

(続紙 1)

京都大学	博士(人間・環境学)	氏名	久田 旭彦
論文題目	擬一次元梯子格子物質 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の局所電子構造と磁気秩序構造に関する研究		
(論文内容の要旨)			
本論文は、原子位置の識別に有効な測定手段である核磁気共鳴(NMR)法を用いて、擬一次元梯子格子物質 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ において逐次的に現われる電荷秩序相、磁気秩序相の電子状態及びスピン構造について論じたものである。電荷秩序相では、梯子格子の横木方向の対(rung)に含まれる二つのバナジウム(V)に電子が共有されて局在すること、より低温の磁気秩序相ではその電子のスピンモーメントが秩序化することが本論文において示されている。 第1章では、この物質を研究するに至った背景、結晶構造、電気伝導率や帯磁率といった基礎物性測定量の紹介、姉妹物質である $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 系や $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 系の紹介が記されている。一価の Ag^+ や Na^+ を含む $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ や $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は、銅酸化物高温超伝導体と同様、電子間に強いクーロン相互作用が働き、モット絶縁体に正孔をドーピングした状態として記述可能である。高温で金属的状态、低温で絶縁体になると同時に電荷秩序、磁気秩序が逐次的に起こっている。正孔をドーピングしたことにより金属になるものの、まだ超伝導になるに至らず、7万気圧以上の圧力を加えることで初めて超伝導が現われる。一価の元素としては、Li、Na、Ag等を含む物質の合成が可能であるが、本論文では組成的に安定した金属相を合成することができる $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ を研究対象としている。 第2章では、試料合成法、NMR測定法、磁場に対して結晶の方向を変えてNMR測定を行うための回転機構について詳細に説明している。 第3章では、高圧下で実現する超伝導状態の研究の第一歩として、新型高圧セルの開発と試作、その圧力較正について説明している。汎用圧力セルでは3万気圧前後しか到達できない。7万気圧以上の高圧を実現するための改良型ブリッジマンアンビルセルについて紹介し、それを超伝導マグネット中で使えるように小型化した改良型ブリッジマンアンビルセルについても紹介している。この新型の小型圧力セルを用いて、耐荷重実験を行い7.7万気圧まで到達したことが報告されている。 第4章では、回転機構を用いて常圧でおこなったNMR測定の結果を提示している。4.1節では、電荷秩序相のNMR測定の結果が示されている。電子が存在する磁性Vサイトの他に、電子が存在しない非磁性Vサイトに由来する信号も同時に観測されている。磁性Vサイトでは、電子が d_{xy} 軌道を占有することがNMRスペクトルの詳細な解析から明らかにされた。また、結晶学的に異なる磁性Vサイトでの電場勾配の値は三つとも、一つのVサイトに電子が局在する場合の約半分の大きさになることが示された。これは、二つのVサイトに電子が共有されていることを意味するものである。4.2節では、磁気秩序相での測定結果が示されている。磁気秩序相では、非磁性VサイトからのNMR信号のみ観測されている。磁性Vサイトでは電子スピンモーメントが秩序化して大きな内部磁場が発生するため、NMR信号は観測されない。その代わり磁性Vサイトに由来する信号は零磁場共鳴(ZFR)において観測されている。フェルミ接触項と			

磁気双極子相互作用から生じる異方的超微細結合定数を考慮して測定結果を解析することにより、rung内の二つのV核で観測されるスピンモーメントが同一であること、つまりrung内の二つのVサイトに電子が共有され、しかもその電子のスピンモーメントが秩序化していることが明らかにされた。本論文に、rung内での電子スピンモーメントの方向も決定されている。4.3節では、V核のスピン格子緩和時間の測定結果が示され、高温でこの物質がコリンハ則に従う金属的振る舞いを示すことが説明されている。4.4節では一価の元素を含む β - $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の基底状態が反強磁性状態であるのに対し、二価の元素を含む β - $\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ では非磁性一重項になることが、電子間に働く強いクーロン相互作用に基づいて説明されている。4.5節では、超伝導状態に至らないものの、低圧領域でNMR測定がおこなわれ、金属相、電荷秩序相、磁気秩序相の圧力下での相境界が追加されている。

第5章では、rung内の二つのVサイトに共有された電子のスピンモーメントが秩序化するのは新奇な現象であると強調している。また、今回行った新型の小型圧力セルの開発と耐荷重実験は、将来の高圧力下研究の基礎になることが示されている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、原子位置の識別に有効な測定手段である核磁気共鳴(NMR)法を用いて、擬一次元梯子格子物質 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ において逐次的に現われる電荷秩序相、磁気秩序相の電子状態及びスピン構造について論じたものである。電荷秩序相では、梯子格子の横木方向の対(rung)に含まれる二つのバナジウム(V)に電子が共有されて局在すること、より低温の磁気秩序相ではその電子のスピンモーメントが秩序化することが本論文において示されている。

この物質では結晶学的に独立なVサイトが3サイト存在する。V核の位置に電場勾配が現われるため、一つのVサイトにつき7本のNMR信号が観測される。つまり、合計21本のNMR信号が観測されるにもかかわらず、非常にシンプルな物理描像が導かれたのは、申請者の緻密な測定と正確な解析による所が大きい。NMR測定の専門家ですえ難渋する根気の必要な仕事である。

反強磁性相において、二つのVサイトに共有された電子のスピンモーメントが秩序化するという結果が導かれるためには、超微細構造のパラメータとして代入するフェルミ接触項と磁気双極子場の妥当性が重要になるが、V酸化物でこれまでに知られている値を用いると、rung内で電子が共有される状態以外は起こらないことを申請者は確認している。また、パラメータの値に選択の余地があったとしても、rung内で電子が共有されているという事実に変更がないことも確認している。本論文で導かれている現象は、些細な条件に左右されない一般的な現象であるといえる。

複数のVサイトに電子が分布しているという現象は、姉妹物質である $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ において核磁気共鳴と中性子回折から指摘されている。しかし、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ において導かれる結論では、電子が分布している複数のVサイトでスピンモーメントの向きと大きさが異なるため、一電子が複数Vサイトに共有されているという描像で説明できない。 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ では、何故複数のVサイトでスピンモーメントの向きと大きさが異なるのか?といった疑問に対して明確な説明がされていない。本論文では、強いクーロン相互作用が重要な役割を担っていることが指摘されている。 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ において強いクーロン相互作用が存在することは、電子が希薄な系であるにもかかわらず磁気秩序が現われることから明らかである。rung内で共有された電子間に強いクーロン相互作用が働くため、一価の $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ では基底状態が反強磁性状態になるのに比べ、二価の $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ では非磁性一重項になることが指摘されている。本論文において示される測定結果と結論は、 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 以外の物質を系統的に理解する上でも極めて重要であると考えられる。

$\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ においては、伝導率や帯磁率といった基礎物性測定しか行われていない。本論文で示される内容は、結晶学的に異なるVサイトごとにミクロな情報を提供しており、後続の研究に対して極めて重要な知見を提供することが期待される。

常圧での緻密な測定と並行して、未開の超伝導状態について知見を得るために、高圧測定技術開発も挑戦している。汎用圧力セルでは、3万気圧ほどしか到達できないため、改良型ブリッジマンアンビルセルをベースとして、新しい圧力セルの開発が行われた。超伝導磁石の中で回転させられる小型圧力セルの開発が行われた。ビスマスの抵抗測定による圧力較正をかねて、耐荷重試験がおこなわれた結果、7.7万気圧まで到達することに成功した。この圧

力セルを用いてNMR測定を行えば、超伝導状態でのペアリング対称性や、超伝導と磁性の関係を調べる事が可能となる。また、圧力相図では、抵抗測定による金属と電荷秩序相間の相境界以外にも、電荷秩序相と磁気秩序相間の相境界決定にも重要な知見を与えることが出来る。しかし、NMR測定を行うには技術開発において克服すべき問題がかなり残っている。本論文で申請者は、7万気圧以上の高圧下NMR測定の第一歩として、後続研究の基礎となる技術的知見を明らかにした。

当研究は常圧磁気秩序相で非常に複雑なNMR信号を解析し、新しい明白かつ単純な物理現象の発見に至った点が評価される。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22年1月19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。

Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降