

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 黒崎 洋輔

本論文は、擬2次元有機導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X=Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl、Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>、Hg<sub>1.39</sub>Cl<sub>4</sub>) (BEDT-TTFは、bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvaleneの略)で起こるモット転移と関連する物理現象の実験研究を報告している。具体的には、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Clが示すバンド幅制御による反強磁性絶縁相からのモット転移、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>におけるスピン液体相からのモット転移、および実効的にホールがドーピングされた $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.78</sub>Cl<sub>8</sub>における圧力誘起量子臨界現象に関して、核磁気共鳴(NMR)実験により調べた結果を報告している。

第1章では、導入としてモット絶縁体から生まれる様々な物理を紹介している。モット絶縁体とは1/2充填のバンド構造において強い電子相関が存在するとキャリアが局在化する現象であるが、バンド幅や充填率を変化させることによりキャリアが遍歴性を獲得し、また三角格子の隣接サイト間の移動積分が等しいときには強いスピンフラストレーションによりスピン液体状態が実現する。本実験で用いた3物質が前述のモット物理のモデル物質であることが述べられており、それぞれの物質に関する研究の現状が概説されている。本研究の目的は、バンド幅、スピンフラストレーション、バンド充填率を変えることによって生じるモット物理を核磁気共鳴(NMR)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、NMRの原理、試料及び実験装置について述べられている。また、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、及び最大4GPaまで圧力印加可能な2重構造型圧力セルについても述べられている。後半では本実験で用いられた2重構造型圧力セルとクライオスタットに起因する磁性を、中性のDCNQI分子や(DCNQI)<sub>2</sub>X (X = Li, Cu)を用いて校正した実験結果について述べられている。

第3章では、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Clのモット転移近傍における磁性をヘリウムガス圧下での<sup>13</sup>C-NMR測定によって調べた結果を報告している。前半では、絶縁相における<sup>13</sup>C-NMR測定の結果が述べられている。7.4 Tの磁場下においては、反強磁性の長距離秩序も短距離相関もモット転移近傍までかなり強固に存在することが示された。モット転移近傍においては、絶縁相—金属相—絶縁相というリエントラントの振る舞いが微視的な見地から確認された。後半では、金属相における<sup>13</sup>C-NMR測定の結果が述べられている。緩和率とナイトシフトは共にモット転移近傍においても大きな圧力依存性を持たないことが観測された。これはこの系で起こっているモット転移が単純な有効質量発散型ではないことを示している。また、上記の物理量から見積もられた反強磁性揺らぎの圧力依存性から、この系における超伝導と反強磁性相関の関連性が指摘されている。

第4章では、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>のモット転移近傍におけるスピン液体相の磁性をヘリウムガス圧下での<sup>13</sup>C-NMR測定によって調べた結果を報告している。様々な圧力下でのNMRスペクトルより、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>はモット転移に至る全圧力領域においてスピン液体状態が実現していることが明らかにされた。また、いくつかの圧力における緩和率の温度依存性より、5 K付近で観測されるキンク構造がモット転移の臨界圧力まで存在し金属相に入ると消失すること、および、この構造が現れる温

度以下で生じるスペクトル幅の増大がモット転移に近づくにつれて連続的に抑制されることが明らかになった。以上の結果と相図の熱力学的な考察により、これらの異常はスピン液体相に特有のものでスピンエントロピーの急激な減少を伴う何らかのクロスオーバー（もしくは相転移）であると帰結されている。

第5章では、ホールドーブ系 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.78</sub>Cl<sub>8</sub>の電子状態の圧力変化を<sup>13</sup>C-NMR測定によって調べた結果を、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の振る舞いと比較しながら報告している。まず、常圧において観測された非常に大きな反強磁性揺らぎや不均一な局所磁場が、0.6 GPaの圧力印加によって抑制されることが明らかにされた。また、スピン-スピン緩和時間測定や磁場依存性の測定から、常圧低温における幅広いスペクトルは磁場が誘起する交代磁化によるものであることが示された。緩和率やスピン磁化率の振る舞いが1.4GPa付近で変化することから、ドーブされたモット絶縁体のバンド幅制御による強結合領域から弱結合領域へのクロスオーバー（または相転移）を磁性の面から初めて観測したと報じている。一方、2.4 GPa以上の圧力下において磁性に圧力依存性がほとんどなくなることや緩和率が特異な温度依存性を持つことから、高压の金属相は単純なフェルミ液体相ではないことが明らかになった。これらの実験結果を、乱れによるアンダーソン局在状態、強い電子相関による電荷の自己組織化、磁氣的な量子臨界点、という3つのシナリオを元に議論している。また、高压力においても、10K以下の低温で電子相が不均一となることを見出され、その起源が、強い電子相関、スピンフラストレーション、キャリアドーピング、そして非整合なHg鎖による乱れといった効果として議論されている。

第6章は本論文をまとめている。

付録Aでは、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]ClにおけるDzyaloshinsky-Moriya相互作用に対する磁場の効果が説明がされている。付録Bでは、ヘリウムガス圧下で $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Clの伝導面に平行に静磁場を印加したときの、超伝導の上部臨界磁場測定の結果を報告している。過去の油圧を用いた実験に比べてかなり鋭い超伝導転移が観測された。また転移温度や常磁性極限磁場で規格化した結果を他の物質と比較することにより、軌道効果や強結合超伝導の可能性等を議論している。

以上を要すると、本研究は、擬2次元有機導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, Hg<sub>1.39</sub>Cl<sub>4</sub>)のバンド幅を制御し、モット転移やスピン液体相やホールドーブ系における量子臨界性を核磁気共鳴法によって調べることにより、モット物理学の一端を明らかにした。これは、強相関電子系における金属絶縁体相転移の研究に一石を投じるものであり、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。