

どちらが動いている？-イオンとミュオンの運動を区別する-

[1] 要旨

ミュオンスピン緩和法 (μSR) では、スピン偏極したミュオンを物質中に注入することで内部磁場の分布やその時間的な揺らぎを観測することができる。しかしながら、揺らぎについてはその原因がミュオン自身の運動なのか、それとも内部磁場の起源である磁気モーメントを持つイオンの運動なのかを区別するのは難しいと考えられていた。今回、スピン緩和を記述する前提である「強衝突モデル」を見直すことで、揺らぎの原因の違いが緩和関数の違いとなって現れることが見出された。これによって、 μSR データのみで内部磁場の揺らぎの原因を区別する道が開かれたといえる。

[2] 本文

非磁性物質中に注入されたミュオンは、主に最隣接の核磁気モーメントからのランダムな内部磁場分布やその揺らぎを感じてスピン緩和を示す。その際に観測されるミュオンスピン偏極の時間発展は、動的久保・鳥谷部緩和関数でよく記述できると言われている。しかし、内部磁場が揺らぐ原因がミュオン自身の運動なのか、それとも核磁気モーメントを担うイオンの運動なのかを緩和関数に基づいて区別するのは難しいと考えられてきた。

動的久保・鳥谷部関数の導出においては、内部磁場 $\mathbf{H}(t)$ の揺らぎの記述にはいわゆる強衝突モデル (ランダムマルコフ過程、ランダム位相近似とも呼ばれる) が用いられている。強衝突モデルはガウシアンマルコフ過程を単純化したもので、 $\mathbf{H}(t)$ の密度分布 $n(\mathbf{H})$ はどの時刻 t でも一定であり、 $\mathbf{H}(t)$ は平均頻度 ν で変化するものの、その前後に相関がないと仮定する。

このような仮定は、ミュオンの自己拡散についてはよく成り立つ。図 1(a) に示すように、物質中に注入されたミュオンは結晶格子間のサイトに存在し、熱励起によって隣接するサイトへとジャンプ拡散する。この場合、ジャンプの前後でミュオンの周りの核磁気モーメントの配向は一度に全部変化するので、そのベクトル和 $\mathbf{H}(t)$ も自己相関がなくランダムに変化する。

ところが、図 1(b) のように静止したミュオンの周りでイオンがジャンプ拡散をする場合、最隣接のイオンが一斉にジャンプするような事象は実際には極めて稀にしか起きず、ミュオン周りの核磁気モーメントの配向もその一部は変化しないと予想される。これは、対応する $\mathbf{H}(t)$ がイオンのジャンプの前後で有限の自己相関を持つことを意味する。

最近、日本原子力研究開発機構と高エネルギー加速器研究機構の共同研究グループは、このような内部磁場の相関が、かつてスピングラスの解析に用いられた Edwards-Anderson パラメータ Q ($0 \leq Q \leq 1$) により記述できることに着目し (図 1(c))、さまざまな Q の値に対応するスピン緩和関数をモンテカルロシミュレーションにより導出した。(ここで内部磁場の全線幅を Δ とした場合、 $(1-Q)^{1/2}\Delta$ が残留相関を持つ成分の線幅、 $Q^{1/2}\Delta$ が揺らいでいる成分の線幅に対応する。ここで $\Delta^2 = ((1-Q)^{1/2}\Delta)^2 + (Q^{1/2}\Delta)^2$ の関係が成り立つ。) その結果、これらが動的久保・鳥谷部関数とは有意に異なる振る舞いをするのが明らかになった (図 1(d),(e))。特に、 Q が小さい場合には、揺らぎの平均頻度 ν の大小にかかわらず緩和関数の変化が大きく抑制され、見かけ上は準静的な久保・鳥谷部関数に似た振る舞いを示す。一方で、 Q が大きい場合には、 ν の変化に伴って準静的な久保・鳥谷部関数の線幅が Δ から $(1-Q)^{1/2}\Delta$ へと変化するような振る舞いとなる。いずれにしても、 ν がミュオ

ンの自己拡散による揺らぎの平均頻度に対応する動的久保・鳥谷部関数が、 ν の増大とともに指数関数へと漸近していくのとは定性的に異なる振る舞いであり、これは実験的に両者を区別するための手がかりとなり得る。

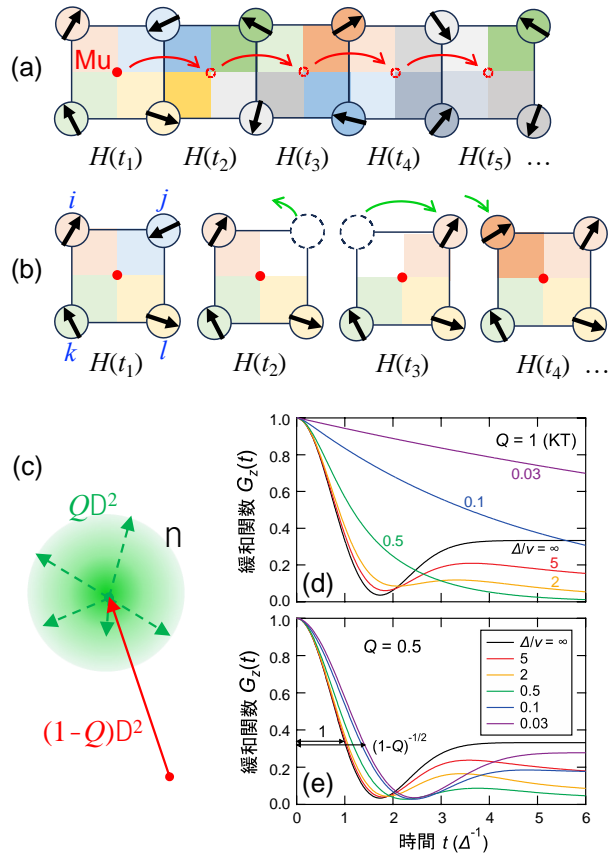


図 1. (a)ミュオンの自己拡散と(b)イオンの拡散における、ミュオンサイトの局所磁場 $H(t)$ の時間依存の揺らぎの模式図。各イオンの核磁気モーメント (矢印はその向き) からの双極子磁場の違いを異なる色で示す。(a)では内部磁場はミュオンの拡散による双極子磁場の組み合わせのランダムな変化に応じて全面的に変化するが、(b)では k と l サイトの 2 つのイオンからの寄与は変化せず、イオンの移動に伴って i と j サイトからの寄与だけが変化する。後者を Edwards-Anderson 型の自己相関関数で表したのが (c)で、パラメータ Q は動的な寄与の割合を表す。(d)ゼロ磁場における動的久保・鳥谷部緩和関数 ($Q=1$ に相当)。(e) $Q=0.5$ の場合の緩和関数。

研究グループは、最近行われたハイブリッドペロブスカイト FAPbI_3 (FA はフォルムアミディニウム分子 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$ を表す) の μSR 測定で得られた時間スペクトルの解析に本モデルを適用し、その妥当性の検証を行っている。この物質中では、ミュオンはカチオン分子および PbI_3 格子の核磁気モーメントによる内部磁場を感じており、昇温とともに前者がランダムな局所回転運動を起こすことが知られている。 μSR スペクトルは一見して久保・鳥谷部関数に似ているものの、久保・鳥谷部関数を仮定して解析を行うと昇温とともに線幅 Δ が大きく減少する一方で、 ν は狭い温度範囲で極大を取るような奇妙な振る舞いをする。それに対し、前述のモデルを用いると、その温度変化は $(1-Q)^{1/2}$ が ~ 0.2 程度とした場合によく再現できること、さらに解析で得られた ν が期待される単調な温度変

化を示すことが明らかになった。以上の成果は JPSJ の 2024 年 4 月号に掲載された。

近年、 μ SR 法はイオン伝導体中のイオンの運動状態を探るための微視的プローブとして広く用いられるようになってきている。これに伴い、従来の動的久保・鳥谷部関数を用いた方法を越えて、より精密な解析法の確立が求められている。本論文において提示された新たな緩和関数は、これらの研究においてミュオンが観ているものをより明確にし、より正確にイオンの運動状態を評価するのに役立つと期待される。

原論文 (2024 年 3 月 8 日公開済)

Distinguishing Ion Dynamics from Muon Diffusion in Muon Spin Relaxation

T. U. Ito and R. Kadono, J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 044602 (2024).

<情報提供：伊藤孝（日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター）
門野良典（高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所）>