

学 位 論 文 題 名

 $^1\text{H-NMR}$ on the SDW state in $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ の SDW 状態における $^1\text{H-NMR}$

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

近年、数多くの電気伝導性のある有機物塩が発見、合成され、精力的な研究の対象になっているが、その中でも比較的古くから研究されている有機物導体 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 塩が再び注目を集めている。この物質の中にはその次元性によって超伝導状態やスピン密度波 (SDW) 状態を基底状態を持つことが知られているが、この系は通常の3次元系と物性が異なり、極めて強い異方性が持つ。その物性については未だ分からないことが多く、その振る舞いをより深く理解することが課題になっている。特に擬一次元的な電子バンドのネスティングにより出現するスピン密度波 (SDW) 相に関しては転移温度 T_{SDW} よりもかなり低温において、新たな転移の可能性を示唆する異常が、NMR や比熱の実験により指摘されているがまだ十分な情報が得られていない。

本研究は、この SDW 相内での異常に注目し、その磁氣的性質を調べるうえで非常に敏感な短針となる $^1\text{H-NMR}$ を用いてその外部磁場や温度に依存した振る舞い、試料依存性などを調べることに重点を置いて測定したものである。

外部磁場を 0.33T で c^* に平行に加えたもとの測定結果は本論文の3章の1節で示されている。ここで、 ^1H のスピン格子緩和率 $T_{1\rho}^{-1}$ は、 $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ 、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ いずれも同様に単結晶試料において常圧で測定した。この結果より、 $T_{1\rho}^{-1}$ の温度依存は $T=12\text{K}$ 近辺に鋭いピークをもち、さらに低温 ($\sim 3\text{K}$) で再び鋭いピークを持つ。高温側のピークは金属から SDW 相への転移によるが、低温のピークもこの温度 (T^*) で、内部磁場のゆらぎが発散的に大きくなることを示している。これは過去に測定された $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ における結果とほぼ同じ振舞いである。

一方、学習院大学の高橋達のグループは以前に $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の $^1\text{H-NMR}$ の測定を 1.17T の外部磁場で行い、常圧での $T_{1\rho}^{-1}$ において約 3K に肩を持つ異常を観測し、これが圧力を加えると小さなピーク構造になることを報告している。彼らの観測した異常は本研究のものとは比べてかなり小さいが、同一の温度で観測されることから、同一のメカニズムによってこの異常が引き起こされていると考えられる。

この低温でのピーク構造は $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ を加えた3種の $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 塩で共通に観測され、その温度 T^* は SDW 転移温度に比例する ($T_{\text{SDW}}/T^* \sim 3.5$)。 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 塩において SDW 転移温度は、圧力やアニオンのオーダーに依存して、電子バンドの2次元性の割合によって変化する。この比例関係は T^* における磁氣的ゆらぎの発散的増大が、不整合 SDW 相に共通の振る舞いであり、かつ SDW 転移と密接に関係していることを示している。

更に詳細に調べるため、次に外部磁場を 0.33T から 1.1T まで変化させて測定を行

った。その結果は3章の2節で示されている。その際、以前の試料(#1)とは別の $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ の試料(#2)において振る舞いの異なる結果を得たので、これについても測定した。

図 3-1-5 で NMR 周波数が 23MHz のもとでの T_1^{-1} の温度依存を示す。点◆と◇はそれぞれ $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ の試料の #1 と #2 での結果を表す。点○は以前測定した $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ での結果を比較のため載せてある。それらの振る舞いは試料にかかわらず定性的にほぼ共通である。それぞれの試料の T_1^{-1} は外部磁場に関わらず、前述のように $T=12\text{K}$ 近辺に鋭いピークを持ち、7 K 近辺の T_1^{-1} はほぼ一定であり、さらに低温 ($\sim 3\text{K}$) で再びピークを持つ。 $T < T^*$ の温度域では T_1^{-1} は熱活性化型を示しており、熱活性化エネルギーは $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ で約 7K であるのに対し、 $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ では #1 と #2 ともに約 3K でありやや低い。一方、#1 と #2 では、 T_1^{-1} は 7K 近辺ではほぼ同じであるが、同一のアニオンの試料であるにも関わらず、低温のピークの高さにかかなりの違いがあらわれていることがわかる。#2 のピークの高さは $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ におけるピークの高さに匹敵する程であるのに比べて、#1 ではその約 1/3 程度の高さである。

これは磁化率の測定からも #2 より #1 のほうが $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 塩 3000 ユニットあたり 1 個の局在スピンの多いと見積もられる。このわずかな差が T^* のピークを強く抑圧していると考えられる。また高橋先生達のグループの測定で、 T^* のピークが広がって肩の形の異常になったのはこの局在スピンの影響が大きいと考えられる。このことより、 T^* より低温の励起のダイナミクスは局在スピンなどに極めて敏感と考えられる。また、図の 3-2-10 に示すように T^* 近辺では T_1^{-1} は $(T-T^*)$ のべき乗にのっており、 T^* 近辺で緩和率が上がるのは critical slowing down を示しており、強く T^* における相転移を示唆している。

T^* を境とした振る舞いの描像としては、 $T > T^*$ でフェーズンが不純物によってピン止めされ、 $q=0$ のモードのみの運動で近似でき、その周辺で over-damping oscillator になっていると考えられる。このピン止め周波数は交流電気伝導度の測定より、5K の温度に対して 3GHz と求められている。このエネルギーは約 0.1K の温度に対応し、この温度域で十分励起可能で、SDW の相関ボリュームに N_L だけの電子が凝縮しているとして、 T_1^{-1} は温度に対して線形であり、この数は約 10^6 程度と見積もられる。これは妥当な値であり、 T^* と T_{SDW} の温度域はフェーズンの運動によって T_1^{-1} が温度に対して線形であることが導かれる。

T^* より低温の励起の構造についてはまだあきらかではないが、これらの SDW の波数が格子の波数と不整合であるが、整合値に比較的近いことから、 T^* を境として SDW 波数と格子が整合に近い状態が実現してピン止め周波数が高くなると考えられる。更に、完全な整合状態が出現するとすると NMR 共鳴線にその変化が見られるはずであるが、現実にはそれが見られない。

一方常圧で整合 SDW 波数を持つとされる $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ は T^* のピークが観測されていない。しかし、加圧すると T^* のピークが出現すると報告されている。この物質は加圧すると、SDW は不整合となることが知られており、このことから T^* の振る舞いは不整合 SDW に特有な現象であると考えられる。これらのことを考慮すると、 $T < T^*$ におけるメカニズムの最も有力な候補として

ディスコメンシュレーションウォールによりつじつま合わせの整合状態、つまり、ディスコメンシュレーション構造出現し、このため commensurability pinning によって格子に固定されているモデルが考えられる。この場合フェーズンは完全にサプレスされ実験とコンシステントであることがわかる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 野 村 一 成
副 査 教 授 三 本 木 孝
副 査 教 授 熊 谷 健 一

学 位 論 文 題 名

$^1\text{H-NMR}$ on The SDW State in $(\text{TMTSF})_2\text{X}$

(($\text{TMTSF})_2\text{X}$ の S D W 状態における $^1\text{H-NMR}$)

近年、数多くの電気伝導性のある有機物化合物が発見、合成され、精力的な研究の対象になっているが、その中でも $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ は興味深い振る舞いを示す。この系は TMTSF 分子の軌道のつくる電子バンドが極めて強い異方性が持ち、その伝導バンドの次元性によって超伝導状態やスピン密度波 (SDW) 状態を基底状態を持つことが知られている。SDW 相は低温で擬一次元的な電子バンドのネスティングにより出現するが、その物性については未だ解らないことも多く、その振る舞いをより深く理解することが課題になっている。特に低温において、SDW相が多相構造を持っていることが実験より指摘されており、その機構を探ることは物性物理学において重大な意義を持つ。著者は、このような SDW 相内での多相構造の機構を明らかにすることを目的として、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ と $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ 試料に対して $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い磁氣的性質を中心に調べた。

スピン格子緩和率 T_1^{-1} の測定より、その温度依存は $T=12\text{K}$ 近辺に鋭いピークをもち、さらに低温 ($\sim 3\text{K}$) で再び鋭いピークを持つことを見いだした。高温側のピークは金属相から格子と不整合の波数を持つ SDW 相への転移によるが、低温のピークもこれを与える温度 T^* で、内部磁場の揺らぎが発散的に大きくなるためと解釈される。 T^* より高温では T_1^{-1} が共鳴周波数に依存しないことから、極めて短い相関時間を持つ内部磁場の揺らぎの存在を議論し、これをピン止めされた SDW の位相の励起であるフェーズンのモードで説明した。さらに、このときに SDW が位相の相関を保ったまま運動する空間的広がりを求めることに成功した。 T^* でのピークは周波数に強く依存し、その温度変化が $(T-T^*)$ のべき乗則で記述できることから、この振る舞いを T^* での相転移に向かったの臨界現象であると解釈した。また、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ を加えた複数の化合物において T^* が SDW 転移温度 T_{SDW} に比例する ($T_{\text{SDW}}/T^* \sim 3.5$) ことを見だし、 T^* での相転移がこれらの不整合 SDW 相に共通の振る舞いであることを明らかにするとともに、この相転移が SDW 転移と密接に関係していることを示した。さらに低温領域では、高温域で支配的であったフェーズンによる緩和の機構が完全に抑制され、 T_1^{-1} の振る舞いは熱活性化形の温度依存を示す。このことから、低温相では SDW が強くピン止めされていることを推論した。低温相における具体的なモデルとして、整合 SDW の領域が位相のキックで周期的に区切られた構造で

あるディスコメンシュレーションの出現を議論した。

以上のように著者の研究は、SDW相内の多相構造の機構を¹H-NMRの測定により実験的に調べ、その具体的な機構を明らかにしたものであり、擬一次元導体の基底状態であるSDW相の微視的理解に大きな貢献をなすものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。