



Title	NMR/NQR Studies of Superconducting Cage Compounds
Author(s)	金武, 史弥
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/54247">https://hdl.handle.net/11094/54247</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【78】				
氏 名	かね	たけ	ふみ	希 弥
博士の専攻分野の名称	博 士（理 学）			
学 位 記 番 号	第 2 3 8 9 9 号			
学 位 授 与 年 月 日	平成 22 年 3 月 23 日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻			
学 位 論 文 名	NMR/NQR Studies of Superconducting Cage Compounds (NMR/NQRによるカゴ状化合物超伝導体の研究)			
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 北岡 良雄 (副査) 教 授 宮坂 博 教 授 清水 克哉			

論 文 内 容 の 要 旨

カゴ状化合物とは原子で構成されるカゴ状多面体構造の内部に他の原子や分子（ゲスト）が内包される構造を取る物質系の総称であり、弱くカゴと結合したゲストの局在的な振動（“ラットリング”と呼ばれる）がどのように物性に影響するのか興味が持たれている。中でも最近超伝導を示す物質が多く発見され、ラットリングが超伝導に協力的に作用するのがそれとも阻害するのかといった“ラットリングと超伝導の関係”という新しい問題が注目を集めている。

本研究では3種のカゴ状化合物超伝導体において、微視的な電子状態測定法であるNMR/NQRを用いて電子状態の測定・解析を行った。クラスレートBa<sub>2</sub>Ge<sub>10</sub>は超伝導転移温度*T<sub>c</sub>*が加圧により0. 24K (常圧) から3. 8K (約3GPa) へと10倍以上も上昇する。常圧と約3GPaでの核スピン格子緩和率1/*T<sub>1</sub>*の測定・解析により、加圧により電子状態密度は上昇するが逆にラットリングは抑えられる事が解った。これより加圧による*T<sub>c</sub>*上昇の原因はラットリングではなく電子状態密度の上昇であると結論した。スクッテルダイトPrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>は類似物質に比べ高い*T<sub>c</sub>*を示し、異方的な超伝導ギャップを持つことが先行研究により指摘されている。PrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>と類似物質のLaPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>における1/*T<sub>1</sub>*の測定・解析により、PrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>で起こる超伝導は*d*波・*p*波などの新奇な超伝導ではなく異方的*s*波超伝導であり、両物質ではほぼ共通の電子状態を取ることが解った。更にBaPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>との比較を通して、比較的高い*T<sub>c</sub>*や異方的*s*波超伝導の起源はラットリングではなく電子状態密度やフェルミ面の形状であると結論した。また分子をゲストとするクラスレートAg<sub>6</sub>O<sub>8</sub>AgX (X=NO<sub>3</sub>, HF<sub>2</sub>) においては、ゲスト元素とカゴ元素のNMRによりカゴの歪みに伴う分子ラットリングの変化を捉えた。

本研究で扱ったカゴ状化合物超伝導体において、それらの*T<sub>c</sub>*の変化は電子状態密度の変化で大まかに説明できることから、最も超伝導に関与するのはラットリングに起因する局所ゆらぎではなく電子状態であると考えられる。その上で補助的にラットリングが関係していることも考えられるが、少なくとも協力的に働いているようにはみえない。これらはカゴ状化合物における超伝導において、必ずしもラットリングが超伝導の発現に重要な寄与をするわけでないことを指摘している。

# 論文審査の結果の要旨

本論文は、核磁気共鳴法（NMR）および核四重極共鳴法（NQR）によるカゴ状化合物超伝導体の常伝導状態および超伝導特性に関する実験的研究をまとめたものである。

カゴ状化合物とは原子で構成されるカゴ状多面体の内部に他の原子や分子（ゲスト）が内包される構造を取る物質の総称であり、弱くカゴと結合したゲストの局在的な振動（“ラットリング”と呼ばれる）がどのように物性に影響するのか興味を持たれている。中でも最近超伝導を示すカゴ状化合物が数多く発見され、ラットリングが超伝導に協力的に作用するのか、それとも阻害するのかといった“ラットリングと超伝導の関係”という新しい問題が注目を集めている。

本研究では微視的な電子状態測定法であるNMR/NQRを用いて、三種類のカゴ状化合物超伝導体の測定・解析を行った。

1. クラスレートBa<sub>2</sub>Ge<sub>100</sub>は超伝導転移温度T<sub>c</sub>が加圧により0.24K(常圧)から3.8K(約3GPa)へと10倍以上も上昇する。常圧と約3GPaでの核スピン格子緩和率1/T<sub>1</sub>の測定・解析により、加圧により電子状態密度は上昇するが逆にラットリングは抑えられる事が解った。このことから加圧によるT<sub>c</sub>上昇の原因はラットリングではなく電子状態密度の上昇であることを結論した。
2. スクッテルダイトPrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>は類似物質に比べ高いT<sub>c</sub>を示し、異方的な超伝導ギャップを持つことが先行研究により指摘されている。PrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>と類似物質のLaPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>における1/T<sub>1</sub>の測定・解析により、PrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>で起こる超伝導はp波・d波などの新奇な超伝導ではなく等方的もしくは異方的なs波超伝導であること、両物質の常伝導状態での電子状態に大きな差異はないことを明らかにした。更にBaPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>との比較を通して、比較的高いT<sub>c</sub>はラットリングではなく大きな電子状態密度に起因すると結論した。
3. 分子をゲストとするクラスレートAg<sub>8</sub>O<sub>8</sub>AgX(X=NO<sub>3</sub>, HF<sub>2</sub>)のゲスト元素とカゴ元素のNMRによる解析から、分子種に依存するラットリングがカゴの歪みを引き起こすことを明らかにした。また、これらの系でもラットリングと超伝導の発現とは直接の関連が無いことを結論した。

本研究で扱ったカゴ状化合物超伝導体において、それらのT<sub>c</sub>の変化は電子状態密度の変化によって説明できることから、超伝導に関与するのはラットリングによる局所ゆらぎではなく、通常の電子格子相互作用に起因した電子状態であると考えられる。これはカゴ状化合物において必ずしもラットリングが超伝導の発現に重要な寄与をするわけではないことを指摘している。

これらの結果は今後の同研究分野の更なる展開に繋がるものと思われる。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。