

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 高木 里奈

本論文は、多軌道系有機導体 $[M(\text{tmdt})_2]$ ($M=\text{Ni, Pt, Au, Cu}$) の常圧および圧力下の電子状態に関する実験的研究を報告している。具体的には、金属置換と圧力印加による電子状態の変化を明らかにするために行われた核磁気共鳴法 (NMR) を用いた実験的検証が記されている。

第1章では、 $[M(\text{tmdt})_2]$ 系が多軌道強相関係の物理を軌道縮退と電子相関の系統的な制御により研究できる稀有な系であることが述べられ、その特徴が紹介されている。 $[M(\text{tmdt})_2]$ は一分子中に金属元素 M の d 軌道と tmdt 配位子の π 軌道を有し、それぞれの軌道を主体とした分子軌道がフェルミ準位近傍でエネルギー的に縮退しているため、それらの相対的な軌道レベルが金属置換によって変化するという分子軌道計算の結果が紹介されている。また、金属元素 M を Ni, Pt, Au, Cu とした物質では分子構造・結晶構造を保ったまま、常磁性金属 ($M=\text{Ni, Pt}$)、反強磁性金属 ($M=\text{Au}$)、反強磁性モット絶縁体 ($M=\text{Cu}$) と伝導性・磁性が多彩に変化することが述べられている。これらを踏まえ、申請者は、 $[M(\text{tmdt})_2]$ ($M=\text{Ni, Pt, Au, Cu}$)における(1)金属置換による π - d 軌道縮退の変化とそれに伴う電子状態の変化、(2)圧力印加による電子状態の変化、をNMR測定により調べることで、 π - d 軌道縮退と電子相関という観点から $[M(\text{tmdt})_2]$ 系の電子状態を系統的に理解すること、および、圧力下において新たな物性を探索することを目的とすると述べられている。

第2章では、本研究における実験方法の詳細、すなわち、試料、NMRの測定系、磁場発生装置、および圧力印加方法、および、NMRデータの解析方法の概要が説明されている。

第3章は、常圧下で行われた、各物質の ^{13}C , ^1H -NMR測定の結果を報告している。初めに、室温における各物質の ^{13}C -NMRスペクトルを比較し、金属元素置換による π - d 軌道縮退の変化を検証し、 $M=\text{Ni, Pt}$ は π 軌道系、 $M=\text{Au, Cu}$ は π - d 混成系であることを示している。次に、 π 軌道系である $M=\text{Ni, Pt}$ 塩の ^{13}C , ^1H -NMRのスペクトル、緩和率 $1/T_1$ の温度依存性から、金属的な常磁性に加えて、MHz以下の遅い揺らぎの存在が示されている。後者に関して、複数の運動モードの存在や、 ^{13}C , ^1H -NMRの両方で測定の最低温度以下まで残る $1/T_1$ の周波数依存性が見出されたことから、他の有機導体で観測されている分子末端の運動とは異なるこの系に特有な分子運動が存在していると考察されている。分子軌道計算や関連する実験結果を基に、そのような運動のモデルとして tmdt 配位子の回転運動が指摘され、 $M(\text{tmdt})_2$ 分子に共通した運動であると論じられている。次に π - d 混成系である $M=\text{Cu, Au}$ の ^{13}C -NMRと ^1H -NMRのスペクトル、緩和率の温度依存性が報告されている。 $M=\text{Cu, Au}$ とも反強磁性転移が観測されるが、磁気転移温度(それぞれ13K, 110K)やスペクトルの解析から見積もられた反強磁性モーメントの比較からその対照的な特徴が明らかにされている。 $M=\text{Cu}$ では、緩和率の詳細な解析により、 d 軌道、 π 軌道がそれぞれ1次

元反強磁性 Mott 絶縁体、強いダイマー性によるバンド絶縁体であることが示されている。M=Au では、転移温度以下で M=Cu より広い ^{13}C -NMR スペクトルが確認され、 π -d 軌道縮退と電子相関を考慮し、反強磁性転移が π 軌道、d 軌道それぞれで起こる場合について電子状態のモデルが提案され、先行研究の実験結果との整合性が論じられている。

第 4 章では、圧力下における NMR スペクトル、緩和率の結果が述べられ、加圧による電子状態の変化が論じられている。まず、 π 軌道系である M=Pt では、加圧によりバンド幅が増大することが明らかにされている。さらに、常圧で観測された遅い揺らぎを示唆する $1/T_1$ の振舞いが圧力下でも観測され、この系特有の分子運動が圧力下でも存在することが示されている。次に、M=Au, Cu における反強磁性転移が双方とも 4kbar 程度の圧力で 1 次転移的に消失し、それと同時に緩和率が室温以下の全温度域で変化することが明らかにされている。この圧力変化について、第 3 章で述べられた電子状態のモデルを基に、M=Au では π 軌道の価数転移または d 軌道のモット転移、M=Cu については d 軌道のモット転移またはスピン一重項の形成が磁気転移消失の機構として提案され、伝導性・磁性、次元性といった両者の物性の違いが議論されている。さらに、M=Au, Cu の圧力下の緩和率の結果から、 $\text{M}(\text{tmdt})_2$ に特有の分子運動が磁気転移消失に伴って増強されていることが指摘されている。tmdt 分子の回転の自由度は d 軌道の電子数と強く相関することが期待されることから、d 軌道のモット転移あるいは価数転移が tmdt の回転自由度との結合により増強されたとするモデルが提案されている。

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、多軌道系有機導体 $[\text{M}(\text{tmdt})_2]$ (M=Ni, Pt, Au, Cu) の電子状態を NMR 実験により明らかにし、金属イオン M の置換および圧力による電子状態の系統的な変化を π -d 軌道縮退とバンド幅（電子相関）という観点から説明するとともに、分子運動と電子自由度との強い結合の存在を示唆した。これらの結果は、 $[\text{M}(\text{tmdt})_2]$ の多彩な物性が電子相関、軌道自由度、分子の運動といった複数の自由度の相互作用によって発現していることを示し、多軌道強相関電子系の理解に新たな知見を与えた。本研究は、物性物理学および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。