

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 佐藤 拓朗

本論文は、幾何学的にフラストレートした格子上で強相関電子系が示す非自明な電荷の組織化に関する実験的研究を報告している。具体的には、擬似三角格子を有する有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂Xにおいて電荷ガラスと呼ぶべき新奇な状態が生まれていることを、主に電荷輸送特性の測定と核磁気共鳴(NMR)実験によって検証している。

第1章では、本研究の背景として、強相関電子系 θ -(BEDT-TTF)₂Xの基礎物性が紹介されている。まず、この物質群が電子間クーロン斥力により電荷秩序相への不安定性を持つ一方で、三角格子に起因する幾何学的フラストレーションが電荷の長距離秩序を妨げるといふ相反する性質を併せ持つことを述べている。さらに、先行研究で明らかになった電子物性の特異な冷却速度依存性が述べられ、この特性と古典的な構造ガラスの物性との類似性に着目することにより、電子自由度にガラス状態が発現する可能性を指摘している。また、フラストレーションの強さが異なる一連の物質を比較することで、電荷ガラス相発現にフラストレーションが深く関与している可能性を指摘している。この状態は、過去強相関電子系で度々報告されてきた不純物誘起の不均一相とは異なり、電子間の相互作用に起因する本質的なものである点で、ガラスの科学というより広い視点からも重要な研究対象であることを説いている。以上を踏まえて、フラストレートした強相関電子系に発現する非自明な電子状態をソフトマターの見地から研究することにより、電荷ガラスという新規な状態を実証し、その発現機構を明らかにすることが本研究の目的であると結ばれている。

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、電気抵抗測定、電気抵抗ノイズ測定、X線散漫散乱測定、およびNMR測定について述べられている。加えて、ノイズスペクトル、NMRスペクトルの解析方法の概要が説明されている。

第3章では、まず θ -(BEDT-TTF)₂X系の中で、最も安定に電荷ガラス相が形成されると予測される θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄(以下、 θ -CsZn)を取り上げ、揺らぎの時間/空間構造を調べた結果が報告されている。電気抵抗の冷却速度および時間依存性から、系が100 K以下で非平衡状態にあることを示し、この温度以上で、電気抵抗のノイズスペクトルにガラス形成の前駆現象である遅い周波数成分が含まれていることを明らかにした。これらの2つの実験から得られた特徴的な緩和時間が、同一のアレニウス型の温度依存性を示すことから、遅い揺らぎがギャップ型のエネルギー構造を持つことが示された。また、X線散漫散乱実験により、電荷ガラス的凍結が短距離的な電荷秩序ドメインを伴うことも示された。以上、非平衡性、遅い揺らぎ、短距離秩序構造というガラス一般の特性が θ -CsZnの電子状態に見出されたことから、本系において電荷ガラス相の存在が証明されたと結論づけている。次いで、フラストレーションの強さが異なる物質のガラス的挙動を比較し、強いフラストレ

ーションが結晶化の阻害に必要な臨界冷却速度を引き下げるという系統性を見出している。これは幾何学的フラストレーションと秩序相への転移速度が逆の相関を示すことに他ならず、フラストレートした強相関電子系一般に通じる知見であることが示唆される。

第4章では、準安定な電荷ガラス相が電荷秩序相に転移する過程、すなわち電子の結晶化過程を観測した結果が報告されている。過冷却状態にある θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄(以下、 θ -RbZn)は、温度を保持すると一定時間経過後、電子の結晶化に伴う抵抗値の急峻な増大を示すことが見出され、この結晶化時間の温度依存性が、古典的な結晶成長で引く観測されているTime-Temperature-Transformation(TTT)曲線と呼ばれるドーム状の構造を有することが明らかにされた。古典的核形成理論によれば、TTT曲線は、“核生成”と“核成長”という2つの過程に基づいて説明されることから、電子の結晶成長もこれら二つの過程に基づいて理解できることが説かれている。加えて、局所的な電荷密度の時間発展がNMRスペクトルの観測で追跡できることが示され、その結果、低温の電荷ガラス相から電荷秩序相が形成されるまでに、その前段階として中間状態を経ている可能性が指摘されている。この過程は、近年コロイド系などで実験的に報告され注目を集める“二段階核形成”に類似しており、結晶成長機構の普遍性を示すものであると述べられている。

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、幾何学的にフラストレートした格子上での電荷秩序の不安定性が電子状態のガラス化を引き起こすことを初めて実証したものと言える。また、ガラス形成能が幾何学的フラストレーションの強さで支配されることを示すとともに、電子の結晶化過程における核生成と核成長の存在を初めて捉え、結晶成長機構の普遍性を示す重要な知見を与えた。ガラス凍結が、古典的なソフトマターに限らず、量子性を有する電子系にも発現することを明らかにし、有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂X系が、強相関電子系とソフトマターの分野をつなぐ研究対象であることを示した本研究は、物性物理学および物理工学の発展に大きく寄与すると考えられる。

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。