

## 学位論文題名

$^{13}\text{C}$ -NMR studies of electronic properties in charge-ordered and its related phase on organic conductors  
( $^{13}\text{C}$ -NMR による有機伝導体における電荷秩序近傍での電子物性研究)

## 学位論文内容の要旨

有機伝導体の中で擬一次元もしくは擬二次元電子系を示す(BEDT-TTF) $_2$ X や (TMTTF) $_2$ X では、近年電荷秩序による電荷の不均化を兼ねた絶縁体機構やこれらの現象から実現されうる磁性状態が、電荷秩序の描像との理論上での比較もしくは実験的な整合性の観点からこの現象を明確にする研究がなされているが、単純な秩序化に応じた現象や電子・格子間相互作用による現象では整合性の合わない結果や説明がつかない点で問題となっている。本研究は、電荷秩序による電子物性を主に示すことが目されている 4 つの物質における有機伝導体で、それらを物質内での微視的現象を直接とらえることができる核磁気共鳴法(NMR)や振動分光法での実験手段で、電荷秩序の描像や物質の背景に基づいた電子状態の調査の詳細と結果をまとめたものである。本研究では、上記の有機伝導体のなかで、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$  や (TMTTF) $_2$ AsF $_6$ 、(TMTTF) $_2$ Br、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  の物質の電子物性研究をおこなっており、博士論文ではこれらの装置の特性を利用し、それぞれの物質における物性上の背景と研究内容に関して詳細な内容を記した。

まず、電荷秩序による物性が提唱されている $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$  の物質では秩序・無秩序状態の境界が見られず、電荷秩序の機構と一部整合がつかない物性を示している問題がある。これらの問題を明確とするために  $^{13}\text{C}$ -NMR を行ったところ、NMR で観測することができるスペクトルの温度変化にて電気伝導度に異常があった 200 K でのスペクトルの急激な変化を得ることができた。その際、200 K 直下のスペクトルについて、数 kHz にあたる線幅のピークが観測されていることにより、200 K 以下では静的な電荷秩序状態を観測していることが判断でき、その付近で急激な変化が見られていることを合わせ、200 K での電荷秩序による相転移現象を確認できた。次に 200 K 以下での秩序化した状態での電荷配列状態を検証するために結晶を回転させ、15 K でのスペクトルの角度依存性を測定した。結晶中での非等価な A と B の分子のサイトを NMR シフトの分子座標に基づいた異方性により選別したとき、A 分子サイトと B 分子サイトの両方のサイトで Knight シフトが大きいサイトと少ないサイトの 2 種類の電子状態の異なるサイトのスペクトルが見られたことにより、2 つの分子カラム内で不均一が実現していることが確認できた。これらの結果から物質の背景にある 2 つの問題のうち 200 K で電荷秩序の境界が明らかとなり、秩序状態での電荷配列はカラム内不均一となっていることが確認できたが、カラム内不均一の場合ではカラムの違いによる非磁性ギャップが生じてしまうため、帯磁率の振る舞いの整合がつかない問題があるが、オフサイトからの双極子場の影響を受けた 60 K でのスペクトルの角度変化から、より複雑な配列となっているために電荷秩序によるギャップを下げ、200 K 以下で非磁性とならない可能性を示唆した。

2 つ目の研究として電荷秩序による物性が見られている(TMTTF) $_2$ AsF $_6$  に関して過

去に測定された NMR の結果に関して再考察する目的でこの物質での赤外線分光法による電荷の不均一状態を分子科学研究所の山本らとの共同研究により検証を行った。この測定により TMTTF 分子上に存在する電荷量の温度変化を測定することで、過去の NMR の測定に提唱された電荷の再配置に関して Knight shift による電荷不均一状態の解析的な検証と chemical シフト導出により、現象として認められないことを示した。また、このような誤った検証の原因となったスピン格子緩和時間からの電荷の見積もりの方法に関しては、単純な電荷秩序による現象にそぐわない温度変化が見られていることにより危険性を示し、この現象に関してスピン格子緩和時間が揺らぎを検出できる特性から、電荷が異なるサイトごとの  $T_1^{-1}$  の温度変化を考察することで、電荷秩序相での整合的な反強磁性揺らぎの存在を提唱し、温度が下がるに従いこの揺らぎが強まる可能性を過去の NMR の結果から示唆した。

3 つ目の研究として常圧で整合的な反強磁性を示すことが NMR の手段で知見が得られている  $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$  の物質で磁性相と隣接した関係にある  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  の常圧で見られる電荷秩序相での上記で述べた NMR の再考察で提唱した反強磁性揺らぎに関して実際の構造の関連性を得るために Br 塩での詳細な磁気構造を検証する目的で  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行った。これらの磁気構造を検証する上で観測されることが期待される反強磁性スペクトルでの磁化のサイト同定が必要となるため、まずスペクトルのシフトのパラメータとなっている超微細結合テンソルと化学シフトテンソルの決定を行った。決定した超微細テンソルからスペクトルの磁化のサイトの同定から、非磁性サイトを含めた 3 種類の磁化サイトが観測されていることが分かった。これらのうち有限の磁化サイトにおけるスペクトルの位置から、内部磁場を見積もり、磁化と内部磁場の関係がテンソル成分で表現できる関係から反強磁性構造での磁化の振幅を  $0.11 \mu\text{B}/\text{molecule}$  と決定することができた。また、スペクトルの結果から 2 つの非磁性サイトが存在していることを考慮して、分子カラム方向に  $(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow)$  の周期が形成し、カラム間で 2 種類の磁気層が並ぶ磁気構造を予測することできることを示した。そして、Br 塩での分子カラム内で形成されている磁気構造が  $\text{AsF}_6$  塩で示唆した反強磁性揺らぎの凍結により実現する関係性を示唆できる結果を得ることができた。また、 $\text{AsF}_6$  塩では電荷秩序の配列に関連した揺らぎの構造が見られていることから、この物質での電荷秩序の有無についてラマンスペクトルと NMR の測定結果から検証を行ったが、電荷の不均化に応じた振る舞いが確認されないため、Br での電荷秩序と反強磁性との関連性は否定される結果を得ることができた。

4 つ目の研究として Massless Dirac fermion の物性を示すことで話題とされているグラフェンシートと類似した特殊な伝導状態を示すことが提唱された  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  の物質でこの伝導状態における高圧下でのバルク磁性を検証する目的で  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定をおこなった。結晶内に存在する 3 つの非等価な BEDT-TTF、A、B、C の分子を同定した NMR スペクトルでのシフトとスピン格子緩和時間の温度変化を測定し、Knight シフトの解析から局所スピン帯磁率の温度変化を得た。圧力下では常圧で観測されていた C と B の分子サイトのスピン帯磁率の不均一が強まる変化が得られ、スピン帯磁率が温度に比例する関係となることを解析的に示した。また、スピン格子緩和時間  $T_1$  の温度変化においては  $T_1^{-1}$  が温度の 3 乗に比例する関係が得られた。これらの結果は、この物質での伝導状態を基に理論的に予想された局所スピン帯磁率とスピン格子緩和時間の温度依存性と一致した。また、これらの結果に関してバンドの特性を考慮すると、d 波超伝導でのノードを兼ねたギャップに似た振る舞いを示しているから、バンドの形状における 2 つの接点付近のポイントノードに反映したスピン励起を見ていることが考えられ、バンドの形状に反映したバルク磁性に関する知見を得ることができた。

# 学位論文審査の要旨

|     |     |         |
|-----|-----|---------|
| 主 査 | 准教授 | 河 本 充 司 |
| 副 査 | 教 授 | 野 村 一 成 |
| 副 査 | 教 授 | 小 田 研   |
| 副 査 | 講 師 | 近 藤 憲 治 |

## 学 位 論 文 題 名

$^{13}\text{C}$ -NMR studies of electronic properties in charge-ordered and its related phase on organic conductors  
( $^{13}\text{C}$ -NMR による有機伝導体における電荷秩序近傍での電子物性研究)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

固体物理学においてオフサイトクーロン相互作用による電荷秩序状態が実現される系が多く発見され注目されている。また、近年の研究によりこの電荷秩序不安定性は、多くの物質系で存在していることがわかり、理論からそれが超伝導発現のメカニズムとなりうるという主張もなされている。

そのような背景から、電荷秩序状態を含めた近傍の電子物性に興味もたれている。有機導電性物質は、この電荷秩序状態が実験的、理論的に詳細に研究にされている系である。

廣瀬君は、このような有機導電性物質の電荷秩序状態を含めた近傍の電子物性を微視的な観点から詳細に研究するために、分子中の特定サイトを NMR 活性な  $^{13}\text{C}$  に人工的に置換した物質を用いて詳細に研究を行った。

その成果として

- (1) 擬 1 次元導電物質である  $(\text{TMTCF})_2\text{X}$  の電荷秩序相において隣接する整合反強磁性相の磁性揺らぎが存在することを明らかにし、また、その整合反強磁性相での NMR スペクトルより、その磁気構造を決定した。
- (2) 擬 2 次元導電物質である  $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$  において電荷秩序相転移の存在を証明し、またその NMR の解析により過去の電荷秩序状態の NMR の解析問題点を指摘した。

これらは、物質の各論的な研究にとどまらず、電荷秩序状態の研究全体に重要な知見を与えるものである。

- (3) 近年、グラフェンにおいて発見された Dirac 電子系が、電荷秩序状態を圧力により抑制した  $\alpha-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  という擬 2 次元導電物質で実現されている可能性が示唆されてきたが、圧力下のサイト選択的 NMR により、Dirac 電子系から予想される特異な磁気状態を明らかにした。

これに加え、一連の研究で培った選択的  $^{13}\text{C}$ -NMR による電子物性の研究テクニックについて総説としてまとめている。これは、今後の  $^{13}\text{C}$ -NMR による電子物性の研究のテキストブックとなりうるものである。

以上の成果は、すでに権威ある欧文誌に発表済みであり、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。