OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Thermodynamic Studies on Effects of Localization and Itinerary of Correlated Electrons in Molecular Charge Transfer Complexes
Author(s)	野本, 哲也
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82019
rights	
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　（　野本哲也　）	
論文題名	Thermodynamic Studies on Effects of Localization and Itinerary of Correlated Electrons in Molecular Charge Transfer Complexes (分子性電荷移動塩における電荷の局在性と遍歴性がもたらす特異な物性に関する熱科学的研究)

論文内容の要旨

ドナー/アクセプター型の分子性電荷移動塩では、電子間に作用する比較的大きなクーロン反発の効果(強相関効果)により、電荷・スピン・格子振動(フォノン)など、様々な自由度が関わる量子物性が出現する。本学位論文では、強相関効果によって引き起こされる電子の様々な局在状態が、フォノンやスピンの性質にどのような影響を与えるのかを、主に熱力学的手法を用いて議論している。

第一章では、過去に報告されている代表的な有機伝導体の物性や強相関効果に関わる理論的な背景を簡単に紹介し、本学位論文の主要な目的について述べている。

第二章では有機伝導体の微小結晶を用いた自作熱測定装置(熱容量・熱伝導率など)の説明と、実際にそれらの装置を用いて測定した実験例について紹介している。

第三章では、θ型と呼ばれる結晶構造を持つ有機伝導体におけるフォノンの性質と電子状態との関係性について、熱伝導率測定を中心とした熱測定を用いて検証した実験について述べている。低温における格子の熱力学的特性は、電子状態の違いにより大きく変化することを示した。特に、電荷密度が不均一な凍結状態となる電荷ガラスを形成する物質では、結晶の周期性を保持しながら非晶質的な熱力学特性を示すという特異な物性が出現することを明らかにした。

第四章では、低温で超伝導転移を示すθ-$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$に焦点を当て、超伝導転移機構について熱測定を用いて議論を行った。極低温における熱伝導率測定から、本物質がフルギャップの超伝導体であり、電荷の揺らぎが媒介となって出現する”電荷揺らぎ超伝導”であるという実験的な証拠を示した。

第五章では、絶縁層に磁性イオンであるCo^{2+}(S=3/2)を含んだ磁性有機伝導体θ-$(BEDT\text{-}TTF)_2CsCo(SCN)_4$について、π-d相互作用に由来する特異な磁気応答性の発見を目指して行った熱測定および輸送能測定について述べている。磁場下での熱容量測定により、磁気熱容量の異常な温度依存性や磁場印加によって出現する一次相転移を新しく見出した。輸送能や磁化率測定などから、発見された相転移が電荷ガラス状態にあるπ電子内のスピン自由度に由来するものであることを明らかにし、θ型有機伝導体においてもπ-d相互作用が有効に作用していることを実験的に示した。

第六章では、Mott絶縁体であるβ’-$X[Pd(dmit)_2]_2$塩について、フォノンの性質と低温で出現するスピン状態との相関性を調べるために行った熱伝導率測定について報告している。低温で反強磁性長距離秩序を示す物質では、通常の結晶に特徴的な数K付近での熱伝導率のピーク構造を示すのに対し、スピン液体物質では高温から低温まで単調に熱伝導率が減少するガラス的な振る舞いを示すことが明らかにしている。類縁体同士の比較から、このガラス的な状態が分子構造や冷却過程の違いによるものではなく、スピン液体物質が持つ本質的な温度依存性であることを示した。

第七章では、六章までの実験結果を総括し、有機伝導体の物性に対して電子の局在と遍歴、揺らぎの効果が与える影響について述べている。

第八章では結論部として、全体の内容を纏めている。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　野本哲也　）	
	（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

分子性の電荷移動塩は、有機ドナー・アクセプター分子と対になるカウンターイオンが分離積層したに次元性の高い層状物質を形成することで知られている。有機分子はカチオン/アニオンラジカルとなって層内に積層し、フロンティア軌道にある電子やホールが隣接する分子間を飛び移ることで伝導性が生じる。電子やホールがつくるバンドの幅は無機結晶や合金と比較すると小さくなり、クーロン反発のエネルギーやフォノンのエネルギーと拮抗し、強相関効果に由来した多様な物性を発現させる。野本哲也氏は、このような分子性電荷移動塩を対象に、その中で生じる電子やホールの遍歴性と強い電子相関による局在性の拮抗によって生じる現象を、熱伝導や熱容量、熱起電力などの熱力学的な手法を用いて研究を行った。同氏が特に注目した物質群は、θ-型という構造をもつドナー分子と対イオンが 2:1 に積層した非ダイマー型の電荷移動塩である。この構造は、三角格子に近い構造をもち、フラストレーションによって電荷秩序の形成が抑制され、電荷のガラス状態が形成される。同氏は、このガラス状態の形成機構とその熱力学的特徴、ガラス化した構造の中にあるカウンターイオン層に磁気イオンを導入することで生じる新たな磁気状態を、独自に開発した熱伝導、熱容量測定手法を使って研究し、新しい知見を生み出した。

論文の概要は以下のようになっている。まず、序論で本研究の意義を述べた後、第 1 章では分子性電荷移動塩の電子状態の基本的な説明とθ型塩で生じる電荷分布やその揺らぎ、電荷のガラス凍結現象についてまとめている。その後、第 2 章では、本研究で同氏が、独自に開発した極微単結晶に対する単結晶磁場下熱伝導度測定装置について詳細を報告している。第 3 章では、一連のθ型塩において、電荷分布が秩序化した塩、グラス凍結した塩、伝導性をもつ塩について詳細な測定データを検討し、電荷の乱れが光学フォノンと音響フォノンの混成を生じさせ、X 線等でみて綺麗な規則性のある結晶状態を保ったまま、配向ガラス等に特徴的に存在する大きな低エネルギー励起を生じさせる現象を見出したことを報告している。第 4 章では、電子相関により誘因された電荷の揺らぎをもつ金属塩で生じる超伝導状態に対して、磁場による対破壊効果を磁場中熱伝導測定によって議論を行った。次いで、第 5 章では、有機分子のπ電子が電荷のガラス状態をもっている系の中で、カウンターイオン層に S=3/2 のスピンをもつ Co^{2+}を導入した物質の熱力学量の磁気応答性について研究を行った。電荷ガラス状態の形成に伴い非磁性の singlet 型になっていたスピン自由度が、磁場の印加によって磁気一次転移を伴いながら Co^{2+}のスピンとπ-d 相互作用を通して結合する現象を新たに見出し、その起源を議論した。さらに、第 6 章では、スピン液体状態を形成するアクセプターとカウンターカチオンの二量体型の電荷移動塩において、スピンや電荷の揺らぎとともに、θ型塩で見られたように、フォノンがグラス的になる傾向が生じることを熱伝導測定から明らかにした。第 7 章では、研究全体で明らかになったことを包括的に議論し、続く第 8 章では本論文で新たに見出した知見を結論としてまとめている。

野本氏の行った、微小単結晶を用いて行った絶対精度の高い熱伝導率の測定によって、電子間の相関効果によって生じる電荷分布の形成と揺らぎが、低エネルギーのフォノンと強く相互作用することを通して、フォノンや磁気状態に劇的な変化をもたらすことが明らかになった。これらの成果は、今後の分子性化合物の理論、実験研究に大きなインパクトを与えるものと思われる。論文は、英文で書かれており、内容と全体の構成も博士論文としてふさわし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。