The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Thermodynamic study of the novel electronic state in X[Ni(dmit)2]2 with bi-layer structure
Author(s)	吉元, 諒
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://doi.org/10.18910/56087
rights	©2013. ©2014. This manuscript version is made available under the CC-BY-NC-ND 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　吉元　諒　）	
論文題名	Thermodynamic study of the novel electronic state in $X[Ni(dmit)_2]_2$ with bi-layer structure (bi-layer構造を有するジチオレン錯体$X[Ni(dmit)_2]_2$の新奇な電子状態に関する熱力学的研究)

論文内容の要旨

本論文は、アクセプター−カチオン型の有機電荷移動錯体であるbi-layer構造を有するジチオレン錯体$X[Ni(dmit)_2]_2$の新奇な低温電子状態とその発現機構を、熱力学的観点から明らかにすることを目的とした。目的を達成するために、独自で開発した微少単結晶カロリメトリーセルを用いて、4種類のbi-layer $X[Ni(dmit)_2]_2$系とその他の有機導体の磁場下低温熱容量測定を行った。さらに、bi-layerモット絶縁体$(Et\text{-}4BrT)[Ni(dmit)_2]_2$の$^3He$温度域磁化率測定と圧力磁場下熱容量測定を行い、これらの結果から、強相関電子系におけるドーピング効果によって生じる新奇磁気基底状態について議論した。

第一章では、強相関電子系、低次元電子系で生じる多彩な電子物性について触れた。特に、二次元電子系をもつ有機電荷移動錯体$(BEDT\text{-}TTF)_2X$および$X[M(dmit)_2]_2$ (M = Pd, Ni)について概説した。第二章では、本論文の対象物質であるbi-layer構造を有するジチオレン錯体$X[Ni(dmit)_2]_2$の基本物性とこれまで行われている研究について述べた。また、絶対値に基づいた磁気エントロピーや電子状態密度の議論を提供できる熱容量測定は、bi-layer系で観測されている電子状態の解明には必要不可欠であることを述べた。第三章では、微結晶に対する低温磁場下精密熱容量測定装置、圧力磁場下熱容量測定装置の開発の詳細と本実験における測定技術について述べた。第四章では、異なる2種類のモット絶縁体層を有するbi-layer系$(Et\text{-}4BrT)[Ni(dmit)_2]_2$で、バルクな強磁性が実現していることを熱力学的な実験結果を解析することで示し、それはカチオンのダイポールによる微少量の層間ドーピングに起因する可能性を指摘した。また、bi-layerモット絶縁体系ではカチオンの相違によるドープ量の変化が低温磁気状態に大きく影響していることを示した。第五章では、二種類存在する有機分子層の一方が金属層、もう一方がモット絶縁体層である$(Me\text{-}3,5\text{-}DIP)[Ni(dmit)_2]_2$の低温熱容量において、一般的な有機導体の数倍大きなγ値を示すことを明らかにした。π電子系において重い電子系に近い状態が実現していることについて言及した。第六章では、$(Et\text{-}4BrT)[Ni(dmit)_2]_2$の圧力下における磁気エントロピーの変化を追跡し、本物質の低温磁気構造を明らかにした。続く第七章では、ホールドーピングによるbi-layerモット絶縁体のバルク磁性の発現機構について議論した。第八章では、bi-layer系とは異なったかたちでホールドープされたκ型構造の有機分子層をもつBEDT-TTF塩で見られる極低温の熱異常は、反強磁性のスピン揺らぎとプロトンスピンの相互作用に起因することを示した。第九章では、強固な電荷秩序を形成しないθ-BEDT-TTF塩では、電子と格子の自由度のカップリングが低温電子状態に大きく影響することを示した。

結論として、$(Et\text{-}4BrT)[Ni(dmit)_2]_2$は、これまで磁性現象としては反強磁性秩序が基底状態と考えられてきた強相関電子系において、バルクな強磁性が実現した初めての例であることを明らかにした。この磁性の発現機構は、分子内ダイポールに起因した層間ドーピングによるものであることを示した。さらに、別種の塩に関する熱力学的な議論を通して、層間ドーピング量の違いによって磁気基底状態が大きく変化することを示した。 $(Me\text{-}3,5\text{-}DIP)[Ni(dmit)_2]_2$の金属層では、強磁性の揺らぎによって$\pi$電子系で重い電子状態に近い状態が実現している可能性を示した。また、分子性の電荷移動塩における強い相関効果の様々なかたちでの出現形態を明らかにした。これらの新たな知見は、分子を基礎とする電子物性研究やlayer構造をもつ分子性化合物の新物質開発に重要な指針を与えるものである。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　吉元　諒　）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	中澤　康浩
	副 査　教授	中野　元裕
	副 査　教授	谷口　正輝

論文審査の結果の要旨

有機ドナー/アクセプター分子とカウンターイオンからなる電荷移動錯体層状物質では、強い電子間相互作用、電子格子相互作用をもつ低次元電子系が構成され　そのスピン物性磁、伝導物性は多様な振る舞いを示す。その中で、アクセプター分子である $Ni(dmit)_2$ と分極型カチオンが分離積層型に配列した塩では、カチオン部位の整列効果によって結晶内に局所的な分極が生じ、アクセプター分子が環境の異なる二種類の層を形成することが知られている。これらの塩は、bi-layer 型電荷移動塩と呼ばれている。

吉元諒氏は、極微量の単結晶試料を用いた低温、磁場下での絶対値を厳密に評価する熱容量測定手法の開発を行い、カチオン部位の分極の程度が異なる 4 種類の bi-layer 型電荷移動塩を中心に熱力学的な測定を行った。得られた熱力学的なデータの詳細な解析を行い、これらの系が、バルクの強磁性現象を生じる可能性があることを見出した。さらに、強磁性の発現機構を明確にするため各種理論モデルと実験の対比検証をするとともに、加圧下での熱容量測定装置を独自に開発し、電子エントロピーの圧力依存性を通した議論を行った。その結果、圧力に印加とともに系の基底状態が強磁性から磁気揺らぎの強い金属状態へと変化していく過程を明らかにした。

博士論文は全９章から構成されている。序論である第１章で有機電荷移動錯体に関する概要が述べられた後、第２章では、$Ni(dmit)_2$ 塩の物性に関する詳細が説明されている。第３章では本研究で開発を行った低温・磁場下での熱容量測定装置と、加圧下熱測定装置についての詳細が説明されている。続く、第４、５章では微小量単結晶を用いた熱測定で得られた低温、磁場下熱容量の測定結果とその解析の詳細、さらにそこから展開される物性に関する議論が記述されており、第６章では高圧下の熱測定についての議論がなされている。第７章では、この $Ni(dmit)_2$ 系の物性に関する包括的な議論を通して、強磁性発現のメカニズムが議論されている。第８，９章では、$Ni(dmit)_2$ 系と同様に電子間の相互作用が強いため、電子状態に大きな量子揺らぎを伴う電荷移動塩の熱的な性質についての議論がなされている。

吉元氏の一連の仕事によって、電子間の相互作用が強い bi-layer 型の分子性化合物の磁気的な性質に関する新しい可能性が提案された。これは、今後の分子性磁性体、伝導体の新物質開発や物理化学的な議論に有益な情報を提示していると思われる。論文は、全体がわかり易い英文で書かれており、その内容と構成も高いレベルであると判断できる。これらのことから、本学位論文は、博士（理学）の学位論文として十分に価値のあるものと認める。