

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 須波 圭史

本論文は、中性-イオン性転移 (NI 転移) 物質における磁気励起と相転移機構に関する実験的研究を報告している。具体的には、格子と結合した特異な磁気励起の可能性と、NI 転移における電荷・格子・スピンの各自由度の役割を明らかにするために行われた核磁気共鳴法 (NMR) と核四重極共鳴法 (NQR) による実験的検証結果が記されている。

第 1 章では、本研究の背景として、NI 転移系が電子間相互作用と電子-格子相互作用が強く働く系で、電荷・格子・スピンの自由度が密接に関連した相転移現象であることが述べられている。特に、この系で生じる電荷移動と格子二量体化の二つの現象についてその機構を紹介し、両者が同時に生じることで従来の NI 転移系は中性相 (閉殻構造) とイオン性相 (スピン一重項状態) の双方において非磁性絶縁体であることが述べられている。これに対して NI 転移系の代表物質である TTF-CA では、近年その高温・高圧領域において、遅い時間スケール (10^7 Hz) の NQR 実験により、電荷移動と二量体化の分離が確認されており、スピン一重項の解消によるスピン自由度の存在が期待されている。一方で速い時間スケール (10^{13} Hz) の赤外分光実験では対照的に顕著な二量体化が観測されており、当該温度圧力領域における磁気励起が格子との結合により、特異なものとなっている可能性が述べられている。また DMTTF-CA と呼ばれる NI 転移物質では、従来考えられている NI 転移の描像では理解が困難である実験結果が観測されており、異なる相転移機構の存在が示唆されている現状が説明されている。最後にこれらを踏まえて、本研究では NMR/NQR を用いて NI 転移系における特異な磁気励起を捉えることを第一の目的とし、また NI 転移の多様な機構を探索することを第二の目的とすることが述べられている。

第 2 章では、本研究における実験方法の詳細、具体的には試料、NMR/NQR の測定系、および圧力印加方法について述べられている。加えて NMR/NQR データの解析方法の概要が説明されている。

第 3 章では、TTF-CA に対して行われた圧力下における ^{13}C - ^1H -NMR, ^{35}Cl -NQR 測定の結果が述べられている。まず、室温付近 (285 K) において ^{13}C -NMR のスペクトルシフトと緩和率 $1/T_1$ を測定した結果、両者は加圧により増大を示し、圧力下におけるスピン自由度の活性化が確認された。一方その絶対値は、格子揺らぎを考慮しない場合に期待される一般的な一次元 Heisenberg model に基づく計算値では説明できないことが示され、高圧下のスピン状態が特異なものがある可能性が述べられている。加えて、同領域における ^1H -NMR の緩和率 $1/T_1$ の周波数依存性が、一次元鎖上を拡散的に運動するスピンの存在を示すことから、スピンソリトンが磁性を担っている可能性が論じられている。次いで、スピン一重項状態

が基底状態である圧力下の低温領域では、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルシフト、 $1/T_1$ の温度依存性から磁気励起には明確なギャップが存在することが確認されたが、一方で両者から得られる活性化エネルギーが二倍以上異なることが明らかにされた。この結果は、磁気励起が単純なスピン三重項励起ではないことを示唆している。更に $^{13}\text{C-NMR}$ の $1/T_1$ と格子揺らぎを捉える $^{35}\text{Cl-NQR}$ の $1/T_1$ の温度依存性がよく一致することから、励起されたスピンの格子と結合して次元鎖上を拡散的に動いている可能性が論じられている。

第4章では、DMTF-CAの相転移機構を $^{35}\text{Cl-NQR}$, $^1\text{H-NMR}$ を用いて調べた結果が報告されている。従来、NI転移における格子二量体化は電荷移動に伴って現れるスピン自由度が絡んだスピン-パイエルス機構によると考えられている。一方でDMTF-CAの常圧下では、二量体転移温度において中性状態から電荷移動の飛びを伴うことなく二量体を組むことが $^{35}\text{Cl-NQR}$ によって観測されており、この振る舞いは二量体によるエネルギー利得がスピン系ではなく、電子-格子系によるものであることを示唆している。これに対して圧力下では、イオン性の増大とスピン自由度の出現が $^{35}\text{Cl-NQR}$, $^1\text{H-NMR}$ によりそれぞれ確認されており、相転移にスピン自由度が関連している可能性が議論されている。最後に、 $^{35}\text{Cl-NQR}$ と X線回折実験により、高圧下（11 kbar 以上）においてこれまでに報告されている相とは明らかに異なる反強誘電相が存在することが報告されている。

第5章は、本論文をまとめている。

以上を総合すると、本研究は、NI転移系における磁気励起を詳細に調べることにより、磁気励起が格子と結合した特異な形で存在することを明らかにした。特に、格子二量体が動的に生じている領域では、スピンソリトンという特徴的なスピン励起が実現していることを明らかにした。また複数のNI転移系を調べることにより、NI転移に多様な機構が存在することを実験的に示した。複数自由度の協調による創発現象が盛んに研究されている昨今において、電荷・格子・スピン結合系であるNI転移系に対して、スピン自由度の観点から新たな知見を与えた本研究は、物性物理学および物理工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。