

# 論文審査の結果の要旨

氏名 永井 聡

永井聡氏提出の本論文には、バナジウムブロンズと呼ばれる物質群のひとつである、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  単結晶試料について中性子回折実験を行い、低温磁気秩序相におけるスピン構造を決定した結果、低温常磁性相におけるスピン密度分布を調べた結果、またそれらに基づきこの系における電荷秩序構造に関して考察した結果が述べられている。バナジウムブロンズはその1次元伝導性によって古く1950年代から研究対象となっているが、近年試料の質の向上に伴い、電荷の秩序化によると思われる金属絶縁体転移や、また高圧力下でバナジウム酸化物としては初めての超伝導が観測されるなど、大きな注目を集めている。

本論文は5章よりなる。第1章では $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  に関するこれまでの実験結果、特に金属絶縁体転移温度 130K 以下での電荷秩序状態に関する知見が紹介され、本研究の目的が述べられている。第2章は中性子回折実験の概略の説明である。第3章は本論文の主要な部分で、実験結果とその解析結果が提示され、第4章ではそれに基づいてこの物質の電荷秩序状態、金属絶縁体転移の機構、さらに高圧下での超伝導の発現機構に関する考察が記述されている。第5章は結論の簡単な要約である。

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  は常温でC低心単斜晶系の結晶構造を持ち、3種類の非等価なバナジウム・サイト(V1, V2, 及び V3 サイト)が同数存在する。V1 及び V3 サイトは、それぞれに配位する酸素が作る8面体またはピラミッドの辺を共有しながら、b 方向にジグザグ鎖を形成する。V2 サイトは酸素8面体の頂点を共有しながら、やはり b 方向に2本足梯子を形成する。ナトリウムはこれらのバナジウム-酸素1次元構造の間隙にあり、後者に電子を供給する。すなわち  $\text{V}_2\text{O}_5$  はd電子を持たないバンド絶縁体であるが、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  はバナジウム6原子当たり1個のd電子を持ち、常温で金属である。上記3種類のバナジウム-酸素1次元構造は、b軸に垂直な面内においても、辺共有または頂点共有によってつながっているが、b軸に垂直な電気伝導度は平行成分より2桁以上小さく、非常に1次元性のよい伝導を示す。低温X線回折実験では、260K以下で全サイトの50%を占めるNaの秩序化によるb方向の2倍周期の超格子反射が、また金属絶縁体転移温度の130K以下でb方向に6倍周期の超格子反射が観測されている。さらに低温の24K以下で反強磁性秩序が生じる。これまで、バナジウムブロンズはd電子のオンサイト、及びサイト間のクーロン相互作用が強く局在しやすい系であり、130Kにおける金属絶縁体転移はd電子が特定のVサイトに局在化することによって引き起こされ、6倍周期超格子はこの電荷秩序構造を反映していると考えられてきた。

しかしながら、電荷秩序の構造はまだ明らかになっていない。金属絶縁体転移の機構、圧力誘起超伝導の発現機構を考える上で、電荷秩序構造を知ることは非常に重要であるが、電荷分布を直接実験的に決定することは容易でない。一方、磁気秩序状態において、あるサイトが持ち得る磁気モーメントの最大値はそのサイトのd電子数によって決まる。本研究では低温反強磁性相におけるスピン構造を中性子回折によって決定することによって、電荷秩序構造を推定することを試みた。更に、偏極中性子回折実験によって、常磁性状態において磁場によって誘起される磁気モーメントの空間分布を調べ、反強磁

性相の結果から推論したモデルとの整合性を検討した。

本研究の主要な結果は以下のように要約できる。まず予備実験として、温度を変えながら核反射の強度を測定し、常温での反射強度、244K以下での  $a \times 2b \times c$  の超格子反射強度、130K以下での  $a \times 6b \times c$  の超格子反射強度が、いずれもこれまでのX線回折による構造解析結果で説明できることを確認した。次いで 24K以下で現れる磁気反射に注目した。磁気反射強度は少数の例外を除き、 $(h \ k \ \pm 1/6 \ 0)$  ( $h + k = \text{odd}$ ) に強く現れる。このことから磁氣的単位胞は格子系の単位胞と同じ  $a \times 6b \times c$  であると考えられる。磁気構造を決定するために、多数の波数における磁気反射強度について、様々なモデルに対する計算結果と実験データを比較した。その結果、3 つのVサイトのどれか1つにd電子が局在化し  $1\mu_B$  の磁気モーメントを持つという従来の電荷秩序モデルでは、実験結果が再現されないことが分かった。段階的にモデルを変えながら、実験結果を満足に再現するスピン構造を探した結果、①V1, V2, V3 サイト全てに磁気モーメントが存在し、その大きさの比はほぼ  $3.2 : 1.8 : 3.3$  である、②磁気モーメントの大きさ(スピン密度)はb方向に 3 倍周期で変調を示し、密度の濃い領域と薄い領域が存在する、ということが明らかになった。この解析の最終段階では、格子と同じ対称性を持つ磁気空間群を仮定した上で、最も一般的な磁気構造を考えたパラメータ・フィッティングを行っており、この結論は高い信頼性を持っている。更に、30Kの常磁性状態において6テラの磁場によって磁気モーメントを誘起し、偏極中性子回折実験を行うことによって、スピン密度分布を調べ、上記の①の結果とコンシステントであることを確認した。

上記①の結果は、強いサイト間クーロン力によってd電子が完全に局在化し  $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  に分離するというこれまでの電荷秩序の描像とは相容れない。むしろ 3 種類のVサイトが作る ac 面内のクラスター上の電子状態がb方向に1次元バンドを作り、周期3bの電荷密度波を形成していることを示唆している。そうであるならば、金属絶縁体の機構としては1次元に特有のフェルミ面のネスティングによる不安定性と強い電子相関効果があいまって  $4k_F$  電荷密度波に伴うギャップが形成されたためであると考えるのが自然であろう。さらに、高圧下の超伝導の機構に関しても、常圧下でスピン密度波を示し高圧下で超伝導に転移する1次元有機伝導体(TMTSF)PF<sub>6</sub>との類似性が示唆される。

以上のように、本研究は、この物質における電荷秩序状態のみならず、金属絶縁体転移や超伝導発現の機構に関しても、従来の考え方に大きな変更を迫る結果を提示している。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  は絶縁体、超伝導、金属と多彩な基底状態が拮抗している混合原子価化合物として、強相関電子系の重要なモデル物質であることを考慮すると、本研究がこの分野の進展に資するところが大きいと判断できる。本論文の成果について議論した結果、審査員全員一致で本研究が博士(理学)の学位論文として合格であると判定した。なお本研究は指導教官である廣田和馬氏その他、野田幸男、木村宏之、中嶋健次、西正和、加倉井和久、大原泰明、吉沢英樹、磯部正彦、山浦淳一、山内徹、上田寛、Beatrice Grenier の諸氏との共同研究の部分があるが、論文の主要な成果について論文提出者が主たる寄与をなしたものであることが認められた。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。