

氏名(本籍)	小野田 雅 重 (茨城県)			
学位の種類	理学博士			
学位記番号	博甲第285号			
学位授与年月日	昭和60年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
審査研究科	物理学研究科 物理学専攻			
学位論文題目	Dynamics of Electrons in Quasi-One-Dimensional Conductors : NMR and EPR Studies of Vanadium Bronzes and Organic Crystals (擬一次元導体における電子のダイナミクス：NMRとEPRによるバナジウムブロンズ及び有機結晶の研究)			
主査	筑波大学教授	理学博士	長 沢	博
副査	筑波大学教授	理学博士	中 村 正 年	
副査	筑波大学教授	理学博士	檜 原 良 正	
副査	筑波大学助教授	理学博士	高 田	慧

論 文 の 要 旨

アルカリ金属 (Na, Li), 貴金属 (Cu, Ag) 原子が電子供与体として, バナジウム酸化物に電子を与えることにより高い電気伝導度をもつ物質をバナジウムブロンズと呼んでいる。この系では電子が局在しておりイオン性が強く, 観測されている $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ という高い電気伝導度の原因はまだ解明されていない。

本論文は, バナジウムブロンズでは電子は格子と強く結合してポーラロンを形成するが, β 相の MxV_2O_5 系のように適当な濃度以上ポーラロンが存在すると格子ひずみを介して, ポーラロン間に引力が働き二ケずつの対を作る「バイポーロン」が実現すること実験的に示したものである。

特に核磁気共鳴という微視的な手段を用いて, $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 中の三つの V の結晶位置中の V_1 位置でバイポーロンが形成されて, スピン三重項がその基底状態であることを決定した。この結果は, 以前に理論的には予測されていたバイポーロンが, バナジウムブロンズ系で実現していることを世界で最初に示したものである。

次に, 電子スピン共鳴により, V^{4+} と V^{5+} とが共存しているこの系で, 電子が V^{4+} と V^{5+} との間移動する時間は約 10^{-11} 秒であるという結果を得た。この特性時間を用いて, この物質の示す高い電気伝導度と大きな異方性をホッピング伝導という立場より議論した。その結果, 一次元鎖に垂直方向の電気伝導度はシングルポーロンのホッピング運動と考えることにより, 伝導度の大き

さ、温度変化が理解出来ることが示された。一方、一次元鎖方向の室温で $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ という β - $\text{Na}_{0.33} \text{V}_2 \text{O}_5$ の高い電気伝導度は、シングルポーラロンを考えるかぎり理解出来ず、 $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ のバイポーラロンがその間の強いクーロン斥力のために独立ではなくて集団的に移動すると考えると矛盾なく実験結果が理解出来ることを明らかにした。

本論文の第二部では、典型的な有機擬一次導体 $(\text{TMTTF})_2 \text{ClO}_4$ 、 $\text{TTF} \cdot \text{TCNQ}$ 、及び $\text{TMTTF} - \text{TCNQ}$ について、電子系の磁氣的性質および動力学に関する電子スピン共鳴による研究が述べられている。前者は一本の一次元鎖をもつ系を代表するものとして、後の二者はドナー、アクセプターの二種類の一次元金属鎖をもつ系として、その金属-非金属遷移と電子の運動について議論した。

審 査 の 要 旨

著者は特徴ある物性を示す物質として最近興味を持たれている擬一次元導体 $\beta - \text{M}_x \text{V}_2 \text{O}_5$ 単結晶($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}$)を用いて、 ^{23}Na 、 ^7Li 、 ^{51}V 核の核磁気共鳴、電子スピン共鳴を広い温度範囲にわたって測定した。

その結果、電子の局存性が強く電子系と格子系が強く結合しているバナジウムブロンズでは格子ひずみを介して生じた電子間の引力が十分強いためにバイポーラロンが実現していると信ずることが出来る実験事実を得た。

電子スピン緩和現象の実験より、バナジウムブロンズの V^{4+} と V^{5+} との間の価数揺動の特性時間を決定した。この結果に基づいて、この物質の一次元鎖方向の高い電気伝導度の原因を議論して、「バイポーラロンの集団運動」という新しい可能性を指摘した。理論的にはバイポーラロン間には強いクーロン斥力が働くために十分起りうる現象ではあるが、実験結果を手がかりとした議論は、本研究が最初のものである。このようにバナジウムブロンズでみられた電子間の多体効果が顕著な役割を果す伝導機構は、今後酸化物をはじめとするイオン性が強い物質の電気伝導現象を理解するための新しい概念を与えたものとして高く評価出来る。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。