

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 5 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21740273

研究課題名（和文） 核磁気共鳴法を用いたネプツニウム化合物超伝導体における特異な超伝導混合状態の研究

研究課題名（英文） NMR study of the Peculiar Superconducting Mixed State in the Np Superconductor

研究代表者

中堂 博之(CHUDO HIROYUKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号：30455282

研究成果の概要（和文）： 重い電子系超伝導体  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  において  $^{27}\text{Al}$  NMR の核スピン格子緩和時間  $1/^{27}\text{T}_1$  の測定を 0.7-11T の磁場下で行った。 $1/^{27}\text{T}_1$  は 3T 以下の磁場において強い磁場依存性を示し、この振る舞いは  $^{237}\text{Np}$ - $^{27}\text{Al}$  間の交差緩和を起源とすることがわかった。交差緩和の解析から、 $^{237}\text{Np}$  の緩和時間  $1/^{237}\tau$  を 5f 電子系において初めて見積もることができた。 $1/^{237}\tau$  は  $6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  程度であり、ほとんど温度依存性を示さないことがわかった。この緩和時間の値は NMR の時間分解能以下であるため、常伝導状態においては  $^{237}\text{Np}$  NMR の直接観測は難しいと考えられる。超伝導状態において 1K 程度であれば観測は可能であると予想できる。

研究成果の概要（英文）：  $^{27}\text{Al}$  nuclear spin-lattice relaxation rate  $1/^{27}\text{T}_1$  has been measured in heavy fermion superconductor  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  for a wide range of external fields between 0.7 and 11T. We found that  $1/^{27}\text{T}_1$  exhibits a strong, fields-dependence behavior at low fields below  $H \sim 3\text{T}$ , which is attributed to unlike-spin cross relaxation between  $^{237}\text{Np}$ - $^{27}\text{Al}$ . An analysis based on the cross relaxation process allows us to make the first quantitative estimation of the Np nuclear relaxation rate  $1/^{237}\tau$  in an itinerant 5f electron system. The estimated values of  $1/^{237}\tau \sim 6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , with a weak temperature variation, are below the resolution of NMR relaxation time, indicating that a direct observation of the  $^{237}\text{Np}$  NMR signal would be very difficult, at least in the paramagnetic state. It is proposed that a direct observation of  $^{237}\text{Np}$  NMR might be possible in the superconducting state at  $T \sim 1\text{K}$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：核磁気共鳴、交差緩和、重い電子超伝導体、アクチノイド化合物

### 1. 研究開始当初の背景

NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> は近年発見された Np 化合物ではじめての重い電子系超伝導体(T<sub>c</sub>=5K)である。この物質の特徴は非常に強いパウリ常磁性効果のため、低温において H<sub>c2</sub> が低い磁場に押さえられていることである。低温における磁化曲線には H<sub>c2</sub> で不連続なジャンプが観測され、一次転移的な超伝導転移を示す。このような強い常磁性効果が働いている場合、超伝導状態において H<sub>c2</sub> 近傍で FFLO 等の特異な超伝導混合状態が予測されている。

### 2. 研究の目的

特異な超伝導混合状態を調べることを念頭に置き、常伝導状態との統一的理解のため、常伝導状態における <sup>27</sup>Al の核スピン格子緩和時間の磁場依存性および温度依存性を詳細に測定し、低温における <sup>27</sup>Al の緩和機構の全貌を明らかにする。

### 3. 研究の方法

単結晶 NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> 試料を用いて、6-200K の温度領域、0.7-11T の磁場下において、<sup>27</sup>Al NMR の核スピン格子緩和時間の温度および磁場依存性を測定する。

### 4. 研究成果

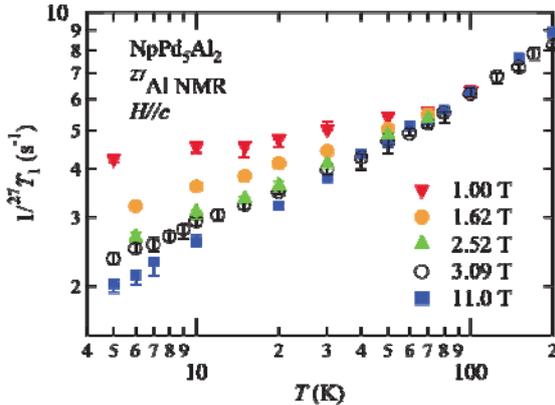


図 2 c 軸磁場方向において、様々な磁場強度したで測定した 1/<sup>27</sup>T<sub>1</sub> を示す。

図 1 に H//c 方向において様々な磁場強度下で測定した <sup>27</sup>Al NMR の核スピン格子緩和時間 1/<sup>27</sup>T<sub>1</sub> の温度依存性を示す。70K 以下の温度領域では、1/<sup>27</sup>T<sub>1</sub> は明らかな磁場依存性を示し、3T 以下の磁場下で急激に増大する。一方、3T 以上ではほぼ一定である。このような磁場依存性は H//a 方向でも見られる。

図 2 は様々な温度で測定した 1/<sup>27</sup>T<sub>1</sub> の共鳴周波数(磁場 H//c)依存性を示す。各温度において周波数が減少するに従って 1/<sup>27</sup>T<sub>1</sub> は単調に増大する。このような 1/<sup>27</sup>T<sub>1</sub> の周波数依存性は、後に示すように <sup>237</sup>Np-<sup>27</sup>Al 間の交差緩和で理解できる。

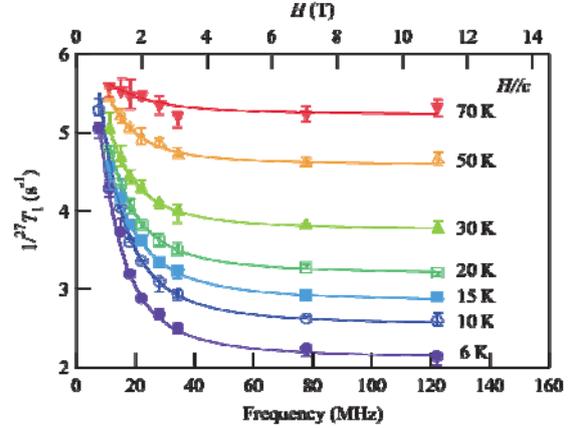


図 1 様々な温度下において測定した 1/<sup>27</sup>T<sub>1</sub> の周波数依存性を示す。実線はローレンツ曲線によるフィッティング。

交差緩和機構においては、<sup>27</sup>Al-<sup>237</sup>Np 間の間接相互作用を介して、<sup>237</sup>Np の核スピンの揺らぎが Al サイトの超微細磁場を揺動する。ハミルトニアンは以下の式のように表される。

$$\mathcal{H}_{\text{Np-Al}} = \sum_{j,k(NN)} \alpha_{jk} (I_{+j}^{\text{Np}} I_{-k}^{\text{Al}} + I_{-j}^{\text{Np}} I_{+k}^{\text{Al}}) + \sum_{j,k(NN)} \beta_{jk} I_{ij}^{\text{Np}} (I_{-k}^{\text{Al}} + I_{+k}^{\text{Al}}). \quad (1)$$

このようなハミルトニアンで表される異種核スピン間の相互作用では、<sup>27</sup>Al の核位置に生じる超微細磁場の揺らぎのスペクトルの形状は、ゼロ周波数を中心とするものと、<sup>237</sup>Np のラーモア周波数を中心とするものの二つからなることを示している。揺らぎの強度は <α<sub>jk</sub>> および <β<sub>jk</sub>> に比例する。異種核スピン間相互作用が摂動として扱える場合には、交差緩和による <sup>27</sup>Al の緩和時間は以下のようにローレンツ関数型に近似できる。

$$1/T_1^{\text{CR}}(\omega) = \frac{(\Delta\omega^2)_\alpha 2^{37}\tau}{1 + (\omega - 2^{37}\omega_{\text{Lar}})^2 2^{37}\tau^2} + \frac{(\Delta\omega^2)_\beta 2^{37}\tau}{1 + \omega^2 2^{37}\tau^2} \quad (2)$$

ここで ω は <sup>27</sup>Al NMR の共鳴周波数であり、<sup>237</sup>τ は <sup>237</sup>Np 核スピンの配向自己相関時間である。<Δω<sup>2</sup>><sub>α,β</sub> は <sup>27</sup>Al の二次能率である。α、β 項は <sup>237</sup>Np のラーモア周波数および周波数

0 を中心とする超微細磁場の揺らぎのスペクトルを形成する。 $^{27}\text{Al}$  の共鳴周波数は  $\alpha$ 、 $\beta$  項が作る揺らぎのスペクトルのピーク周波数より  $\omega - ^{237}\omega$ 、 $\omega$  それぞれ離れている。

$\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  における  $^{237}\text{Np}$  メスバウアー効果の測定から、 $\text{Np}$  サイトには電場勾配があることがわかっている。四重極相互作用により  $^{237}\text{Np}$  NMR スペクトルの分裂が生じていれば、スピン揺らぎスペクトルの  $\alpha$  項にも分裂が生じる。そのため、 $^{27}\text{Al}$  NMR の  $1/^{27}\text{T}_1$  には複雑な周波数依存性が現れると考えられる。ところが、図 2 にはそのような構造は見られず、単調な周波数依存性である。このことから、 $\beta$  項が交差緩和の主要な項であると考えられるため、 $\alpha$  項は省略する。 $\beta$  項は  $^{237}\omega$  には無関係であるので以下のように式は

$$\frac{1}{^{27}\text{T}_1^{\text{CR}}} \approx \frac{\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\beta} ^{237}\tau}{1 + \omega^2 ^{237}\tau^2} \quad (3)$$

簡略化できる。

実際に観測される  $^{27}\text{Al}$  の  $1/^{27}\text{T}_1$  は  $5f$  電子のスピン揺らぎによる緩和と  $^{237}\text{Np}$ - $^{27}\text{Al}$  交差緩和の和で表され、以下の式となる。

$$\frac{1}{^{27}\text{T}_1} = \frac{1}{^{27}\text{T}_1^{5f}} + \frac{1}{^{27}\text{T}_1^{\text{CR}}} \quad (4)$$

$1/^{27}\text{T}_1^{5f}$  は  $5f$  電子のスピン揺らぎによる  $^{27}\text{Al}$  の緩和率を示し、周波数 (磁場) 依存性をほとんど示さない高磁場 (11T) で測定したものを近似的に用いる。式 (3)、(4) は図 2 の実線で示すように実験データをよく再現している。フィッティングより、 $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\beta}$  および  $^{237}\tau$  の温度依存性をもとめ、図 3、4 にそれぞれ示す。

図 3 に示すように、 $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\beta}$  は常伝導状態において強い温度依存性を示す。このことは

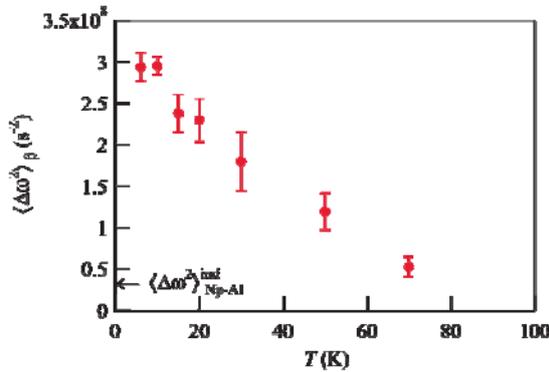


図 3 式(3)、(4)を用いて  $1/^{27}\text{T}_1$  より見積もった二次エネルギー  $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\beta}$  の温度依存性を示す。矢印は式(5)を用いて見積もった間接相互作用による時率を示す。

$^{27}\text{Al}$ - $^{237}\text{Np}$  間の異種核スピン間相互作用が古典的双極子磁場によるものではなく伝導電子を介した間接相互作用であることを示している。古典的双極子による二次エネルギーは  $2.5 \times 10^6 \text{ s}^{-2}$  程度であり、実験値より二桁程度小さい。伝導電子を介した異種核スピン間の間接相互作用を以下の式をもちいて見積もる。

ここで  $J_{\text{Al-Np}}^{\text{ind}}$  は  $^{27}\text{Al}$ - $^{237}\text{Np}$  間の間接相互作用

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{Al-Np}}^{\text{ind}} \sim \frac{1}{3} z ^{27}\gamma_{\text{Np}}^2 ^{237}\gamma_{\text{Al}}^2 \hbar^2 I_j(I_j + 1) (J_{\text{Al-Np}}^{\text{ind}})^2, \quad (5)$$

用定数を示し、 $J_{\text{Al-Np}}^{\text{ind}} \sim ^{27}\text{A}_{\text{hf}} ^{237}\text{A}_{\text{hf}} \chi_{\eta}(\mathbf{q})$  である。 $\chi_{\eta}(\mathbf{q})$  は交番磁化であり、 $\eta$  は  $a$ 、 $c$  軸方向を示す。 $\chi_{\eta}(\mathbf{q}) = \chi_{\eta}(\mathbf{0})$  と想定して、間接相互作用による二次エネルギーを見積もると、図 3 中の矢印で示すように  $3.5 \times 10^7 \text{ s}^{-2}$  となる。低温では実験値より一桁小さな値を示すが、これは反強磁性的なスピン揺らぎ ( $\chi_{\eta}(\mathbf{q}) > \chi_{\eta}(\mathbf{0})$ ) が低温で増強されているためであると考えられる。

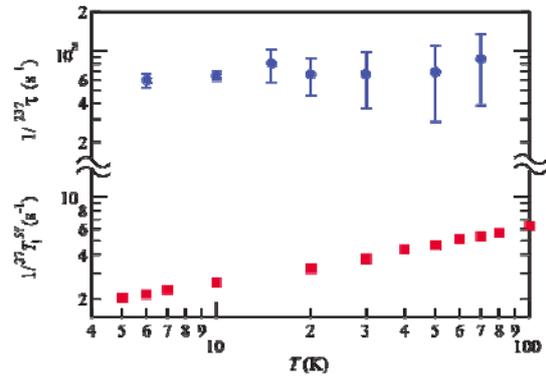


図 4  $1/^{237}\tau$  (青) と  $1/^{27}\text{T}_1^{5f}$  (赤) の温度依存性を示す。

$$\frac{^{237}\text{T}_1^{-1}}{^{27}\text{T}_1^{-1}} = \frac{^{237}(\gamma_{\text{Np}} A_{\text{hf}})^2 |^{237}f(\mathbf{Q})|^2}{^{27}(\gamma_{\text{Al}} A_{\text{hf}})^2 |^{27}f(\mathbf{Q})|^2} \quad (6)$$

図 4 に  $1/^{237}\tau$  の温度依存性を示す。 $1/^{237}\tau$  は  $1/^{27}\text{T}_1^{5f}$  よりも七桁以上大きい。 $1/^{237}\tau$  が  $\text{Np}$  の  $5f$  スピンによる反強磁性的なスピン揺らぎのみに影響されている場合、すなわち  $^{237}\tau = ^{237}\text{T}_1$  である場合、以下の単純な式より  $^{237}\text{T}_1$  を見積もることができる。

ここで、 $f(\mathbf{Q})$  は超微細相互作用の形状因子で

ある。 $|^{237}f(Q)|/|^{27}f(Q)|=1$  ならば  $1/^{237}T_1$  は  $3.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  と見積もられ、実験値よりも一桁小さい。このことは  $^{237}\tau$  には  $^{237}T_1$  以外の緩和機構が寄与していることを示唆している。図4に示す  $1/^{27}T_1^{5f}$  の温度依存性は  $T^{0.38}$  に従っているのに対して、 $^{237}\tau$  は温度にほぼ依存しないことも付加的な緩和機構が寄与していることを示唆している。 $^{27}\text{Al}$ - $^{237}\text{Np}$  間には強い間接相互作用が存在していることから、 $^{237}\text{Np}$ - $^{237}\text{Np}$  間にも強い間接相互作用が存在していると考えられる。また、 $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  においては  $\text{Np}$ - $\text{Np}$  イオン間の距離は  $\text{Np}$ - $\text{Al}$  イオン間の距離に比べて短いこともこのことを支持している。同種核スピン間の間接相互作用は

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{Np-Np}}^{\text{ind}} \sim \frac{1}{3} z' ^{237} \gamma_{\text{N}}^4 \hbar^2 I(I+1) (J_{\text{Np-Np}}^{\text{ind}})^2, \quad (7)$$

と表される。 $z'$  は 4 であり、 $J_{\text{Np-Np}}^{\text{ind}}$  は  $(^{237}\text{A}_{\text{hf}})^2 \chi_{\text{a}}(q)$  で近似する。この式から、 $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{Np-Np}}^{\text{ind}}$  は  $2.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-2}$  程度と見積もられ、 $1/^{237}T_2 \sim (\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{Np-Np}}^{\text{ind}}/2)^{0.5} = 1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  である。この値は  $1/^{237}T_1$  より大きく、間接相互作用による  $T_2$  過程が  $1/^{237}\tau$  に大きく寄与していることを示している。

$\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  において  $1/^{27}T_1$  の磁場依存性を測定し、6-70Kにおいて強い磁場依存性を示すことがわかった。この振る舞いは  $^{27}\text{Al}$ - $^{237}\text{Np}$  間の交差緩和で理解できる。 $1/^{237}\tau$  は  $6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  程度であり、ほとんど温度依存性を示さないことがわかった。この  $1/^{237}\tau$  の値は NMR の時間分解能より短いため、常伝導状態においては  $^{237}\text{Np}$  NMR の直接観測は困難であると考えられる。超伝導状態においては異方的超伝導ギャップにより  $1/^{27}T_1$  は  $T^3$  に比例して減少することから  $^{237}\text{Np}$  NMR の緩和時間  $1/^{237}\tau$  は  $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  程度と見積もることができる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- ①. H. Yasuoka, G. Koutroulakis, H. Chudo, S. Richmond, D. K. Veirs, A. I. Smith, E. D. Bauer, J. D. Thompson, G. D. Jarvinen, D. L. Clark, "Observation of  $^{239}\text{Pu}$  Nuclear Magnetic Resonance", *Science*, Vol.336, 2012, pp.901-904, 査読有, DOI:10.1126/science.1220801
- ②. H. Chudo, Y. Tokunaga, S. Kambe, H. Sakai, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Ōnuki, H. Yasuoka, D. Aoki, Y.

Homma, R. E. Walstedt, " $^{237}\text{Np}$  Nuclear Relaxation Rate in Heavy Fermion Superconductor  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$ ", *Physical Review B*, Vol.84, 2011, pp.094402-1-094402-5, 査読有, DOI:10.1103/PhysRevB.84.094402

- ③. H. Chudo, H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, D. Aoki, Y. Homma, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Ōnuki, H. Yasuoka, "Anisotropic Spin Fluctuations in Heavy-Fermion Superconductor  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$ ", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.79, 2010, pp.053704-1-053704-4, 査読有, DOI:10.1143/JPSJ.79.053704
- ④. H. Chudo, H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, D. Aoki, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Homma, Y. Nakano, F. Honda, R. Settai, Y. Ōnuki, H. Yasuoka, " $^{105}\text{Pd}$  NQR Study on  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  and  $\text{CePd}_5\text{Al}_2$ ", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol.200, 2010, pp.012020-1-012020-4, 査読有, DOI:10.1088/1742-6596/200/1/012020

[学会発表] (計 7 件)

- ①. 中堂博之, " $^{237}\text{Np}$  Nuclear Relaxation rate in Heavy Fermion Superconductor  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$ ", 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第三回研究会, 2011年6月24日, 千葉県
- ②. 中堂博之 "NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>におけるスピン揺らぎの異方性と超伝導", 日本物理学会 2010年秋季大会, 2010年9月25日, 大阪府

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中堂 博之 (CHUDO HIROYUKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号：30455282