

氏名(本籍)	えらたともき	知樹	(北海道)
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	博	甲	第 236 号
学位授与年月日	昭和59年	3月	24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	「NMR Relaxation Studies on the Quasi-One-Dimensional Conductors MxV_2O_5 」 (擬一次元導体 MxV_2O_5 の核磁気緩和)		
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	阿 部 聖 仁
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	福 谷 博 仁

論 文 の 要 旨

化学式 $MxTOn$ で示される酸化物でアルカリ金属原子 M が電子供与体として、遷移金属 T に電子を与えることにより高い電気伝導度をもつものを一般に遷移金属ブロンズと呼んでいる。しかし、電子の局在性が強い3dの遷移金属ブロンズの電気伝導機構については、まだ解明されていない。

本論文は、その中のバナジウムブロンズの典型として今まで数多くの研究が行なわれ最近一次元導体として注目されている $\beta-Na_{0.4}V_2O_5$ 、及びそれと同じ物性が期待されるが殆んど研究が行なわれていない α 、 $\gamma-LixV_2O_5$ の単結晶中の ^{23}Na 、 ^{51}V 、 Li 核の核スピン格子緩和時間とその異方性を77 Kより350 Kの温度範囲、9 MHzより20 MHzの周波数範囲にわたって測定したものである。この論文は核磁気緩和の実験結果より、これらの物質中での電子移動の特性時間を微視的な立場より決定して、これに基づいて巨視的な擬一次元伝導の機構と明らかにすることをめざしている。

$\beta-Na_{0.4}V_2O_5$ では強い電子-格子相互作用のために格子ひずみを介して3d電子間に引力が働いた結果、スピン-重項をもつ $V^{4+}-V^{4+}$ イオン対がパイポーラロンとして基底状態となることが、最近のNMR、X線散乱の研究により明らかにされている。

そこで、この物質中の Na 、 V^{5+} (結晶位置II)の原子核スピンの磁気緩和は、非磁性状態のパイポーラロンの熱的励起として生じる磁気スピンをもつ V^{4+} のシングルポーラロンが結晶中の V^{4+} と V^{5+} の混合原子価イオンの作る一次元鎖上を移動することにより支配されている。

この論文では、 ^{23}Na 核のスピン格子緩和時間 T_1 の大きさとその値の結晶軸に対する異方性の実験結果より、 $\beta\text{-Na}_{40}\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶格子中の電子のホッピング運動の相関時間が 1×10^{-11} 秒であることが決定された。

この値は、 ^{51}V の核のスピン格子緩和時間の測定結果とも矛盾なく説明出来るものであった。

この電子移動の特性時間を用いると、一次元鎖に垂直方向の電気伝導は、シングルポーラロンのホッピング伝導として電気伝導度の絶対値と温度変化が理解出来ることが示された。

又一方、一次元鎖方向の室温で $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ という $\beta\text{-Na}_{40}\text{V}_2\text{O}_5$ の高い電気伝導度は、シングルポーラロンの立場をとるかぎり理解出来ず、 $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ イオン対の作るバイポーラロンが、バイポーラロン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NMR緩和より決定された電子移動の特性時間を用いて矛盾なく理解出来ることを明らかにした。

そのほかに、結晶中のNa, Liイオンの運動についても新しい知見が得られた。 ^{23}Na , ^7Li 核のスピン格子緩和の大きさ ($1/T_1$) は約 200 Kで極大を示すが、これはイオンの運動がほぼNMR周波数に対応することを示しており、精密な温度変化、周波数変化の測定より、これらアルカリ金属イオンがバナジウムブロンズ結晶中のトンネル内を室温でかなり自由に運動していることを見出した。そして、イオンの運動をあらゆる物理量であるイオン運動の励起エネルギー、固有振動数を決定した。この値は、バナジウムブロンズが将来超イオン導体として利用出来る可能性を示したものである。

審 査 の 要 旨

著者は最近特徴ある物性を示す物質として興味をもたれている擬一次元導体 $\beta\text{-Na}_{40}\text{V}_2\text{O}_5$ 単結晶を用いて、 ^{23}Na , ^{51}V 核の核スピン格子緩和時間の異方性、温度変化を広い周波数にわたり測定した。その結果より、このバナジウムブロンズの V^{4+} と V^{5+} の間での価数揺動の特性時間を決定した。この微視的な立場より得た電子移動の時間を用いて、この物質の示す擬一次元的な高い電気伝導度を示す機構を明らかにした。

その結果、電子の局在性が強く、電子-格子相互作用が強い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バイポーラロンを実現し、この系の電子移動もバイポーラロン間の強いクーロン斥力のために集団的に起るという、理論的には可能性が推測されていたが、実験的に実証されたことがなかった現象を明らかにすることに成功した。

バナジウムブロンズでみられた多体効果が顕著な役割を果たした伝導機構は、今後酸化物をはじめイオン性が強い物質での伝導現象を理解するのに新しい手がかりを与える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認める。