

論文の内容の要旨

論文題目 NQR study of N-I transition in DMTTF-QBr_nCl_{4-n} complexes
(DMTTF-QBr_nCl_{4-n}系における N-I 転移の核四重極共鳴研究)

氏名 岩瀬 文達

本論文は、有機電荷移動錯体で起こる中性-イオン性(NI)転移を、核四重極共鳴法(NQR)を用いて研究した結果についてまとめたものである。NI 転移は、格子歪を伴い(反)強誘電転移を起こす特異な相転移である。本研究の中心課題は、電荷移動錯体 DMTTF-QBr_nCl_{4-n}を用いて極低温で起こる NI 量子揺らぎを捉え、その特徴を抽出することである。

論文の構成は、第 1 章「導入」、第 2 章「実験方法」、第 3 章「実験結果と考察」、第 4 章「まとめ」となっている。最後に、本論で述べなかつた点を付録として述べた。

第 1 章は、導入としてこれまで研究されてきたさまざまな相転移および強誘電転移について考察を行い、本研究で扱った電荷移動錯体 DMTTF-QBr_nCl_{4-n} の NI 転移についてのこれまでの研究概要を述べた。

【第 1 章】

温度-圧力相図上である 2 相が接し、その相境界で両者のあいだのゆらぎが支配的になる場合に、極低温ではそのゆらぎが量子力学的な様相を帯びてくる。そのような状況で、超伝導相などの異常相がしばしば観測されており、極低温の相境界の様子をさまざまな見地から明らかにしていくことが必要となっている。本研究では電荷の自由度と格子の自由度が強く結合した中性-イオン性(NI)転移系 DMTTF-QBr_nCl_{4-n}における極低温でのふるまいを明らかにする立場から研究を進めてきた。DMTTF-QCl₄は、電子供与性分子を DMTTF (4,4'-dimethyltetrathiafulvalen)、電子受容性分子を QCl₄ (chloranil) としており、温度を下げることで $T_c=65\text{K}$ 以下で電荷移動のほとんどない中性状態($\rho=0.3$)から電荷が移動したイオン性状態($\rho=0.4-0.5$)へと転移する。この物質群の転移はほぼ連続転移であることが特徴である。電荷移動と同時にスピンのパイルス的な格子の二量体化歪が起きる。QCl₄分子の Cl を Br に置換することで、負の圧力効果によって転移点を変化させることができる。QBr₄錯体は常圧では転移しないが、2,6-QBr₂Cl₂錯体では転移点がほぼ 0 K に位置する。注目すべき点は、相図上で常誘電相が拡大していることと、2,6-QBr₂Cl₂錯体において誘電率が低温において巨大応答が観測されていることである。これらのことは、2,6-QBr₂Cl₂錯体が量子揺らぎによって秩序化が妨げられた量子常誘電状態になっていることを強く示唆している。

本研究の目的は、核四重極共鳴法(NQR)を用いて DMTTF-QBr_nCl_{4-n}錯体における中性-イオン性転移と量子臨界現象を詳細に調べることである。NQR で得ることができる $\sim\text{MHz}$ 程度の遅いダイナミクスについての情報は他の実験ではほとんど得られていないため、ここに本研究の意義を見出すことができる。

第2章では、はじめに実験手法である NQR の原理について簡単に述べ、続いて用いた試料、実験のセットアップ、実験手法の詳細を述べた。

[第2章]

NQR は、核スピン I が 1 以上の場合に磁場をかけなくても核スピン準位の縮退が解け、そのエネルギー差に対応する RF パルスによって共鳴が起こる現象である。NQR では電場勾配 (EFG) というものを直接的に観察するが、それは電荷や格子の状態を反映しており NI 転移と転移近傍のダイナミクスを観測するのに適している。

用いた試料は DMTTF-QBr₄、DMTTF-QCl₄、DMTTF-2, 6-QBr₂Cl₂ の 3 つの有機電荷移動錯体である。また、中性分子 QCl₄ と QBr₄ を用いて NQR 信号の探索を行った。行った実験は

- DMTTF-QBr₄、常圧下 Br NQR
- DMTTF-QCl₄、常圧下 ³⁵Cl NQR
- DMTTF-2, 6-QBr₂Cl₂ 常圧下 ⁷⁹Br NQR Br NQR
- DMTTF-QBr₄、ヘリウムガス圧下 ⁷⁹Br NQR

の 4 つに分類できる。ヘリウムガスを用いた加圧方法は、良質な静水圧性が得られ、かつ低温で精密に圧力制御ができる点で大変優れた方法である。この手法の詳細を述べた。加圧実験のために新たな NQR プローブを設計した。

信号は比較的高周波 (300 MHz) にあるが、圧力セルのリード線にある大きな電気容量のために共振周波数が上がらず信号が出ない問題があった。しかし、共振回路を圧力セルの中に入れてトランスカップリングをすることによってこの問題を回避し信号を検出することに成功した。

第3章では実験結果と考察を述べた。

[第3章]

結果(A) DMTTF-QBr₄ ⁷⁹Br NQR

すべての結果が、常圧下ではこの物質で相転移を起こさないことを示している。NQR スペクトルの共鳴周波数は分子振動による電場勾配の平均化効果で説明ができる。電荷や格子のゆらぎを反映するスピン-格子緩和率 $1/T_1$ は 2-フォノンラマン過程の特徴である $T \propto T^2$ ($T > 0.5\Theta_D$)、 T^7 ($T < 0.02\Theta_D$) が観測された。

結果(B) DMTTF-QCl₄ ³⁵Cl NQR

スペクトルは 65 K 以下で 2 本に分裂した。非等価な Cl サイト数が 2 倍になったことを意味しており、転移点で二量体化がおきたことと一致している。スペクトルが 2 本であることは秩序相が反強誘電状態であることと一致する。転移点以下では 2 本のスペクトルは低周波側へシフトしていく。これは電荷移動によって Cl 核が閉核構造に近くなり、核における電場勾配

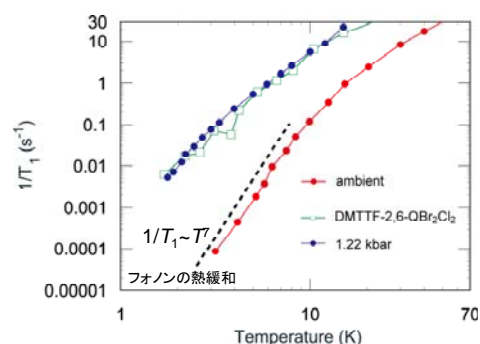


図1: DMTTF-QBr₄ の常圧と 1.2 kbar における $1/T_1$ の温度依存性と DMTTF-2,6-QBr₂Cl₂ における $1/T_1$ の温度依存性。

が等方的になったためであると考えられる。さらに $1/T_1$ は 65 K 近傍で 10 倍程度増大して臨界揺らぎを明確に捉えることに成功した。

結果(C) DMTTF-2,6-QBr₂Cl₂ ⁷⁹Br NQR

この物質は低温で量子常誘電状態を示す物質である。2,6-QBr₂Cl₂ 分子に配向乱れがあるために EFG が分布し、ブロードなスペクトルが得られた。 $1/T_1$ は低温で 2-フォノンラマン過程の T^2 を示さず、DMTTF-QBr₄ の $1/T_1$ に比べて増大していることが明らかになった (図 1)。量子常誘電状態を NQR の緩和率で詳細に測定した例はこれが始めてである。

結果(D) ガス圧下 DMTTF-QBr₄ ⁷⁹Br NQR

まず、2.1 kbar をかけた状態で温度を下げて温度誘起 NI 転移を観測した。転移点は 50 K 付近であるが、スペクトルや $1/T_1$ の温度依存性は DMTTF-QCl₄ とよく似たふるまいを示した。

約 1.2 kbar をかけた状態では、DMTTF-2,6-QBr₂Cl₂ における Br NQR の $1/T_1$ と同様のふるまいを示した。したがって、この $1/T_1$ のふるまいは 2,6-QBr₂Cl₂ 分子の配向乱れによらない本質的なものであったことがわかった。

続いて低温における圧力依存性を調べたところ、 $1/T_1$ は転移点 P_c に向かっても増大していくことがわかった (図 2)。5 K では $1/T_1$ の増大が急激になっており、量子 NI ゆらぎのふるまいをはじめて明確に観測できた。

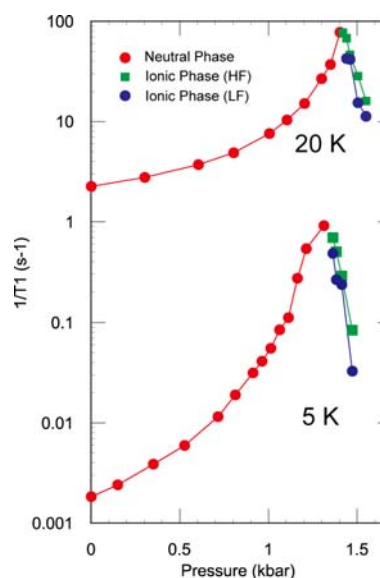


図 2: DMTTF-QBr₄ の $1/T_1$ の圧力依存性。

第 4 章で結論を述べる。

[第 4 章]

物理圧力と化学圧力を組み合わせて DMTTF-QBr_nCl_{4-n} 系における NI 転移を詳細に調べた結果、スペクトル共鳴周波数が電荷移動と格子歪を捉えると共に、低温の相境界で NQR 周波数程度の電荷・格子量子ゆらぎが急激に増大していることがはじめて明らかになった。

最後に付録として本研究のために設計した NQR プロブの図面やヘリウム固化による影響について述べた。さらに得られた結果から臨界指数を解析した結果を述べた。

[付録]

はじめに NQR シフトの起源と格子の揺らぎによる核スピンの緩和機構について述べた。続いてヘリウムガス圧下 NQR のために新たに設計したプロブの設計図を掲載した。このプロブは、圧力セルを固定するためのフランジとプロブの中心にキャピラリーケーブルが通るための穴に特徴がある。常厚手の実験も可能な汎用性の高い設計となっている。また、最高品質のシグナルを得ることを目的として同軸ケーブルとしてセミリジッドケーブルを用いたことが特徴である。

ヘリウムは低温高圧で固化する。その際に圧力が大きく変化するため、測定がやや困難になることがある。この問題と補正方法について述べた。

最後に、NI 転移の臨界性を NQR によって解析した結果を述べた。I 相における共鳴周波数の分裂幅を相転移の秩序パラメーターである分極に比例していると仮定し、臨界指数 β の見積を行った。また緩和率の増大や線幅の増大から臨界性を特徴付ける試みを行った。