

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 岩瀬 文達

本論文は有機電荷移動錯体DMTTF-QBr_nCl_{4-n} (4,4'-dimethyltetrathiafulvalene-*p*-benzoquinones)が示す中性-イオン性(NI)転移およびその量子臨界性を核四重極共鳴(NQR)実験により調べた結果を報告している。

第1章では、導入として強誘電体の概要が紹介され、NI転移および量子相転移の研究の現状が述べられている。従来型の強誘電体は格子の自由度が主体であるが、有機電荷移動錯体におけるNI転移系では電荷と格子の両方の自由度が関わるという特徴が紹介されている。続いて量子相転移の概念が説明され、有機電荷移動錯体DMTTF-QBr_nCl_{4-n}に関する研究の現状が概説されている。本研究の目的は、電荷-格子強結合系における中性-イオン性転移の量子臨界現象を核四重極共鳴(NQR)実験により明らかにすることであると述べられている。

第2章では、NQRの原理、試料及び実験装置について述べられている。低温で精密な圧力制御を行うために圧力媒体としてヘリウムを用いる加圧装置と圧力セル、及び加圧下での高周波NQR信号の検出法が述べられている。

第3章では、実験結果と考察がセクションに分けて述べられている。

3.1節では、NI転移を観測するに当たり、まず、QCl₄とQBr₄分子を用いてそれぞれCl/Br NQR信号の共鳴周波数を探索した結果が述べられている。

3.2節では、全温度領域で中性であるDMTTF-QBr₄のBr NQRの測定結果が述べられている。スペクトル形状は温度に依存せず分裂が観測されないことからNI転移は確かに起きていないと結論されている。NQR縦緩和率の温度依存性はフォノンによる緩和で説明され、緩和率の温度依存性からデバイ温度は80±5Kと見積もられた。

3.3節では、DMTTF-QCl₄の有限温度におけるNI転移を³⁵Cl NQRの測定により調べた結果が述べられている。転移温度以下でスペクトルが分裂し、低周波へシフトすることが観測された。これは結晶の対称性が破れたこと(二量体化)と電荷移動が起こったことを示している。縦緩和率は転移温度付近で増大し、電荷-格子の臨界揺らぎを観測することに成功したと報じている。これらスペクトルとNQR縦緩和率の振る舞いからこの物質のN-I転移が連続転移に近いこと、及び低温で観測されたスペクトルの本数から秩序状態が反強誘電相であることが帰結されている。

3.4節では、DMTTF-2,6-QBr₂Cl₂における量子常誘電状態をBr NQRによって調べた結果が述べられている。スペクトルが低温に向かって幅広になり、NQR縦緩和に低温で大きな不均一が現れることから、本物質が低温における特異点すなわち量子転移点近傍に位置していることが示唆された。緩和率は低温に向かって減少していくもののDMTTF-QBr₄の緩和率に比べて大きく、臨界ゆらぎが発達していることが明らかになった。量子常誘電状態の緩和率の詳細な温度依存性がこの研究ではじめて明らかにされた。

3.5節では、DMTTF-QBr₄のガス圧下におけるBr NQRの測定結果が述べられている。様々な圧力下でのNQRスペクトルと縦緩和率の温度依存性から、DMTTF-QBr₄は圧力によってDMTTF-QCl₄と同様の有限温度NI転移やDMTTF-2,6-QBr₂Cl₂と同様の量子常誘電の振る舞いを示すことが明らかにされた。さらに、圧力の精密制御によるNI転移の観測が行われたが、縦緩和率は転移圧力近傍で三桁に及ぶ増大を示し、これが量子臨界揺らぎの証拠であると結論づけられている。緩和率の原子核同位体比の測定から、臨界領域の揺らぎは電荷と格子自由度由来であること、すなわちスピン自由度からの寄与が無いことが示された。

3.6節では、実験から得られたNI転移の臨界指数が議論されている。65Kに転移温度を持つDMTTF-QCl₄のスペクトルの分裂幅から秩序変数(電気分極)の成長を表す臨界指数 β が求められ、 $\beta=0.16$ と決定されている。DMTTF-QBr₄の加圧実験結果を同様に解析することにより、極低温量子臨界領域における臨界指数がおおよそ $\beta=0.5$ と見積もられた。この値は平均場理論から期待される値であるが、平均場が3次元系における量子強誘電転移の上部臨界次元に相当することで理解できることが指摘されている。

第4章は本論文をまとめている。

付録として、本研究で用いたNQRプローブの構造図が添付され、圧力実験に関する補足説明が加えられている。

以上を要すると、本研究は、有機電荷移動錯体DMTTF-QBr_nCl_{4-n}を化学圧力と物理圧力を組み合わせ、精密に制御し、中性相、イオン性相、およびNI転移を核四重極共鳴法によって調べることにより、各相の電荷-格子結合動力学とNI転移の臨界性を明らかにした。これは、有機電荷-格子結合系における誘電物性の研究に一石を投じるものであり、物性物理学および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。