

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540338

研究課題名 (和文) 片側 ^{13}C 置換による TMTSF 塩の異常な超伝導状態における NMR研究課題名 (英文) ^{13}C -NMR study of the exotic superconducting state in TMTSF salt using single site enriched molecule.

研究代表者

河本 充司 (ATSUSHI KAWAMOTO)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：60251691

研究成果の概要 (和文)：

(TMTCF) $_2$ X, X=S,Se, で表記される塩は、擬1次元電子としての特徴を持っておりその低次元物性および TMTSF 塩において観測された超伝導などに興味を持たれ研究されて詳細に研究されてきた。近年のこの塩における超伝導の研究において Pauli 限界を超える高い Hc_2 や三重項超伝導など通常の超伝導とは異なる性質が報告されている。このような新奇な電子物性を微視的な観点から明らかにするために NMR は重要なツールである。しかし、Pake ダブルレットの問題等を克服するために中心 C=C 結合の片側のみを ^{13}C に置換することが望まれる。そこでこの同位体置換を可能にする新たな TMTSF の合成ルートを確認し、(TMTSF) $_2$ X 塩の超微細結合テンソルを決定した。このデータを用いて、(TMTSF) $_2$ PF $_6$ 塩の低温 SDW sub phase における部分的な整合状態を明らかにし、また(TMTSF) $_2$ PF $_6$ 塩の超伝導直上の非 Fermi 液体状態の原因が、SDW 揺らぎが原因であること、そしてこの揺らぎが超伝導の発現に密接に関係していることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

(TMTCF) $_2$ X, X=S,Se family is a quasi-one-dimensional conductor and well investigated from the aspect of its low dimensional transport properties and superconductivity. Recently the high upper critical field that exceed the Pauli limit and triplet superconductivity were suggested. ^{13}C -NMR is one of powerful tools to clarify such exotic electronic properties from a microscopic viewpoint. However, there is a problem caused by dipole-dipole interaction between ^{13}C nuclei on conventional double side substitution to the central C=C. Then, the new synthesis route of double side substitution to the central C=C is desired. We developed the new route of the single side substitution and determined the hyperfine coupling tensor of (TMTSF) $_2$ X salt.

We found the spatial inhomogeneity of commensurate SDW structure as the sub phase of the incommensurate SDW phase from ^{13}C -NMR spectrum in (TMTSF) $_2$ PF $_6$. We also revealed the connection between the SDW fluctuation and the non-Fermi liquid behavior just above the superconductive transition temperature observed on the transport measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：TMTSF, 超伝導, 同位体置換, ^{13}C -NMR, 非フェルミ液体, 圧力下 NMR

1. 研究開始当初の背景

酸化物超伝導体は、高い転移温度とともに超伝導のメカニズムや超電導の対称性といった物性物理学の興味あるテーマを提供した。そのエキゾチックな超電導は、 d 電子が伝導性に寄与する酸化物超伝導体のみならず f 電子が物性に重要な寄与をする重い電子系、 p 電子が主体となる有機伝導体を含めた強相関電子系に共通してみられる特徴である。近年、超伝導臨界磁場が、そのパウリ限界を超える超伝導体が重い電子系で報告されている。その代表的なものとして三重項超伝導が実現されているといわれる Sr_2RuO_4 や、超電導の秩序変数が、空間的に変調する FFLO 状態が実現されているといわれる CeCoIn_5 などが挙げられる。これらの物質の発見は、理論的研究を刺激し数多くの重要な知見、予測を引き出した。パウリ限界を超える超伝導体は、現時点の物性物理学の最大のトピックスの1つである。

実験的にはパウリ限界を超える超伝導臨界磁場がこれらの新奇な超伝導状態の証拠の1つであるがその超伝導がどのような状態であるのかを決定することに核磁気共鳴 NMR が決定的な役割をした。三重項超伝導に関しては Ishida らによる超伝導相での Knight shift の変化の測定があり、また FFLO 状態に関しては、Kakuyanagi, Kumagai らによる超伝導状態における NMR 線形の解析が挙げられる。さて、有機超伝導体でもパウリ限界をこえる臨界磁場をもつ物質がいくつか報告されている。代表的なものとして $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{PF}_6, \text{ClO}_4$) 塩がある。Brown らによる ^{77}Se の Knight shift の測定よりスピン帯磁率が超伝導状態で減少しないことにより三重項超伝導の可能性が指摘されこの系に対する理論的な研究が活発になされている。しかし、近年 Jerome らの測定により三重項超伝導に関して疑念もつ結果も報告されている。現状は、実験結果が混沌とした中で理論が先に走っている状況である。

2. 研究の目的

TMTSF の片側置換 ^{13}C -NMR から、TMTSF の電子状態に関して微視的な観点から多くの新たな知見をえる。特に NMR が磁性のプロブであることを考慮すると金属状態による電子相関の問題、磁場誘起 SDW に対しては重要なデータが期待される。また TMTSF の同位体置換の検討は、他の多くの有機伝導体の構成分子の同位体置換にも応

用できると考えられ、その電子状態の微視的な観点からの解明に重要な知見をあたえる。特に Se が S に置き換わった分子で同じ統一電子相図で解釈される TMTTF 塩の電子状態の解明にも視野にいれる。

NMR の欠点としては電荷を単独で観測することが難しいことが挙げられるが、それと相補的な実験手段として振動分光（ラマン散乱、赤外吸収）が挙げられる。しかし、振動分光で対象とする振動モードの同定には質量数を変化して振動数を変化させる同位体置換が不可欠である。本申請は、TMTSF, TMTTF の振動モードの解析を利用しその電子状態の解明を行う。

3. 研究の方法

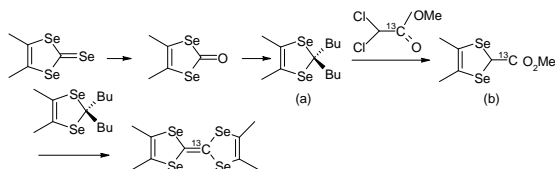
研究の方法として分子の決まった C 原子を ^{13}C に選択的に同位体置換した結晶による ^{13}C -NMR が挙げられる。 ^{13}C は、 ^{77}Se に比べて線幅が細く NMR Shift の詳細な実験が可能である。しかし、現在まで行われていない理由は、TMTSF 塩の超伝導塩を作った Bechgaard をして TMTSF 分子の選択的同位体置換は”難しい”といわれ現状では 10% 程度のエンリッチ試料の例しか報告されていない。また、この方法では、分子内の 2 つの C サイトが同時に置換されてしまいその双極子相互作用が望ましくない副作用を生じるそのため分子の一か所のみを選択的に置換した分子を開発し ^{13}C -NMR を行う。

4. 研究成果

(1) 片側置換 TMTSF 分子の合成

確立された汎用的な TMTSF の合成法”が必ずしも 100% 片側のみを ^{13}C に置換した TMTSF 分子には適さない。通常合成ルートでは、この方法だと中心 C=C 結合の両側を置換してしまう。

そこで検討しているルートは、Yamada らに

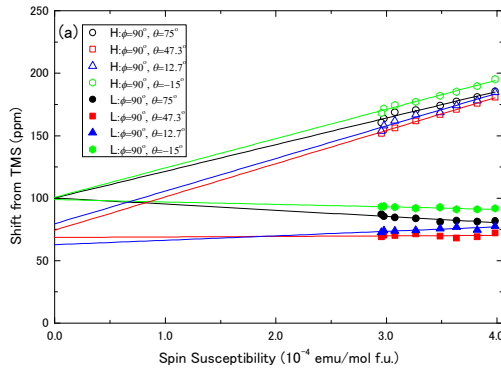


より開発された Sn 錯体を経由する方法で、すでに中間体(a),(b)は Yamada らの論文で合成されている。これらの反応ルートを検討し図に示したルートにより TTF 骨格の中心 C=C 結合の片側だけを ^{13}C に置換した TMTSF を初めて合成した。また、この開発過程で Se を C に置き換えた TMTTF 分子の同様の ^{13}C

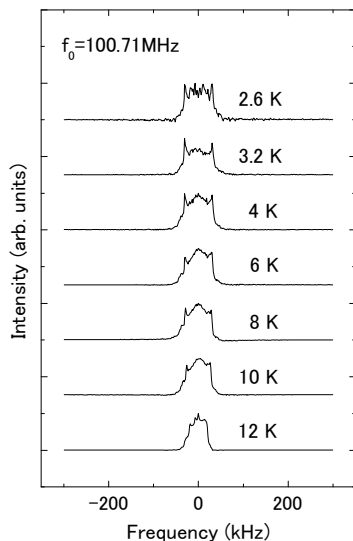
置換体の合成に関して、パラメータや後処理を改良しより高収率で合成する方法を確立した。

(2) (TMTCF)₂X の超微細結合テンソルの決定

NMR の研究において電子物性を電子スピンから解明するためには、電子スピンと核磁化との超微細結合定数をことが重要である。NMR の研究上不可欠であるこの物理量は、異方性の強いこれらの物質では、テンソル量となり、実験的に決定した例はなく、推定値を用いざるを得なかった。常磁性状態での角度回転 NMR の温度変化を測定するこのより (TMTSF)₂PF₆ と (TMTTF)₂Br の超微細結合テンソルを実験的に決定した。(TMTCF)₂X 塩は、同型構造なのでこれらのテンソルは、今後の ¹³C-NMR の研究で (TMTCF)₂X の超微細結合テンソルとして用いることが可能である。



(3) (TMTSF)PF₆ 塩の SDW Sub Phase の研究

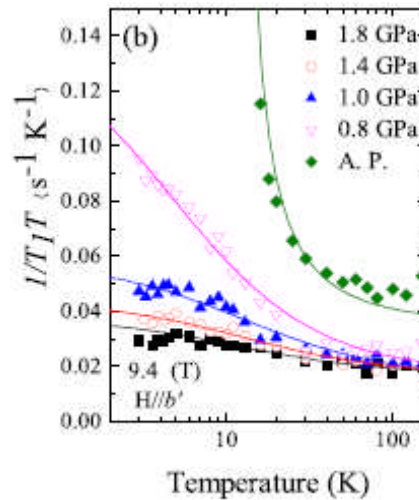


加圧により超伝導を示す (TMTSF)PF₆ 塩は、常圧では、磁気秩序が形成される SDW 絶相となる。この 2つの状態は、温度圧力相図上で隣接することからこの物質での超伝導を

理解する上で SDW 絶縁相を重要である。過去の研究からこの SDW 相の中に新たな磁気秩序相があることが、いくつかの実験により示唆されていたが、それがどのような状態であるのかは不明であった。今回、片側置換 ¹³C-NMR は、いままでに比べて分解能の高いスペクトルを得ることができる。その結果、図に示すように、非整合は、磁気構造から部分的な整合状態に変化することが明らかになった。これは、部分的に SDW のネスティングベクトルが、空間的に非整合状態と整合状態に分離する不均化構造として理解することができる。

(4) (TMTSF)₂PF₆ 塩の異常金属相の解明

(TMTSF)₂X 塩の超伝導を調べるうえで隣接する SDW 相の研究とともに、超伝導転移温度以上の常磁性金属相の性質を調べることは価値がある。この基盤研究がスタートしてから (TMTSF)₂PF₆ の電気伝導度の温度変化の圧力依存性が詳細に調べられ、超伝導転移温度直上で通常の金属で観測される ~T² の温度依存性ではなく ~T 依存性という非 Fermi 液体の挙動が観測された。さらに加圧をすると ~T² の温度依存性を示し同時に超伝導が消失する。このことは、非 Fermi 液体状態での電子の散乱メカニズムと超伝導との関連を示唆し、その散乱メカニズムが重要な問題となった。



この散乱メカニズムを明らかにするために圧力下 (TMTSF)₂PF₆ の ¹³C-NMR の研究を行った。その結果、超伝導直上での SDW 揺らぎを存在を明らかに更なる圧力に印加で、SDW 揺らぎは抑制され Fermi 液体の挙動が観測される圧力で消失することを見出した。また NMR シフトから (2) で述べた超微細結合テンソルを用いて求めた圧力下のスピン磁化率も温度に依存しない Fermi 液体に特徴的な Pauli 常磁性が超伝導が消失する圧力で観測

されることを明らかにした。

同様の超伝導の消失と Fermi 液体的性質の発現は、2次元有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈についても片側¹³C置換 BEDT-TTF分子を用いて研究し超伝導直上での反強磁性揺らぎの存在を明らかにし超伝導の消失と Fermi 液体的性質の発現する圧力での反強磁性揺らぎの消失を明らかにした。

(5) (TMTTF)₂AsF₆の¹³C-NMRと振動分光

TMTSF 塩を含む(TMTCF)₂Xの統一相図において TMTSFのSeをSに置換した TMTTFの塩で電荷秩序という新しい相の研究が近年、精力的に行われている。我々の片側¹³C置換の技法は、TMTTF分子の片側置換にも応用が可能であり、この分子を用いて電荷秩序転移を示す(TMTTF)₂AsF₆の¹³C-NMRと振動分光の研究を行った。その結果、過去のNMR研究で行われたスピン格子緩和時間の比からの電荷の不均化の見積もりは誤りであり、スピン格子緩和時間の比は、電荷秩序相での整合的な反強磁性揺らぎを示していることを明らかにし、統一相図上の整合反強磁性相との関連を議論した。また、(TMTTF)₂AsF₆塩で低温でスピンパイエルズ転移に伴い電荷の不均化が消失することが過去指摘されていたが、振動分光の研究の結果、不均化が消失することはなく、過去の両側置換¹³C-NMRでは、判別できなかったケミカルシフトの分離を観測することに成功し不均化が消失していないことをNMRの観点からも証明した。

(6)電荷秩序系の比較研究

擬1次元系の電荷秩序の電子状態の比較研究のため擬2次元系のBEDT-TTFの電荷秩序状態の研究も行った。 α -(BEDT-TTF)₂I₃は、ディラック電子との兼ね合いからも興味を持たれている。片側置換 BEDT-TTFよりNMRシフトが詳細に研究できる我々の利点を利用し、この塩の電荷秩序状態でのケミカルシフトの詳細を調べることにより電荷秩序が常磁性状態でのスピン密度の不均化と逆であることを明らかにし過去の実験の不整合の問題を解決した。このケミカルシフトの実験結果は、(TMTTF)₂AsF₆のスペクトルを解釈する上での重要なベースとなった。また圧力下でのディラック電子状態でのスピン密度の不均化も度合や、Fermi面が点接触していることによる温度のべき乗の動的磁化率の挙動を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

①S. Hirose, A. Kawamoto, N. Matsunaga, K. Nomura, K. Yamamoto and K. Yakushi, “Reexamination of ¹³C-NMR in (TMTTF)₂AsF₆: Comparison with Infrared Spectroscopy”

Phys. Rev. B 81, 205107-1-6 (2010). 査読有

②S. Hirose and A. Kawamoto,

“¹³C-NMR study of charge order state of the organic conductor α' -(BEDT-TTF)₂I₃Br₂” Physica B: Condensed Matter 405 (2010) p.S160-S163. 査読有

③Y. Eto, M. Itaya and A. Kawamoto,

“Non-Fermi liquid behavior of the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ probed by ¹³C-NMR” Physica B: Condensed Matter 405 (2010) p.S147-S149. 査読有

④Y. Eto, M. Itaya and A. Kawamoto,

“Non-Fermi-liquid behavior of the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ probed ¹³C NMR” Phys. Rev. B 81, 212503-1-4(2010). 査読有

⑤S. Hirose and A. Kawamoto,

“Local spin susceptibility in zero-gap-semiconductor state of α -(BEDT-TTF)₂I₃ probed by ¹³C-NMR under pressure” Phys. Rev. B 82, 115114-1-7(2010). 査読有

⑥T. Kawai and A. Kawamoto,

“¹³C-NMR Study of Charge Ordering State in the Organic Conductor, α -(BEDT-TTF)₂I₃” J. Phys. Soc. Jpn 78 074711- 1- 6 (2009). 査読有

⑦S. Hirose and A. Kawamoto,

“¹³C-NMR study on the charge-ordering salt α' -(BEDT-TTF)₂I₃Br₂” Phys. Rev. B 80, 165103-1 - 6 (2009). 査読有

[学会発表] (計11件)

①宮澤雅臣*, 松永悟明, 野村一成, 市村晃一, 河本充司,

“(TMTTF)₂PF₆のスピン密度波相における誘電率”

日本物理学会 2010 秋季大会 (大阪府立大学) 2010年9月23日 - 26日

②木村佳敬*, 三沢雅輝, 河本充司,

“片側¹³C置換による(TMTSF)₂PF₆の圧力下¹³C-NMR”

日本物理学会 2010 秋季大会 (大阪府立大学) 2010 年 9 月 23 日 - 26 日

③ S. Hirose and A. Kawamoto,
“The Magnetic state of α -(BEDT-TTF)₂I₃ from ¹³C-NMR”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), Kyoto, Japan, July 4-9, 2010.

④ M. Misawa, Y. Kimura and A. Kawamoto,
¹³C-NMR of (TMTSF)₂PF₆ Using Single Site ¹³C-enriched Molecule”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), Kyoto, Japan, July 4-9, 2010.

⑤ 三沢雅輝, 木村佳敬, 河本充司,
“片側置換による (TMTSF)₂PF₆ の ¹³C-NMR”
日本物理学会 2010 春季大会 (岡山大学)
2010 年 3 月 20 日 - 23 日

⑥ 廣瀬真史, 河本充司,
“片側 ¹³C - BEDT-TTF を用いた α -(BEDT-TTF)₂I₃ での圧力下 ¹³C - NMR”
日本物理学会 2010 春季大会 (岡山大学)
2010 年 3 月 20 日 - 23 日

⑦ 松永悟明, 下原直樹, 河本充司, 市村晃一,
野村一成,
“擬一次元有機導体 (TMTTF)₂AsF₆ の ¹³C-NMR”
日本物理学会 2009 秋季大会 (熊本大学)
2009 年 9 月 25 日 - 28 日

⑧ 三沢雅輝, 木村佳敬, 河本充司,
“¹³C-NMR のための片側 ¹³C 置換の TMTCF(C=Se, S)分子の作成”
日本物理学会 2009 秋季大会 (熊本大学)
2009 年 9 月 25 日 - 28 日

⑨ S. Hirose and A. Kawamoto,
“¹³C-NMR Study of Charge Order State of the Organic Conductor α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂”
8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009),
Niseko, Hokkaido, Japan, September 12-17 (2009).

⑩ A. Kawamoto, S. Hirose and T. Kawai,
“Single Site Enriched ¹³C-NMR on Charge Ordering System”
8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009),
Niseko, Hokkaido, Japan, September 12-17

(2009).

⑪ Y. Eto and A. Kawamoto,
“¹³C-NMR study on κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ under pressure”
8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), Niseko, Hokkaido, Japan, September 12-17 (2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河本 充司 (KAWAMOTO ATSUSHI)
北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号: 60251691

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし