【39】

| | |
|---|---|
| 氏　名（本　籍） | 斉藤好昭（神奈川県） |
| 学位の種類 | 理　学　博　士 |
| 学位記番号 | 博　甲　第　731　号 |
| 学位授与年月日 | 平成２年３月23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 |
| 学位論文題目 | **Charge Transfer Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Conductor $Cu_{2+x}V_4O_{11}$ System**<br>**（擬一次元導体 $Cu_{2+x}V_4O_{11}$ 系の電荷移動相転移）** |
| 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　楢　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

1964年に W. A. Little は一次元金属鎖がそのまわりに電気的偏極可能な原子や分子からなる側鎖を持つと、この側鎖の偏極を介して一次元金属内の電子間に引力が生じて超伝導が実現する可能性を指摘した。この超伝導機構では，格子振動を介して電子間に引力が働く BCS 超伝導よりも高い遷移温度をもつことが期待されるものであった。その後，この提案を実現するべくいくつかの試みが行われたが，適当なモデル物質は現在に到るまでに作製されていない。本論文は，この問題に Cu を含む新しいバナジュウムブロンズを開発して挑戦したものである。ここで取上げた $Cu_{2+x}V_4O_{11}$系では，Cu 金属イオンが$V_4O_{11}$の作るジグザグ鎖の隙間のトンネルの中に一次元鎖を作り整列し，$_x$の増加と共にその Cu イオン間距離が減少して金属的特徴を示した。

又，光学反射の実験より，一次元軸である b 軸方向のみでプラズマ吸収端が観測されて一次元金属であることを明らかにした。

この論文は，この新しく開発した特徴のある酸化物導体の電子状態を磁気共鳴という微視的な情報が得られる手段を用いて解明することを目的としたものである。

Little の提唱したモデルと比較するには，

(1)一次元 Cu 金属鎖の電子状態

(2)$V_4O_{11}$鎖での電子偏極の存在

の２つが重要なポイントになる。この研究により，(1)$Cu^{2+}-Cu^{1+}$イオンの作る一次元鎖の存在がこの物質の金属的特性を担っていること，(2)$V_4O_{11}$鎖中のV(2)S V(3)原子位置ではＶイオンが$V^{4+}$(３ｄ)の電子状態をとり，V(1)とV(4)位置は$V^{5+}$(３ｄ)$^0$となり３ｄ電子がいないことより電子偏極が

が実現していることが明らかにされた。

しかし，彼の提唱した高温超伝導は，この系では一次元性があまりにも強かった為に，一次元鎖が結晶の不完全性等のため寸断されるために生じる「Anderson 局在」と呼ばれる現象が起きた為に実現しなかった。

この物質の物性についての一つの特徴として，300K 近傍に結晶構造の変化を伴う転移がある。この転移は，Cu イオンが高温側では原子トンネル中を運動して液体状態にあるが，低温ではこの運動が凍りつく温度に対応して起きる。このとき，Cu イオン及びＶイオンの電子状態もそれに応じて変化し，温度の上昇に伴ない，Cu イオンは，$Cu^{2+}$か$Cu^{1+}$へと又Ｖイオンは($V^{4+}-V^{4+}$)の対から($V^{4+}-V^{5+}$)への変化する。つまりＶから電子がCu イオンへ移動する電荷移動型相転移という酸化物では例のない相転移を示すことが明らかになった。

## 審　査　の　要　旨

この$Cu_{2+x}V_4O_{11}$系について研究を始めた時には，結晶構造について$Cu_{182}V_4O_{11}$の報告が唯一例あるのみで，全く白紙に近い新物質系であった。Cu 濃度を増加させて$Cu_3V_4O_{11}$までの単結晶の作製に成功して，それ等を用いて精力的な磁気共鳴の実験をくり返した結果が本論文として結実したものである。

物性として興味深い新物質の設計，それを現実の物質の中からえらび出すセンスにみられる独創性と結晶作製と実験遂行の努力は高く買われるものである。

結果として興味深い点は，同一の物質中である温度を境にして$CU^{2+}$（$V^{4+}-V^{4+}$）→$Cu^{1+}$（$V^{4+}-V^{5+}$）で示されるＶの３ｄ電子がCuの３ｄ空孔を埋める電荷移動型転移の存在を発見したことである。

Little の提唱した一次元エキシトニック超伝導は実現しなかったが，これは次元性を考えれば当然の帰結であり，今後２次元的，３次元的特性をもつ系を選んで同様な研究を行なえば超伝導の実現の可能性も考えられることがわかった。

以上総合して，非常に興味深い学問的に価値の高い論文である。

よって，著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格があるものとみとめる。