

審査の結果の要旨

論文提出者氏名

宮川 和也

本論文は有機伝導体(BEDT-TTF)₂X (BEDT-TTFは分子名BisEtyleneDiThioTetraThiaFulvaleneの略)が示す金属-絶縁体転移の起源を明らかにするために行った核磁気共鳴法(NMR)による実験およびその解析結果をまとめたものである。全9章で構成されている。

第1章では、まず有機伝導体の物性がまとめられている。次に本研究で取り取り上げたκ-型およびθ-型BEDT-TTF塩における金属-絶縁体転移についての現状と問題点が整理され、この転移の原因を明らかにするには磁氣的側面からの研究が望まれており、NMR実験はこの目的に適していることが述べられている。

第2章では、元素置換された分子の合成法、結晶の育成法およびNMR測定法などの実験方法が述べられている。

第3章では、粉末試料を用いたκ-型塩の¹³C NMR実験の結果が述べられている。絶縁体であるX=Cu[N(CN)₂]Cl(κ-Cl)、低温で超伝導体となるX=Cu(NCS)₂(κ-NCS)およびX=Cu[N(CN)₂]Br(κ-Br)の緩和率の温度依存性と絶対値の振る舞いから、これらの物質はいずれも強電子相関係であると結論付けられている。さらに、重水素化したκ-Br(κ-d44-Br)塩は金属-絶縁体転移の直上に位置する物質であることが磁化率測定および粉末¹³C NMR測定より示されている。

第4章は、κ-NCSおよびκ-Brの超伝導状態のNMR研究にあてられている。まず、超伝導の混合状態での緩和率には準粒子の寄与のほかに磁束の運動による寄与があること、そして、本研究にとって不必要な後者の寄与は、磁場を伝導面に平行に印加することあるいは¹³C NMRに加えて¹H NMR実験を併用することで除去可能であることが述べられている。前者の方法をκ-NCSに後者の方法をκ-Brに適用して実験解析した結果、両塩の1/T₁はHebel-Slichter極大を示さず低温でT³の温度依存性を示した。この結果より、両塩の超伝導の対称性は通常の超伝導に期待されるs波とは異なりフェルミ面に線上の節をもった異方的なものであり、さらに報告されている他の実験結果と考え合わせるとd波的なものであると結論付けている。

第5章は、絶縁体であるκ-Clの単結晶を用いて行った¹Hおよび¹³C NMR実験の結果をまとめている。磁気秩序状態でのNMRスペクトル解析からκ-Clの磁気構造はBEDT-TTFダイマーを一サイトとした単純な反強磁性構造であり、磁気モーメントの大きさは0.45 μ_B/dimerであることが明らかにされた。この結果より、κ-型塩における金属-絶縁体転移の起源は強い電子相関のために電子が局在化するモット転移であると結論付け、U/W(U:オンサイトクーロンエネルギー、W:バンド幅)をパラメータにとったκ-型の相図を提案している。

第6章は、モット転移直上に位置するκ-d44-Br塩の単結晶を用いた¹³C NMR実験の結果を記述している。NMRスペクトルの観測から、30 K以下で電子相が金属(超伝導)相と絶縁相に分離することが明らかにされた。スペクトルの解析から、絶縁相は単純な反強磁性構造をとっておりモーメントはおよそ0.3 μ_B/dimerとモット転移近傍であっても比較的大きなモーメントを持っていることが明らかになった。一方、

超伝導相では転移温度よりも高温から緩和率が減少する酸化物超伝導体の主にアンダードープ領域で観測されていた擬ギャップとよばれる現象がバンド充填固定である有機導体でも初めて観測された。

第7章は、第6章で観測された擬ギャップ現象および過去に報告された磁場誘起金属(超伝導)-絶縁体転移の起源を探るために様々な磁場条件下で行なわれた ^{13}C NMRの実験結果を記述している。擬ギャップ現象は磁場強度および磁場の印加方向に強く依存することが示され、擬ギャップの起源を電子スピンに求めるよりは超伝導揺らぎに付随する軌道の効果によるものと考えるのが妥当であると述べられている。また、NMR信号強度の顕著な磁場依存性の観測により磁場誘起金属-絶縁体転移が微視的に実証された。

第8章は、 $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ における金属-絶縁体転移の起源を探るために行なわれた ^{13}C NMR実験の記述にあてられている。まず、 θ -型は分子がダイマー構造をとらないため前章まで κ -型で議論してきた絶縁体化モデル(モット転移)は適用できないことが述べられている。転移温度以下でのスペクトルの分裂および緩和率の解析から、この物質の絶縁相は長距離クーロン相互作用が引き起こす電荷秩序相であると結論付けている。さらに、低温における緩和率の温度依存性の議論のなかで、三角格子上の電荷秩序にフラストレーションの効果が現れている可能性を指摘している。

第9章は本論文のまとめである。

以上を要すると、本研究は、分子配列の異なる有機伝導体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ の電子状態および金属-絶縁体転移に電子相関が深く関与していることを明らかにし、異なる分子配列で電子相関の効果が異なる形であらわれることをはじめて示した。これは、分子性導体に電子相関の効果をあらわに考える必要性を提示し、分子性導体の設計及び物性制御という観点から物性物理学および物理工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。