依存性。

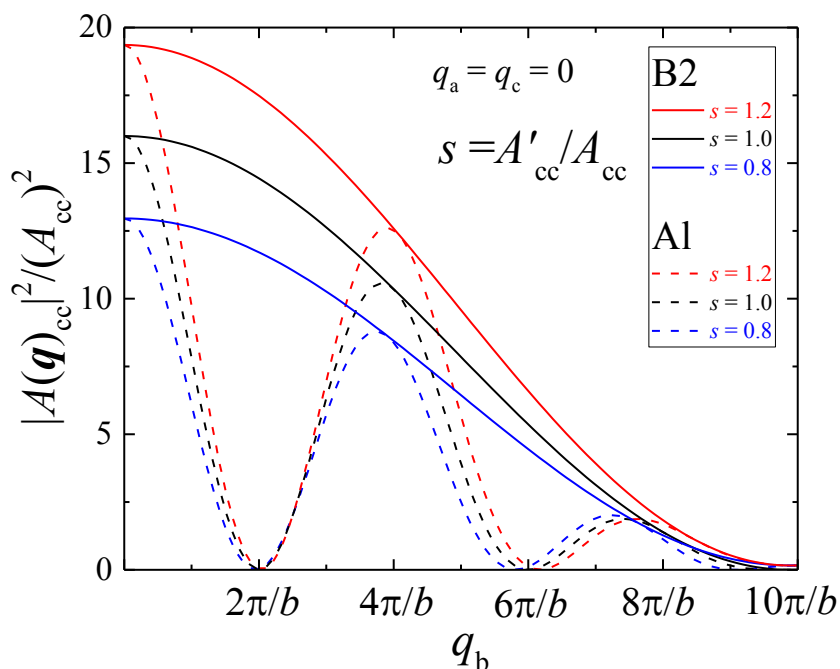


図 5.7 $q_a = q_c = 0$ における B2 サイトと Al サイトの構造因子 $|A(\mathbf{q})_{cc}|^2$ の q_b 依存性。 s は A_{cc} に対する A'_{cc} の比を表す。

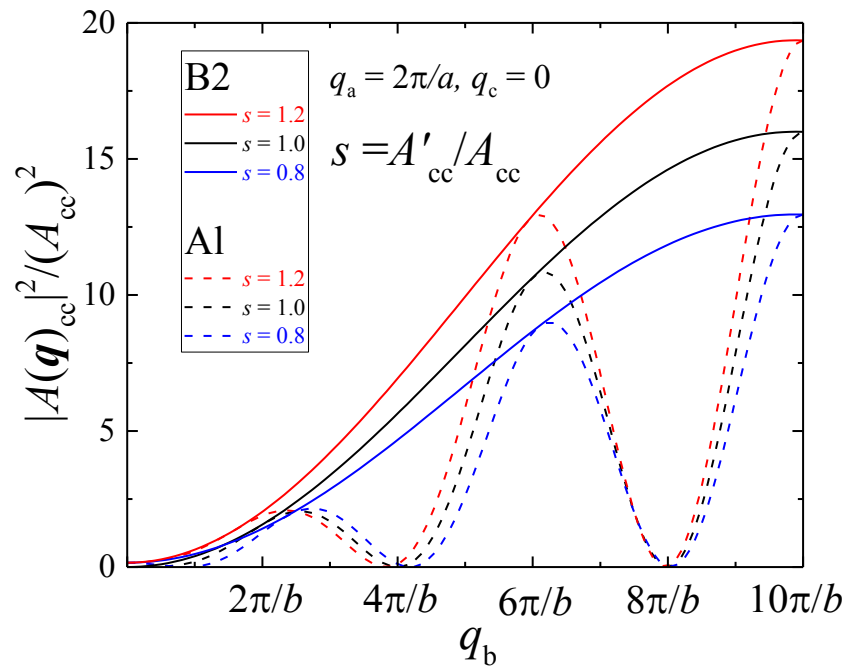


図 5.8 $q_a = 2\pi/a, q_c = 0$ における B2 サイトと Al サイトの構造因子 $|A(\mathbf{q})_{cc}|^2$ の q_b 依存性。 s は A_{cc} に対する A'_{cc} の比を表す。

5.2 圧力下における磁気構造解析

5.2.1 超微細磁場の解析

Yb の電子スピンは ^{11}B 核や ^{27}Al 核と結合し、超微細磁場（内部磁場） \mathbf{B}_{hf} を生じさせる。これにより ^{11}B 、 ^{27}Al の NMR スペクトルはシフトや分裂をする。圧力下に現れる磁気秩序相における NMR スペクトルの振舞いを解析するために B1~B3 と Al サイトに生じる \mathbf{B}_{hf} を考察する。原子核 $N (= \text{B1}, \text{B2}, \text{B3}, \text{Al})$ に生じる超微細磁場（内部磁場）は 5.1 章で定義した超微細結合定数 $\mathbf{A}_i(N)$ を用いて

$$\mathbf{B}_{hf} = \sum_i \mathbf{A}_i(N) \cdot \mathbf{m}_i \quad (5.60)$$

と表すことができる。ただし \mathbf{m}_i は Yb_i の持つ $4f$ 電子の磁気モーメントを表す。

5.1 章での議論と同様に図 5.2 のように B1a サイトと 4 つの隣接 Yb サイト（Yb1, 3, 5, 7）との結合を考えると、B1a サイトに生じる内部磁場は

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B1a}) = \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{m}_i = \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{m}_1 + \mathbf{A}_3 \cdot \mathbf{m}_3 + \mathbf{A}_5 \cdot \mathbf{m}_5 + \mathbf{A}_7 \cdot \mathbf{m}_7 \quad (5.61)$$

と表される。 $\beta\text{-YbAlB}_4$ は強いイジング異方性を持つことから \mathbf{m}_i は c 成分のみのスカラー量、 \mathbf{A}_i は ac , bc , cc 成分のみのベクトル量と捉えて以下のように表記することができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{hf}(\text{B1a}) &= \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{m}_i = \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{m}_1 + \mathbf{A}_3 \cdot \mathbf{m}_3 + \mathbf{A}_5 \cdot \mathbf{m}_5 + \mathbf{A}_7 \cdot \mathbf{m}_7 \\ &= \begin{pmatrix} A_{ac} \\ A_{bc} \\ A_{cc} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{m}_1 + \begin{pmatrix} A_{ac} \\ -A_{bc} \\ A_{cc} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{m}_3 + \begin{pmatrix} -A_{ac} \\ -A_{bc} \\ A_{cc} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{m}_5 + \begin{pmatrix} -A_{ac} \\ A_{bc} \\ A_{cc} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{m}_7 \\ &= \begin{pmatrix} A_{ac}(m_1 + m_3 - m_5 - m_7) \\ A_{bc}(m_1 - m_3 - m_5 + m_7) \\ A_{cc}(m_1 + m_3 + m_5 + m_7) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.62)$$

同様に図 5.3~5.5 で考慮した結合を用いて B2a、B3a、Al サイトにおける内部磁場は

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B2a}) = \begin{pmatrix} A_{ac}(m_1 - m_5) + A'_{ac}(m_2 - m_6) \\ A_{bc}(m_1 - m_5) + A'_{bc}(m_2 - m_6) \\ A_{cc}(m_1 + m_5) + A'_{cc}(m_2 + m_6) \end{pmatrix} \quad (5.63)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B3a}) = \begin{pmatrix} 0 \\ A_{bc}(m_1 - m_5) \\ A_{cc}(m_1 + m_5) \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{Al}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ A_{cc}(m_1 + m_3) + A'_{cc}(m_2 + m_4) \end{pmatrix} \quad (5.65)$$

と書くことができる。

5.2.2 磁気秩序相における磁気構造の考察

$P = 8 \text{ GPa}$ を印加して得られた ^{11}B NMR スペクトルの分裂を説明できるような磁気構造を考える。Yb の磁気モーメントが常圧と同様にイジング異方性を持つと仮定し、いくつかのスピンの配列に対して ^{11}B 核位置に生じる内部磁場を計算する。

(1) c 軸方向に反強磁性的にスピンの配列する場合

c 軸方向を向いた Yb の磁気モーメントが c 軸方向に反強磁性的に連なっている場合、

$$m_1 = -m_5, m_2 = -m_6, m_3 = -m_7, m_4 = -m_8 \quad (5.66)$$

となることが要請される。このとき、B1a~B3a サイトに生じる内部磁場は式(5.62) ~ (5.64) を用いて、

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B1a}) = \begin{pmatrix} 2A_{ac}(\text{B1a})(m_1 + m_3) \\ 2A_{bc}(\text{B1a})(m_1 - m_3) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.67)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B2a}) = \begin{pmatrix} 2A_{ac}(\text{B2a})m_1 + 2A'_{ac}(\text{B2a})m_2 \\ 2A_{bc}(\text{B2a})m_1 + 2A'_{bc}(\text{B2a})m_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.68)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B3a}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 2A_{bc}(\text{B3a})m_1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.69)$$

と書き表すことができる。

c 軸に 1 T の磁場を印加して測定した ^{11}B NMR スペクトルは 2 組に分裂した B2, B3 サイト由来のスペクトルを含んでいるため、B2 と B3 サイトに生じる内部磁場の c 成分が 2 種類存在する必要がある。しかし、この磁気構造では B2, B3 サイトに c 成分を持つ内部磁場が発生しないので観測されたスペクトルを説明できない。

(2) c 軸方向に強磁性的にスピンの配列する場合

c 軸方向を向いた Yb の磁気モーメントが、 c 軸方向に強磁性的に連なっている場合を考える。Yb1~Yb8 の持つ磁気モーメントの c 成分 $m_1 \sim m_8$ は、

$$m_1 = m_5, m_2 = m_6, m_3 = m_7, m_4 = m_8 \quad (5.70)$$

となることが要請される。 $m_1 \sim m_4$ の関係が内部磁場の発生の仕方を支配する。

ab 面内に並ぶ Yb の磁気モーメントは反強磁性的に配列するはずであり、最も簡単な場合その配列の仕方は図 5.9~5.11 に示すような 3 通りが考えられる。

(2-1) a 軸方向に反強磁性的にスピンの配列する場合

図 5.9 に示すように、スピンの a 軸方向に反強磁性的に配列している場合を考え、この磁気構造を AF-a と呼ぶ。このとき、

$$m_1 = -m_2 = m_3 = -m_4 \quad (5.71)$$

となることが要請される。B1a, B1b サイトに生じる内部磁場を考えると式 (5.64) から、

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B1a}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2A_{cc}(\text{B1a})m_1 \end{pmatrix} \quad (5.72)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B1b}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -2A_{cc}(\text{B1a})m_1 \end{pmatrix} \quad (5.73)$$

を得る。

c 軸に 1 T の磁場を印加すると B1 サイト由来のスペクトルは分裂しないため、B1 サイトに生じる内部磁場の c 成分は 1 種類である必要がある。しかし、この磁気構造では B1 サイトに 2 種類の c 成分を持つ内部磁場が発生し、観測されたスペクトルを説明できない。

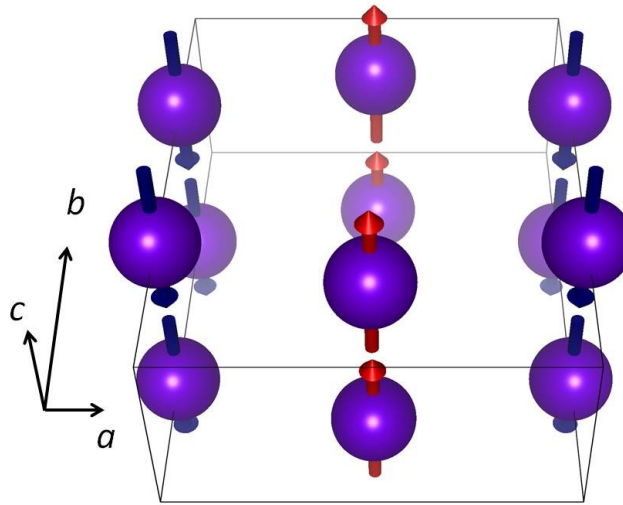


図 5.9 c 軸方向に強磁性、 a 軸方向に反強磁性的にスピンの配列した磁気構造 (AF-a)。

(2-2) b 軸方向に反強磁性的にスピンの配列する場合

図 5.10 に示すように、スピンの b 軸方向に反強磁性的に配列している場合を考え、この磁気構造を AF-b と呼ぶ。このとき、

$$m_1 = m_2 = -m_3 = -m_4 \quad (5.74)$$

となることが要請される。このとき、B1a, b, B2a, b, B3a, b サイトに生じる内部磁場は

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B1a}) = \mathbf{B}_{hf}(\text{B1b}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.75)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B2a}) = -\mathbf{B}_{hf}(\text{B2b}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2(A_{cc} + A'_{cc})m_1 \end{pmatrix} \quad (5.76)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B3a}) = -\mathbf{B}_{hf}(\text{B3b}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2A_{cc}m_1 \end{pmatrix} \quad (5.77)$$

をと書ける。B1, B2, B3 サイトに生じる内部磁場の c 成分はそれぞれ 1, 2, 2 種類であり、この磁気構造は c 軸に 1 T の磁場を印加して観測された ^{11}B NMR スペクトルの分裂を説明できる。

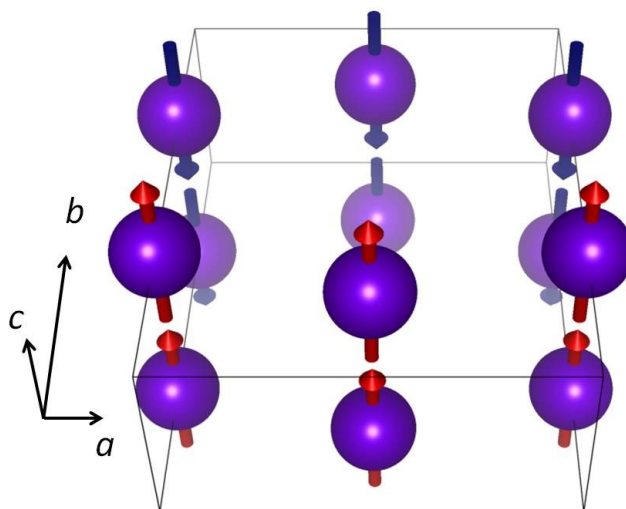


図 5.10 c 軸方向に強磁性、 b 軸方向に反強磁性的にスピンの配列した磁気構造 (AF-b)。

(2-3) 隣接する Yb サイト間のスピンのすべて反強磁性的に配列する場合

図 5.11 に示すように、スピンの a 軸方向にも、 b 軸方向にも反強磁性的に配列している場合を考え、この磁気構造を AF-ab と呼ぶ。このとき、

$$m_1 = -m_2 = -m_3 = m_4 \quad (5.78)$$

となることが要請される。このとき、B1a, b, B2a, b, B3a, b サイトに生じる内部磁場は、

$$\mathbf{B}_{hf}(B1a) = \mathbf{B}_{hf}(B1b) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.79)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(B2a) = -\mathbf{B}_{hf}(B2b) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2(A_{cc} - A'_{cc})m_1 \end{pmatrix} \quad (5.80)$$

$$\mathbf{B}_{hf}(B3a) = -\mathbf{B}_{hf}(B3b) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2A_{cc}m_1 \end{pmatrix} \quad (5.81)$$

と書ける。この磁気構造の場合も B1, B2, B3 サイトに生じる内部磁場の c 成分はそれぞれ 1, 2, 2 種類であり、 c 軸に 1 T の磁場を印加して観測された ^{11}B NMR スペクトルの分裂を説明できる。

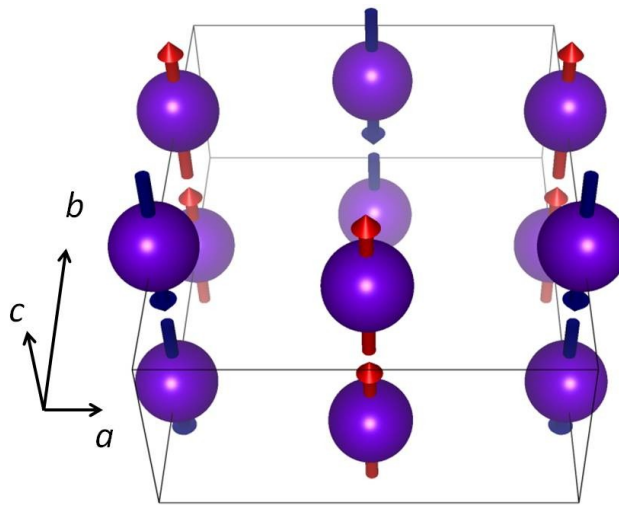


図 5.11 隣接する Yb サイト間のスピンのすべて反強磁性的に配列した磁気構造 (AF-ab)。

ここであらためて、AF-b, AF-ab の磁気構造から見積もられる内部磁場と 1.0 T の B スペクトルから観測された内部磁場の大きさを表 5.1 で比較する。測定結果における分裂幅 Δ (T) は、図 4.13 で示した 2 種類の内部磁場の差を 2Δ として求めたものであり、 Δ の磁場依存性を図 5.12 に示す。

AF-ab では、AF-b の磁気構造に比べて B2 サイトに生じる内部磁場の値が小さくなるため、B2

サイトのスペクトル分裂が比較的小さくなることが予想される。実験結果を見てみると、B2 サイト由来のスペクトルの分裂は小さく、B3 サイト由来のスペクトルの分裂は大きい。したがって、AF-ab が最も実験結果を再現する磁気構造であると考えられる。

また、常圧で $B \parallel c$ における K - χ プロットを用いて見積もった B3 サイトの超微細結合定数は $A_{hf}(B3) = 2A_{cc}(B3) = 0.097 \text{ T}/\mu_B$ であり、磁気モーメントの大きさは $0.22\mu_B$ と見積もることができる。これは、磁化率測定のカューワイスフィットから見積もられる有効磁気モーメント $2.24\mu_B$ [25] の 1/10 程度である。圧力の印加に伴い、Yb の価数の変化は小さく、8 GPa の圧力下においても中間価数状態を持っているため、自発磁化が抑えられていると考えられる。

表 5.1 $P = 8 \text{ GPa}$, $B = 1.0 \text{ T}$ で測定した ^{11}B NMR スペクトルにおける B2, B3 サイトの分裂幅と、磁気構造 AF-b および AF-ab を考慮した時の分裂幅の比較。

	分裂幅 Δ	
	B2	B3
測定結果 (1.0 T)	0.003 T	0.021 T
計算結果 (AF-b)	$2(A_{cc} + A'_{cc})m_1$	$2A_{cc}m_1$
計算結果 (AF-ab)	$2(A_{cc} - A'_{cc})m_1$	$2A_{cc}m_1$

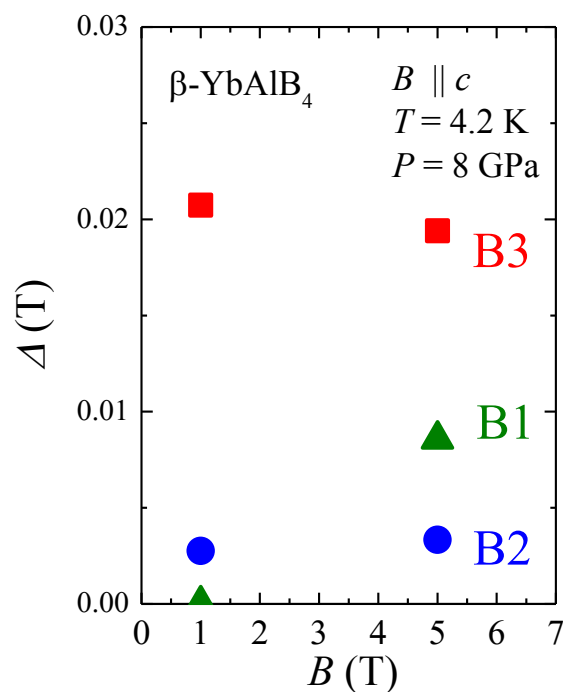


図 5.12 図 4.13 で得られた内部磁場の差を 2Δ とおいたときの、 Δ の磁場依存性。

磁気構造 AF-ab は静的な磁気モーメントの配列であるが、この磁気構造を誘起するための磁気揺らぎが存在し、高圧および低温に向かって発達すると考えることができる。この磁気揺らぎが高圧だけでなく常圧下でも存在すると仮定し、5.1.3 節で議論した常圧における B2 サイトと A1 サイトにおける $1/T_1T$ の大小関係に言及する。

磁気構造 AF-ab が実現している場合、B2 および A1 サイトに発生する内部磁場は、式 (5.80) と式 (5.65) からそれぞれ

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{B2a}) = -\mathbf{B}_{hf}(\text{B2b}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2(A_{cc} - A'_{cc})m_1 \end{pmatrix} \quad (5.80')$$

$$\mathbf{B}_{hf}(\text{A1}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.82)$$

となり、B2 サイトの c 軸方向にのみ有限の内部磁場が発生する。

また、核磁気緩和率 $1/T_1$ は一般に

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int dt e^{-i\omega t} \langle [B_{hf}^+(t), B_{hf}^-(0)] \rangle \quad (5.1')$$

であり、 $B_{hf}^\pm(t)$ は外部磁場に垂直で互いに直交する 2 成分 μ, ν を用いて、

$$B_{hf}^\pm(t) = B_{hf,\mu}(t) \pm iB_{hf,\nu}(t) \quad (5.2')$$

と書くことができる。 $B \parallel ab$ における $1/T_1T$ は、 c 軸方向に発生した内部磁場の揺らぎを観測するため B2 サイトの方が A1 サイトの $1/T_1T$ よりも大きくなる。この大小関係は、5.1.3 節で議論した常圧における $B \parallel ab$ における $1/T_1T$ と $B \parallel c$ におけるナイトシフトを用いて見積もった A1 サイトと B2 サイトにおける $K(\alpha)$

$$K(\alpha) = \frac{\hbar}{4\pi k_B} * \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} * \left(\frac{1}{T_1T} \right)_{ab} * \frac{1}{K_c^2} \quad (5.59')$$

の大小関係 (図 5.6) と一致する。高圧下に広がる磁気秩序を誘起する磁気揺らぎが常圧下でも存在すると仮定すれば、常圧における A1 サイトと B2 サイトの $K(\alpha)$ の大小関係を説明することができることが分かった。

5.2.3 磁気秩序相における磁気構造因子の考察

磁気構造解析を行う別の方法として中性子回折実験がある。中性子は X 線と異なり電荷を持たないので、磁気ブラッグ反射を集めて磁気構造解析を行うことができる。最後の章では、5.2.2 で考慮した 3 種類の磁気構造 (AF-ab, AF-a, AF-b) に対する磁気構造因子を見積もり、NMR で特定した磁気構造が実現していた場合どのようなブラッグ反射 (hkl) が得られるかを考察する。

単位格子に存在する 4 つの Yb1~4 の位置ベクトルは、

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 - d)b \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ db \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{r}_3 = \begin{pmatrix} a/2 \\ (1/2 + d)b \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{r}_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ (1 - d)b \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.83)$$

と書くことができる。ただし、 $d = 0.30059$ である。

磁気モーメントが c 軸に対してイジング異方性を持つことから磁気散乱振幅 $p_j(\mathbf{G})$ をスカラー量として考えてよい。また、5.2.2 で考慮した 3 種類の磁気構造はすべて c 軸方向に強磁性的に連なった磁気モーメントを考慮しているために単位格子内の 4 つの Yb のみを考慮すれば良い。

(1) 磁気構造 AF-ab における磁気構造因子は、

$$\begin{aligned} F_m(hkl) &= \sum_j m_j p_j(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \\ &= p [\exp[i\pi[h + (1 - 2d)k]] - \exp(2i\pi dk) \\ &\quad - \exp[i\pi[h + (1 + 2d)k]] + \exp(2i\pi(1 - d)k)] \\ &= -p [1 + (-1)^{h+k}] [\exp(2i\pi dk) - \exp(-2i\pi dk)] \\ &= -2ip [1 + (-1)^{h+k}] \sin(2\pi dk) \end{aligned} \quad (5.84)$$

となる。ただし、 \mathbf{G} は逆格子ベクトル $\mathbf{G} = (2\pi h/a, 2\pi k/b, 2\pi l/c)$ 、 $m_j (= \pm 1)$ は磁気モーメントの向き、 $|F_m(hkl)|^2$ は散乱強度を表す。したがって、

$$k \neq 0, h + k = \text{even} \text{ のとき、} \quad |F_m(hkl)|^2 = 16p^2 \sin^2(2\pi dk) \quad (5.85)$$

$$k = 0 \text{ または } h + k = \text{odd} \text{ のとき、} \quad |F_m(hkl)|^2 = 0$$

を得る。

(2) 磁気構造 AF-a における磁気構造因子は、

$$\begin{aligned} F_m^{\text{AF-a}}(hkl) &= p [\exp[i\pi[h + (1 - 2d)k]] - \exp(2i\pi dk) \\ &\quad + \exp[i\pi[h + (1 + 2d)k]] - \exp(2i\pi(1 - d)k)] \\ &= -2p [1 - (-1)^{h+k}] \cos(2\pi dk) \end{aligned} \quad (5.86)$$

と書けるで、散乱強度は

$$h + k = \text{odd} \text{ のとき、} \quad |F_m(hkl)|^2 = 16p^2 \cos^2(2\pi dk) \quad (5.87)$$

$$h + k = \text{even} \text{ のとき、} \quad |F_m(hkl)|^2 = 0$$

となる。

(3) 磁気構造 AF-b における磁気構造因子は、

$$\begin{aligned}
 F_m^{\text{AF-b}}(hkl) &= p[\exp[i\pi[h + (1 - 2d)k]] + \exp(2i\pi dk) \\
 &\quad - \exp[i\pi[h + (1 + 2d)k]] - \exp(2i\pi(1 - d)k)] \\
 &= 2ip[1 - (-1)^{h+k}]\sin(2\pi dk)
 \end{aligned}
 \tag{5.88}$$

と書けるので、散乱強度は

$$\begin{aligned}
 k \neq 0, h + k = \text{odd} \text{ のとき、} & \quad |F_m(hkl)|^2 = 16p^2 \sin^2(2\pi dk) \\
 k = 0 \text{ または } h + k = \text{even} \text{ のとき、} & \quad |F_m(hkl)|^2 = 0
 \end{aligned}
 \tag{5.89}$$

となる。

3種類の磁気構造におけるブラッグ反射の有無を表 5.2 にまとめた。中性子回折実験を行えば $k = 0$, $h + k = \text{odd}$, $h + k = \text{even}$ のブラッグ反射の有無を比較することで3種類の磁気構造を区別することができ、NMR で特定した圧力下における磁気構造を裏付けることができる。

表 5.2 磁気構造 AF-ab, AF-a, AF-b を考慮した場合の $k = 0$, $h + k = \text{odd}$, $h + k = \text{even}$ におけるブラッグ反射の有無。

	AF-ab	AF-a	AF-b
$k = 0$	×	○ ($h = \text{odd}$), × ($h = \text{even}$)	×
$k \neq 0, h + k = \text{odd}$	×	○	○
$k \neq 0, h + k = \text{even}$	○	×	×

第6章 まとめ

本研究では、非従来型の量子臨界性を示す β -YbAlB₄ について、(1) 常圧下に広がる非フェルミ液体相における電子状態や量子臨界性を引き起こしている揺らぎの起源をマイクロ測定から調べることで、(2) 電気抵抗率や X 線散乱測定から示された圧力下における転移の起源を解明することを目的として、純良な単結晶試料を用いて ¹¹B, ²⁷Al 核における NMR 測定を行った。

常圧における NMR 測定

まず、様々な方向に磁場を印加して ¹¹B と ²⁷Al の NMR スペクトルを観測することで、両原子核のナイトシフト、電気四重極分裂幅の主値と主軸方向を決定した。¹¹B のシフトの主軸 y は 7 つの B が形成する B-ring の動径方向に伸びる。これは ring の中心にある Yb の 4f 電子軌道が ring に向かって一軸異方的な広がりを持つためであると考えられ、局所的な結晶構造や理論計算から予想される電子状態と整合する。さらに、 $B \parallel c$ および $B \parallel ab$ の下で ¹¹B と ²⁷Al のナイトシフトの温度依存性を調べることで、磁化率と同様に c 軸を容易軸とするイジング異方的な振舞いを観測した。 K - χ プロットを行い、高温領域を直線でフィットすることにより、B1~B3 サイトでは 60 K、Al サイトでは 30 K で折れ曲がる振舞いを観測した。これは c - f 混成の低温における発達を反映したものであり、重い電子系の典型的な振舞いである。

c 軸に磁場を 5.0 T 印加して核スピン格子緩和率 $1/T_1$ を測定すると、B2, B3, Al サイトの $1/T_1T$ の温度依存性が 8 K 以下の低温で一定値をとるフェルミ液体的な振舞いを示すことが明らかとなった。これは磁化率がパウリ常磁性を示す領域と一致し、磁化容易軸である c 軸方向に磁場を印加すると量子臨界性が抑制されてフェルミ液体相が安定化する点と整合する。また、 c 軸方向に印加した磁場を 5.0 T から 0.6 T まで低下させると $1/T_1T$ は僅かに増大し、その増大幅は低磁場に向けての磁化率の増大と同程度であることが分かった。

一方、磁化困難軸である ab 面方向の磁場はイジング異方的な磁気モーメントに影響を及ぼさないことを予想し、 $B \parallel ab$ で B2, Al サイトの $1/T_1T$ の温度依存性を調べたが、どちらのサイトでも量子臨界的な発散は観測されなかった。磁化率は $B(\parallel c) = T = 0$ に向かって発散しているため、 c 軸に平行な磁気モーメントによる $q = 0$ 近傍の揺らぎがあると考えることが自然であり、 $B \parallel ab$ で $1/T_1T$ はその揺らぎを検出して発散するはずである。しかし、 $B \parallel ab$ で $1/T_1T$ が発散しないのは、(1) ab 面に磁場を印加したことにより、揺らぎの性質が変わってしまった、あるいは (2) 磁化率の発散は量子臨界的な磁気揺らぎ以外の原因によることなどが考えられるが、更なる研究が求められる。

磁気揺らぎの性質を調べるために、Al および B2 サイトの $1/T_1T$ が Korringa 則 (温度に依存せず一定値をとる) を満たす領域で $K(\alpha)$ を評価した。 $K(\alpha)$ は Yb の磁気揺らぎを反映した値であり、Al と B で同一の揺らぎを検出し同一の値を示すものと期待されたが、Al の $K(\alpha)$ が B に比べて 1/4 程度まで抑制されることが明らかとなった。これは Al と B2 サイトに対する超微細構造因子の波数依存性が異なっており、それぞれのサイトが異なる周期性を持つ磁気揺らぎを選択的に検出していることに起因すると考えることができることが分かった。

圧力印加時の NMR 測定

圧力 $P = 3 \text{ GPa}$ を印加し、 c 軸方向に磁場を 5.0 T 印加して測定した ^{11}B の NMR スペクトルおよび核磁気緩和率は常圧と同様の振舞いを示した。高圧下電気抵抗測定で検出された $P = 3 \text{ GPa}$, $T_{\text{N}} = 7 \text{ K}$ の異常は本測定では検出できなかった。これは、試料の純度の違いや圧力媒体の違い、静水圧性の違いによって磁気転移温度が変化したことが原因であると考えられる。

$P = 8 \text{ GPa}$ の圧力を印加し、 $B (\parallel c) = 5.0 \text{ T}$ で測定した ^{11}B , ^{27}Al NMR スペクトルの温度変化を調べると、 $T = 8 \text{ K}$ 以下の低温で内部磁場の発生に伴うスペクトルの分裂を発見した。印加磁場を 1.0 T に下げるとスペクトルの分裂の仕方は変わったが、B2, B3 サイトに生じた内部磁場を評価するとゼロ磁場に向かって有限の値を残すことが分かった。これらの内部磁場は、外部磁場によって誘起されたものではなく自発磁化に起因するものであると考えられる。 $B = 1.0 \text{ T}$ で測定した ^{11}B NMR スペクトルから内部磁場の発生パターンを解析することにより、Yb の磁気モーメントが ab 面内で反強磁性的に配列し、 c 軸方向には強磁性的に配列する磁気構造を特定することができた。しかしこの磁気構造は $B = 5.0 \text{ T}$ で測定した ^{11}B および ^{27}Al NMR スペクトルの内部磁場の発生パターンを再現することはできず、磁場により磁気構造が変化していると考えられる。今後の測定で、磁場による磁気構造の変化を詳しく調べる必要がある。

参考文献

- [1] S. Doniach (1977) *Physica* **91B** 231-234
- [2] G. R. Stewart (2001) *Rev. Mod. Phys.* **73** 797
- [3] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, and P. Wölfle (2007) *Rev. Mod. Phys.* **79** 1015
- [4] P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich (2008) *Nature Physics* **4** 186
- [5] R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, K. Kentaro, E. L. Thomas, Y. Machida, Y. Maeno, Z. Fisk, and J. Y. Chan (2007) *Chem. Mater.* **19** 1918-1922
- [6] S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G. G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee, and Z. Fisk (2008) *Nature Physics* **4** 603
- [7] Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A. H. Nevidomskyy and P. Coleman (2011) *Science* **331** 316
- [8] M. Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kuga, N. Horie, S. Nakatsuji, and S. Shin (2010) *Phys. Rev. Lett.* **104** 247201
- [9] S. Watanabe, and K. Miyake (2010) *Phys. Rev. Lett.* **105** 186403
- [10] S. Watanabe, and K. Miyake (2012) *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 294208
- [11] T. Tomita, K. Kuga, Y. Uwatoko, P. Coleman, and S. Nakatsuji (2015) *Science* **349** 506
- [12] T. Tomita, K. Kuga, Y. Uwatoko, and S. Nakatsuji (2016) *Phys. Rev. B* **94** 245130
- [13] Y. Sakaguchi, S. Ikeda, K. Kuga, S. Suzuki, S. Nakatsuji, N. Hirao, Y. Ohishi, and H. Kobayashi (2016) *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 023602
- [14] C. P. Slichter, “Principles of Magnetic Resonance”, Springer-Verlag (Springer Series in Solid-State Sciences 1)
- [15] 朝山那輔, 「遍歴電子系の核磁気共鳴」, 裳華房
- [16] 小林俊一, 大塚洋一, 「低温技術」, 東京大学出版会 (物理光学実験 7)
- [17] 田沼静一, 馬宮孝好, 「超低温」, 共立出版 (実験物理科学シリーズ 1)
- [18] K. Kitagawa, H. Gotou, T. Yagi, A. Yamada, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa (2010) *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 024001
- [19] A. H. Nevidomskyy, and P. Coleman (2009) *Phys. Rev. Lett.* **102** 077202
- [20] A. Ramirez, P. Coleman, A. H. Nevidomskyy, and A. M. Tsvelik (2012) *Phys. Rev. Lett.* **109** 176404
- [21] S. Takano, M. S. Grbic, K. Kimura, M. Yoshida, M. Takigawa, E. C. T. O’Farrell, K. Kuga, S. Nakatsuji, and H. Harima (2016) *Journal of Physics: Conference Series* **683** 012008
- [22] N. J. Curro, B. L. Young, J. Schmalian, and D. Pines (2004) *Phys. Rev. B.* **70** 235117
- [23] M. Jiang, N. J. Curro, and R. T. Scalettar (2014) *Phys. Rev. B* **90** 241109
- [24] K. Nawa, M. Takigawa, M. Yoshida, and K. Yoshimura (2013) *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 094709
- [25] Y. Matsumoto, K. Kuga, N. Horie, and S. Nakatsuji (2011) *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** SA090

謝辞

本研究を行うにあたり、指導教員である瀧川仁先生には大変お世話になりました。所長業でご多忙であるにも関わらず辛抱強く未熟な私との議論に時間を割いて下さった事に深く感謝申し上げます。元助教の吉田誠氏には修士課程入学以来、実験装置の扱いを始めデータの解析方法から結果の解釈の仕方、研究指針の助言まで多大なご指導をいただきました。PDの武田晃氏には、圧力実験の準備や測定、論文の執筆や発表の仕方に至るまで幅広い範囲でご指導いただきました。M. S. Grbic 氏、木村和博氏には同じ Yb 系の試料を測定していたこともあり、お互いの実験結果について議論を交わすなど本研究を進めるにあたり大きな助けとなりました。また、proceedings の共同著者としても大変お世話になりました。本研究のために貴重な試料を提供して下さいの中辻知先生をはじめ、松本洋介氏、久我健太郎氏、富田崇弘氏、Eoin O'Farrell 氏、鈴木慎太郎氏、さらに電場勾配の計算を行って下さった神戸大学の播磨尚朝先生におかれましても深く感謝申し上げます。研究室秘書の川井さん、自分が在籍中に研究室メンバーであった山内一宏氏、中西成一郎氏、田中雄氏、谷口貴紀氏、中村夏菜子氏、岩城将嵩氏におかれましても深く感謝申し上げます。みなさまのお陰で充実した研究室生活を送ることができました。本当にありがとうございました。

2017年1月

高野 俊