

論文審査の結果の要旨

氏名： 大和田 謙二

大和田謙二氏の本論文は $T_c=34\text{K}$ で非磁性シングレット基底状態への相転移を示す NaV_2O_5 の構造物性の研究である。この相転移は磯部・上田らの発見当時スピン・パイエルズ転移的な振る舞いとして注目されたが、現在では T_c 以下で電荷秩序、格子2体量子化、スピン・ギャップ形成が同時に起こる系として実験と理論の研究が精力的に行われている。しかしこれまでの研究では吉浜等の磁気励起に関する中性子散乱実験、中尾等の電荷秩序に関する放射光X線共鳴散乱実験、妹尾、福山によるジグザグ型電荷秩序モデルの理論などと、主に ab -面内のみの二次元系としての議論で、実際に構造的に T_c 以下で観測される面間方向（ c 軸方向）への4倍周期に関しては全く解っていなかった。大和田氏はこの面間方向の長周期安定化の微視的機構を解明するために、圧力印加下での NaV_2O_5 の構造物性研究を放射光X線回折実験を用いて行った。またその研究のために低温・高圧の多重極限環境下における放射光X線散乱実験装置の開発、実験手法の確立も行った。

この論文は全6章で構成され、第1章では序章として NaV_2O_5 に関するこれまでの研究結果、そして類似系 $\text{AV}_n\text{O}_{2n+1}$ に関する情報が纏められ、それに基づきこの研究の目的が掲げられている。第2章では低温・高圧の多重極限環境下における放射光X線散乱実験装置が説明されており、特にダイヤモンドアンビルセルとその低温における使用方法について詳しく述べられている。

第3章では常温高圧力下の格子特性が粉末試料を用いて研究されている。ここでは圧力印加に伴い NaV_2O_5 の格子定数が非常に異方的で特異な振る舞いをすることを明らかにした。それは圧力上昇と共に c 軸（積層）方向に急激に縮み、 b 軸（磁気梯子）方向に伸び、それに垂直な a 軸方向には4GPaまで一旦縮んだ後伸び始めるという振る舞いである。大和田氏は6GPaまでの圧力下でRietveld解析を行い、上記の常温高圧力下の格子定数の特異な振る舞いの物理的描像を明らかにした。それは V_2O_5 層間の距離が圧力により縮まり、 c 軸が急激に縮小する際に層間のNaイオンがピラミッドの酸素イオンに接近し、面内の a 軸及び b 軸方向の格子定数の振る舞いを支配することである。又13GPa近傍で圧力により誘起された構造相転移を発見し、この相転移が c 軸格子定数の減少により頂点酸素が上の VO_5 ピラミッドに接近することにより誘起されるものであることを明らかにした。

第4章では毛利グループの圧力下誘電率測定により示唆された $T=20\text{K}$, $P=1\text{GPa}$ 付近の中間相を放射光X線散乱単結晶実験を駆使して詳細に研究した結果が纏められてある。それによるとこの圧力温度領域でこれまでの c 軸方向に4倍周期を示す低温相に加えて、新たに多数の高圧相が発見された。これらの長距離秩序相はすべて $2a \times 2b \times Zc$ 型の長周期構造を持ち、その c 軸方向に対する波数ベクトルの温度圧力相図上の現われ方は、スピン系で知られているANNNIモデルに代表される「悪魔の階段」的振る舞いを示すことが明らかにされた。従来のANNNIモデルは面内は強磁性的にそろったスピン系の面間相互作用としてフラストレーション（強磁性的最近接相互作用に反強磁性的次近接相互作用）を導入したモデルである。したがってこの実験結果は NaV_2O_5 においては面間の電荷秩序パターンを支配する競合する相互作用が存在する事を明らかにした。圧力は面内構造には殆ど影響を与えずに積層方向の競合する相互作用比を系統的に変化させ、電荷秩序積層パターンを変調させていると理解できる。この競合する面間相互作用に関しては比較的長距離に及ぶサイト間クーロン相互作用と短距離磁気相互作用を、面内のサイト間クーロン相互作用の重要性及び他の VO_5 ピラミッド構造を基本とした層状化合物における三次元的磁気秩序の存在から類推して、提案している。第5章では今回低温高圧下で発見された C_0 -相の構造解析の現状及び共鳴散乱を用いた電荷秩序パターンの検証の可能性が検討されている。第6章では全体の要約が述べられている。

本研究は技術的に非常に困難な低温高圧下の放射光X線回折実験手法を開発、確立し、それを用いた丁寧な実験により NaV_2O_5 の電荷秩序構造相転移の新しい側面を明らかにしたものと高く評価出来る。

なお、本論文は藤井保彦、中尾裕則、磯部正彦、上田寛、仲戸川博人、武末尚久、若林裕助、村上洋一、伊藤和輝、雨宮慶幸、藤久裕司、青木勝敏、菖蒲敬久、野田幸男、池田直諸氏との共同研究の部分を含むが、上記の主要部分について論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断した。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。