

氏 名 鈴木 研 二

学位 (専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第747号

学位授与の日付 平成16年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 Vibrational Spectroscopic Study of
Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,
 θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ [M=Cs, Rb, Tl; M'=Zn, Co]

論文審査委員 主 査 教授 小林 速男
教授 薬師 久彌
助教授 木村 真一
助教授 米満 賢治
教授 榎 敏明 (東京工業大学)

本論文では、擬二次元有機伝導体において、最も理解の進んでいる θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄、および構造が類似している θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ [M=Cs, Tl; M'=Zn, Co] (以後 θ -MM'と略す) の物質系を取り上げている。これらは、ヘリングボーン構造の二次元伝導平面を有しており、低温において、構造相転移を伴う金属-絶縁体転移を起こす事が報告されている。 θ -RbZnにおいては、この転移温度以下で、局在化した電荷が分子スタック軸に対して垂直に整列する、いわゆる horizontal 型の電荷整列を示す事が、NMR、X線、そして振動分光等によって証明されており、本論文で取り上げた他の塩も同様に電荷整列相があると期待されている。また、 θ 型塩における転移温度は、二面角(最も大きな重なり積分で結ばれる BEDT-TTF 分子面間の角度)をパラメータとした相図としてまとめられている。本論文では、結晶が大変類似しているにもかかわらず、転移温度が 20K から室温と広くに分布している一連の電荷移動塩について、相図をもとに系統的な研究を行っている。

本論文は、3章にわたり表題物質を議論している。

序章では、表題物質の低温相(構造転移温度以下の相)を議論している。本研究で、振動分光法および X 線回折法を用いて、表題物質の電荷整列相の有無、およびその整列パターンを明らかにした。 θ -CsZn を除く他の塩は、電荷整列相が存在し、構造相転移によって電荷整列相が三次元的に安定化される事を確認した。 θ -RbZn と同じく斜方晶系に属する塩は、horizontal 型の電荷整列パターンを示し、電荷整列相での結晶構造および電荷不均化率共に θ -RbZn に酷似している。一方、 θ -CsZn 塩は、X 線や比熱の実験により 20 K 付近に転移がある事が知られているが、電荷量に敏感な分子振動モード ν_2 および ν_{27} は、その温度以下でもピーク波数およびピーク形状共に変化を示さず、結晶の対称性から導かれる選択則も室温のそれと変化はなかった。この結果は、 θ -CsZn にみられる金属-絶縁体転移が電荷整列相の出現によるものでなく、他の要因によるものである事を示している。また、単斜晶系に属する θ -TlZn において、擬二次元有機伝導体で初めて diagonal 型の電荷整列パターンを見出した。

次章では、表題物質の高温相(構造相転移温度以上)を議論している。高温相における θ -CsZn と、それ以外の二面角の大きな塩のラマンスペクトルは大きく異なる。C=C 伸縮振動の領域において、前者のスペクトルが電荷均一状態で説明できるのに対し、後者のそれは帰属のはっきりしない 1 本のブロードなバンドを示すのみであった。また、このブロードなバンドの形状は、二面角が広がると共に僅かに先鋭化する。高圧 X 線回折実験により、 θ -RbZn の二面角は静水圧にほぼ正比例して広がることが報告されている。つまり、圧力を加える事で二面角(バンド幅)を広げることが可能である。彼はサファイアアンビルセルを用い、高温相での θ -CsZn および θ -RbZn のラマンスペクトルの圧力依存性を測定した。この測定により、二面角が広がるにつれ、連続的に ν_2 のピークがブロードニングを起こし、分裂、そして先鋭化している事を確認した。 ν_2 の振動数は、分子の配列によらず、ほぼ電荷量のみに対して正比例の関係にある事を考慮すると、このブロードニングは電荷揺らぎによって説明されるべきである。NMR、X 線回折研究によっても、 θ -RbZn 高温相で電荷揺らぎが報告されている。この ν_2 を運動による先鋭化理論に基づき解析すると、数ピコ秒の電荷揺らぎの相関時間で、電荷(ホール)が隣接サイトに飛び移ることで、このブロードニングが説明できる。また、この相関時間を用いることで、それぞれの塩の高温相における電気伝導度およびその温度依存性も矛盾なく説明ができる。これらの結果は、表題物質の高温相における高伝導度状態が、有限のエネルギーギャップを有するホッピング型の伝導によって支配されている事を強く示唆している。

最後に、圧力を加える事で二面角をコントロールし、より詳細な θ 型塩における相図を議論してい

る。彼はサファイアアンビルセルを用いた高圧下でのラマンスペクトル測定を、 θ -RbZn および θ -CsZn に、そしてクランプセルを用いた高圧下での電気伝導度測定を θ -RbZn に対して行い、電荷整列相への転移温度の変化、および電荷分離状態を調べた。 θ -RbZn に圧力を加える事で、転移温度は高温側にシフトし、約 12 kbar の圧力で転移点は消失し、全温度範囲で電荷の不均化が生じる事を見出した。この圧力下で、ラマンスペクトルの温度変化を測定したところ、温度低下に伴い、スペクトルは連続的な変化を示した。これは結晶格子が連続的に変化する事で電荷分離状態を安定させていると解釈できる。また、約 25 kbar の加圧により、この電荷分離状態は解消され、新たな相が出現することを明らかにした。一方、 θ -CsZn の高圧ラマンスペクトル測定により、高圧下で電荷分離相が存在する事を明らかにした。彼は、これら電荷分離を、二面角をパラメータとした θ -MM'系の新たな相図としてまとめた。

本論文では、擬二次元有機伝導体における金属絶縁体転移前後の電子状態を、振動分光法によって調べ、表題物質の時間的、空間的な電荷の揺らぎ、および電荷整列現象を議論している。これら電子相関の強い系に関して、その電荷のダイナミクスを、振動分光法を用いて議論した研究は非常に少ない。また、本研究で扱うことのできなかつた、より長い時間スケールの揺らぎ (NMR) や空間的揺らぎ (X線回折) を調べる事により、この相転移の機構についてより詳細な研究がなされる事が期待される。

論文の審査結果の要旨

鈴木研二氏は q -型構造をとる擬二次元有機伝導体 q -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ (M=Cs, Tl; M'=Zn, Co) の金属絶縁体相転移に伴う電子状態の変化を振動分光法を用いて系統的に研究している。そして、平面分子のなす 2 面角で整理された相図上で電荷秩序相が多く物質で安定に存在すること、金属相と呼ばれている相が電荷ゆらぎの大きな異常な電子状態をもつこと、電荷秩序相と超伝導相の間に別の電子相があることを結論している。本研究は以下のようにまとめられている。

第 1 章の序論、第 2 章の実験、に続いて第 3 章では上記物質の低温相(構造相転移温度以下の相)の電子状態を偏光ラマン・偏光赤外、X線回折、電気抵抗の実験を通して詳細に調べ、以下に示すような結果を得ている。斜方晶系に属する上記の物質のうち、Tl 塩は構造相転移を起こし、低温相では電荷が分子の積層方向と垂直な方向に配列した水平型の電荷秩序状態をとる。一方 Cs 塩は 6 K まで電荷秩序状態をとらない。単斜晶系に属する Tl 塩の相転移も電荷秩序を伴っているが、電荷の配列は積層方向と斜め方向に配列した対角型の電荷秩序状態をとる。この研究では電荷に応じて敏感に振動数を変える BEDT-TTF の分子内振動モードを探針として用いている。この章ではこれらの振動モードが振電相互作用の摂動を受けたときに電荷分布やバンド幅に応じてどのように変化するかを簡単な理論模型を用いて検討し、4 章、5 章での推論に役立てている。

第 4 章では高温相(構造相転移温度以下の相)の電子状態について調べ以下のような結果を得ている。電荷秩序相をとる Tl 塩の高温相は単純な金属ではなく電荷ゆらぎの大きい電子状態である。これらの物質は高圧力をかけると 2 面角が開く(バンド幅を狭くする)という性質をもつので、相図上の電子状態を圧力で掃引する事ができる。金属に近い電子状態をもつ Cs 塩に高圧をかけてゆくと電荷ゆらぎの大きな電子状態に連続的に移行すること、また、このときのラマンスペクトルの線形を運動による先鋭化模型で説明できることを示した。つまり、Tl 塩の大きな電荷ゆらぎは狭いバンド幅から来る局在的な性質をもつ電子状態に起因している。

第 5 章では低温相の電子状態が圧力と共にどのように変化するかを調べている。電荷秩序相をとる Tl 塩に高圧力を加えると相転移温度が上昇し、電荷秩序相が広がってゆくが、やがて約 1.2 GPa で秩序が崩壊してゆらぎの大きい状態へ移行する。電荷秩序相を取らない Cs 塩の低温状態に高圧を加えると、相図から予想されるように約 2.5 Pa で電荷秩序相へ移行する。Cs 塩の低温状態は超伝導転移を示す物質の金属状態とは異なっており、電荷秩序状態でも金属状態でもない中間の状態で、電荷ゆらぎが僅かに残っている電子状態であると推測している。

以上、鈴木研二氏の学位論文は振動分光法というユニークな実験方法で q -型 BEDT-TTF 塩の相図を系統的にしらべ、電荷秩序相の存在とその配列様式を解明したのみならず高温相の電子状態が大きな電荷ゆらぎをもつことを明らかにするなどの多くの知見をもたらした。これらの結果の一部は権威ある国際誌に full paper の形でまとめられている。よって、鈴木研二氏の提出論文は学位を授与するに値すると判断した。

鈴木研二君の提出論文に対する審査は 1 月 27 日に実施された。質問を交えながらの論文発表を約 2 時間 30 分行い、博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関して口述試験を行った。鈴木研二君は研究の背景や研究分野における本研究の位置付けをよく理解していると同時に、関連分野の基礎知識についても十分に修得していると判断された。また、提出論文は英文で書かれており、英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、鈴木研二君は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有していると判断した。また、公開発表会の発表もよく整理されており、全ての質問に的確に答えた。