

ミュオンスピン回転緩和法による有機物質における特異な電子状態の研究

Study of anomalous electronic states of organic compounds by muon spin rotation and relaxation

プロジェクト代表者：佐藤一彦（理工学研究科・教授）

Kazuhiko Satoh, Graduate School of Science and Engineering

ミュオンスピン回転緩和法（以下 μ SR と略記）は物質の微視的な内部磁場に関する情報を得る実験手法である。核磁気共鳴のように外部磁場を必要とせずゼロ磁場の実験が可能であり、磁場の変化に対して非常に敏感である。さらに測定時間領域が核磁気共鳴と中性子散乱の間を埋めるものであり、相補的な役割を担っている。本研究では μ SR を用いてドーブ型有機超伝導体と考えられている κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈の電子状態の研究を行った。本物質は常伝導相における非フェルミ流体的振る舞いや弱結合超伝導体で期待されるパウリ臨界磁場をはるかに超える上部臨界磁場により他の有機超伝導体では見られない特異な超伝導状態にあると考えられている。仮に p 波超伝導が実現しているならば、超伝導転移により時間反転対称性が破れ微弱な内部磁場が発生する可能性がある。このような現象を検出する唯一可能な実験手法がゼロ磁場 μ SR である。

μ SR を行うにあたり多量の試料が必要となるが、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈の合成方法は確立していない。そこで効率の良い合成手法を探索するため様々な条件で合成を試み、合成温度と原料の濃度が大量合成の重要な因子となっていることを示唆する結果を得た。得られた結晶は 100mg に達し、 μ SR 実験が充分可能となった。合成した試料を用いて、 μ SR 実験をカナダ・トライアムフ研究所で行った。

得られたゼロ磁場 μ SR スペクトルの例を図 1 に示す。スペクトルは次式に示すようには温度に依存しない静的久保鳥谷部関数（原子核スピンの起因する内部磁場による緩和を表す）と温度に依存した指数関数（電子スピンの起因する内部磁場による緩和を表す）の積で記述された。

$$P(t) = A \exp(-\lambda t) \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \lambda_0^2 t^2) \exp\left(-\frac{1}{2} \lambda_0^2 t^2\right) \right].$$

指数関数部分の緩和率 λ の温度依存性を図 2 に示す。緩和率 λ は 10K まで短調に増大し反強磁性的相関が成長していると考えられる。10K 以下では緩和率はほぼ一定値となり、超伝導転移点の上下で有意な差は見られなかった。

他方、伝導面に垂直に 6T の磁場を加えて横磁場 μ SR 実験を行いミュオンサイトにおける局所内部磁場 B_μ を測定し、ミュオンナイトシフトの温度依存性を得た（図 3）。ミュオンナイトシフトは印加磁場に反磁場とローレンツ磁場の補正を行った後、 B_μ からのずれにより求めた。ミュオンナイトシフトは 2K までキュリー・ワイス的に上昇している。キュリー・ワイス温度は負であり反強磁性的電子相関を示唆している。これはホール係数や¹³C-NMR において得られたキュリー・ワイス温度の結果と定性的に一致している。他方、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ に静的帯磁率は 30K 付近に極大を示しており、本物質においてミュオンナイトシフトと静的帯磁率は定性的に異なった振る舞いを示すことが明らかになった。この現象は例えば重い電子系物質などにおいては低温においてしばしば見られるが、有機物質についてはほとんど報告がない。その原因は現時点では不明であるが、本物質が有機超伝導体としては例外的に大きな電子相関を持つことに起因する可能性がある。今後、超伝導状態における詳細な情報を得るために、より低温における実験を計画中である。

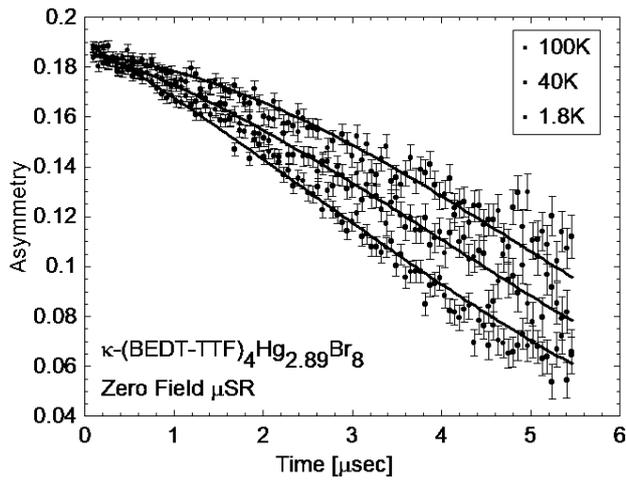


図1 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ におけるゼロ磁場ミュオン緩和スペクトル。温度の低下により緩和が速くなっている。

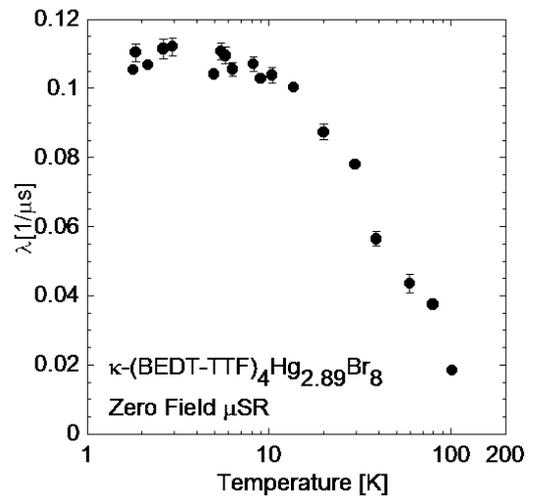


図2 指数関数部分の緩和率 λ の温度依存性。低温において電子相関が発達していることを表す。

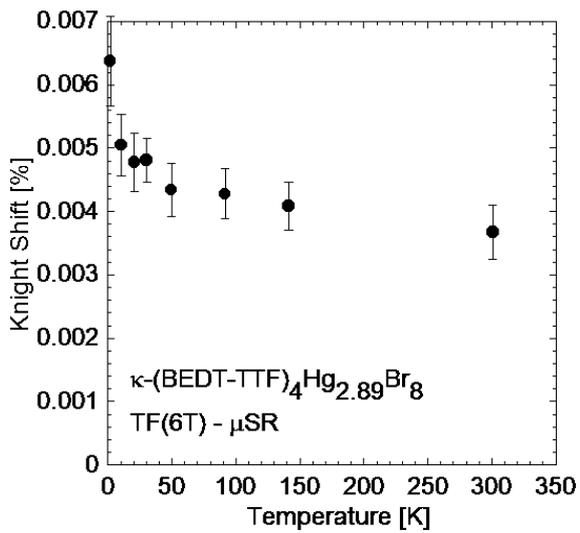


図3 ミュオンナイトシフトの温度依存性。ナイトシフトはキュリー・ワイス的に低温まで増大する。