

氏名	塚田 浩
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人博第61号
学位授与の日付	平成11年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科 文化・地域環境学専攻
学位論文題目	Anderson Localization Effects on Nuclear Spin Relaxation in Charge-Transfer Complexes of BEDO-TTF BEDO-TTF系電荷移動錯体の核スピン緩和現象に与えるアンダーソン局在の効果 (主査)
論文調査委員	教授 後藤 喬雄 教授 前川 覚 教授 早川 尚男

### 論 文 内 容 の 要 旨

近年、低次元電子系の量子効果に特有の電子状態の揺らぎや転移の研究という視点から、多種多様な低次元有機伝導体の研究が行われている。ドナー分子BEDO-TTF (BO) 系を用いた2次元電荷移動錯体は約30種類が合成されており、そのほとんどが金属的性質を持つが、申請者が研究の対象としたのは、数少ない半導体転移を示すBO-C<sub>10</sub>TCNQ錯体である。研究の目的は、ポテンシャルの乱れによる電子状態の局在化とこれに関わる量子伝導現象、いわゆる、Anderson局在の問題を実験的に検証することである。この錯体は低温における電気伝導度がホッピング伝導の振舞いを示唆するとともに、Curie則に従う不純物スピン濃度が高く、弱い乱れを持つAnderson局在系として位置づけられる。実験手法としては、核をプローブとして微視的な視点から系の電子状態についての知見を得るパルス核磁気共鳴法 (NMR) が用いられた。

申請論文の第1章では、低次元有機伝導体の合成とNMRによる研究の歴史、BEDO-TTF (BO) 系電荷移動錯体の物性を踏まえた本研究の背景が概観され、第2章では実験手法が述べられている。第3章では、弱い乱れを持つAnderson局在系の理論と、局在系ではNMR緩和率に異常な特異性が現れるというNakhmedovの理論について説明されている。

第4章ではプロトンの核スピン-格子緩和時間T<sub>1</sub>の実験結果とその解析が述べられている。第1節では、まず、BEDO-TTF (BO) 系錯体のバルク試料についての結果が述べられている。一般に乱れの少ない非相互作用系では電子輸送がバンド伝導的であり、緩和率T<sub>1</sub><sup>-1</sup>は、T<sub>1</sub>T=一定の関係として知られる、いわゆるKorringa則に従う温度依存性を示す。実験の結果、20K以上の高温域でKorringa則に従う緩和率T<sub>1</sub><sup>-1</sup>が、温度の低下に伴い、異常な増大とピークを示し、周波数依存性を持つことを見出した。このピークは電子局在による状態密度のδ関数的特異性に由来し、これが核磁気緩和として現われるものであるが、Nakhmedovの理論に基づく定量的解析により、有限温度において電子系が受ける非弾性散乱の緩和時間、および乱れによる弾性散乱の緩和時間を決定することに成功した。これらの緩和時間が、それぞれ電子系の局在状態およびBloch状態の平均寿命と等価であることに基づいて、マクロに見た電気伝導の質的な変化において重要な指標となるホッピング転移温度が18.9Kであると見積もっている。この値は、電気伝導度のべき乗的振舞いが現れる温度とも符合する。なお、低温域 (20K以下) において見られた非線形的な核磁化回復曲線の振舞いは、その相対強度の温度依存性から、局在系におけるサイズ効果、すなわち、メゾスコピックな量子伝導の振舞いを示唆するものとなっている。

第4章の第2節では、LB (Langmuir-Blodgett) 膜法を用いて合成したBO-C<sub>10</sub>TCNQ LB膜についての実験と解析の結果が述べられている。LB膜は、単分子膜の層状構造によって特徴付けられるので、LB膜形成に伴う分子配列構造、すなわち乱れ構造の変化が電子局在に敏感に影響を与える。このことを踏まえ、BO-C<sub>10</sub>TCNQ LB膜についてプロトンNMRの実験を行い、乱れの影響について調べた。なお、LB膜のNMRには初めて成功している。NMR緩和率の温度変化の解析により、BO-C<sub>10</sub>TCNQ LB膜上の局在電子の弾性散乱の緩和時間がバルク試料に比べ20倍以上短く、より高濃度の乱れが存在

すること、また、非弾性散乱の緩和時間がバルク試料と異なる温度依存性を持つことを明らかにした。さらに、緩和率 $T_1^{-1}$ のピークの絶対値はバルク試料の場合と比べ2桁程度小さいことを見出した。その要因としては2つの可能性、すなわち超微細結合定数の変化と乱れ構造の変化が考えられる。これについて検討するために、NMR緩和率の面外異方性の測定を行い、BO分子末端エチレン基の超微細構造に関連して、そのスピン密度が拡張ヒュッケル法に基づく最高被占軌道の電子密度と定量的に一致することを示した。このことから、BO分子の軌道状態の不規則性がバルク試料の場合よりも小さく、LB膜上においては連続的な乱れが形成されていることを明らかにした。この事実は、LB膜においてはドナー配列が実空間でランダムな変位を受け、不規則ポテンシャルが形成されるが、疎水性のアルキル基によってポテンシャル空間の不規則性は抑えられること、一方、バルク試料の場合は、 $C_{10}$ TCNQ分子の側鎖が直接BOの各軌道状態に大きな不規則性を与えることを意味する。すなわち、BO- $C_{10}$ TCNQ錯体においては、バルク試料のほうがLB膜よりドナー分子の周期性が比較的保たれているのに対し、局在電子そのものの寄与は大きいということを結論付けた。

第5章は、結論と今後の展望を述べたものである。

## 論文審査の結果の要旨

本学位申請論文は、ドナー分子BEDO-TTF (BO) 系から合成される半導体的な2次元電荷移動錯体BO- $C_{10}$ TCNQを対象として、弱い乱れを持つ系のAnderson局在の問題を解明する目的で行われたパルス核磁気共鳴 (NMR) の実験とその解析についてまとめたものである。Anderson局在とは、Bloch状態に対応する周期ポテンシャルの乱れに起因して電子状態が局在化する現象であり、不純物や欠陥の効果がより著しく現れる低次元電子系の基本的な問題の1つである。BO- $C_{10}$ TCNQは、電気伝導度が20K以下で温度のべき乗で減少するホッピング伝導であること、また、Curie則的な帯磁率から見積もられる不純物スピンの濃度が比較的高いことがわかっており、局在系であることが示唆されるが、局在を特徴づける電子系の非弾性散乱の緩和時間やBloch状態の平均寿命など未知の部分が多い系であった。申請者はこの問題を微視的視点から明らかにするために、バルク試料とLB (Langmuir-Blodgett) 膜法で作成したLB膜試料について、プロトン核のスピン-格子緩和時間 $T_1$ の温度依存性と周波数依存性についての実験を行うとともに、局在系では緩和率 $T_1^{-1}$ に異常が現われるというNakhmedovの理論にも着目して実験結果の解析を行った。

まず、バルク試料については、緩和率 $T_1^{-1}$ が20K以上の高温域で、通常の金属の場合と同様に $T_1^{-1}T$  = 一定というKorringa則に従うが、温度の低下につれて異常に増大し、ある温度でピークを持ち急激に減少すること、ならびに、このピークがNMR周波数に依存することを見出した。この結果を、Nakhmedovの理論に基づき定量的に解析することによって、有限温度において電子系が受ける非弾性散乱、および、乱れによる弾性散乱の緩和時間を求めることに成功している。また、これらの緩和時間が、それぞれ電子系の局在状態およびBloch状態の平均寿命と等価であることに基づいて、電気伝導の質的变化において重要な指標となるホッピング転移温度が18.9Kであると見積もった。この値は、電気伝導度のべき乗的振舞いが現れる温度とも符合する。さらに、20K以下の低温域において核磁化回復曲線が非線形的になること、また、その相対強度が温度依存性を持つことを見出しているが、この結果は局在系におけるサイズ効果、すなわちメゾスコピックな量子伝導の存在を示唆するものとなっている。

一般にLB膜の伝導性は、単分子膜の層状構造によって特徴付けられるため、LB膜形成にもなう分子配列構造、すなわち乱れ構造の変化が電子局在にも敏感に影響を与える。申請者はこの事実を踏まえ、BO- $C_{10}$ TCNQ LB膜を作成し、同試料のプロトンNMRの実験も行っている。NMR緩和率 $T_1^{-1}$ の温度変化の解析により、BO- $C_{10}$ TCNQ LB膜においては局在電子の弾性散乱の緩和時間が、バルク試料に比べ20倍以上短く、より高濃度の乱れが存在すること、及び非弾性散乱の緩和時間がバルク試料と異なる温度依存性を持つことを明らかにした。さらに、緩和率のピークの絶対値がバルク試料に比べ2桁程度小さいことに着目した。想定し得る2つの要因、すなわち超微細結合定数の変化と乱れ構造の変化について検討するために、緩和率の面外異方性の測定を行うとともに、BO分子末端エチレン基の超微細構造を評価し、拡張ヒュッケル法に基づく最高被占分子軌道の電子密度との比較を行った。実験結果と計算結果の定量的一致を得ることにより、LB膜についての実験結果が乱れ構造の変化に起因することを明らかにした。この事実は、LB膜ではドナー配列が実空間でランダムな変位を受け、不規則ポテンシャルが形成されるが、疎水性のアルキル基を介在としてポテンシャル空間の不規則性が抑えられる

こと、一方バルク試料の場合は、 $C_{10}$ TCNQ分子の側鎖が直接BOの各軌道状態に大きな不規則性を与えることを意味するものであり、新たな知見となっている。なお、試料の特異性から極めて難しいLB膜試料におけるNMR信号の検出は申請者が初めて成功したものである。

以上のように、申請者の得た研究成果は、BO- $C_{10}$ TCNQ錯体を対象として、弱い乱れを持つ系のAnderson局在の問題を微視的視点から究明したもので、同錯体の電子物性を明らかにするとともに、2次元有機伝導体のAnderson局在の課題の解決に新たな方向性を示したものである。これらの結果は、本研究科の環境物性解析の研究において、有機伝導体の示す多様性の一面を明らかにした業績として高く評価できる。

よって本論文は、博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年1月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。