



## 三角格子系 $\text{Li}_x\text{VS}_2$ の高温構造相転移

片山尚幸  
名古屋大学 工学研究科

キーワード：三量体，軌道，三角格子，幾何学的フラストレーション

### 1. 背景と研究目的

幾何学的フラストレート格子では、スピン・軌道・電荷等の自由度が複雑に絡み合い、新奇な自己組織化現象が現れる。このような舞台として、我々は  $\text{Li}_x\text{VS}_2$  系に着目している。 $\text{Li}_x\text{VS}_2$  系では Li 量を 0 から 1 まで制御することができ、Li 量に応じて多彩な電子相が現れる。例えば、 $\text{LiVS}_2$  ( $x=1.0$ ) では、314 K 以下の低温で V が三量体を形成することを、本研究に先立って行われた BL5S2 の回折実験により明らかにした (実験番号：201702049)。今回、我々は  $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$  が 375 K で巨大なエントロピー変化を伴う磁化率の減少を示す<sup>1)</sup>ことに着目し、相転移の詳細を構造解析から明らかにすることを目的として、BL5S2 での回折実験を行った。

### 2. 実験内容

$\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$  粉末試料は所属する研究室において作成した。粉末試料をリンデマンキャピラリ ( $\phi 0.1$ ) に封入し、BL5S2 における回折実験から、低温相・高温相の結晶構造を明らかにすることを目的とした。実験には 19keV (波長：0.6502 Å) の X 線を用いた。

### 3. 結果および考察

相転移温度 375 K の前後で急激なスペクトルの変化を確認した。高温相のデータは層状三角格子系の一般的な空間群である  $P\bar{3}m1$  で指数付けすることができ、V は二次元三角格子を形成している。低温相では空間群が  $C2/m$  に変化し、V サイトは 2 サイトに分裂することを Rietveld 解析から明らかにした。未知構造であるため、解析に時間を要したが、 $R_{wp} = 5.063$ ,  $R_p = 4.597$ ,  $R_F = 1.914$ ,  $S = 1.8561$  の精度で構造解析を行うことに成功

している。右図に示すように、V-V 間距離には大きな変化を生じ、擬一次元系とみなすことができる。一次元鎖内の最近接 V1-V2 間距離は一定で、高温相と比べると 6% 近い大きな原子間距離の収縮がみられることから、金属結合が発達していることを示している。巨大なエントロピー変化を念頭に、 $d_{zx}$ ,  $d_{yz}$  軌道によってアシストされた三中心二電子結合が結合の本質と予想される。このような三中心二電子結合の三量体化が確立している物質系は例がなく、本系が初めての物質例となる。

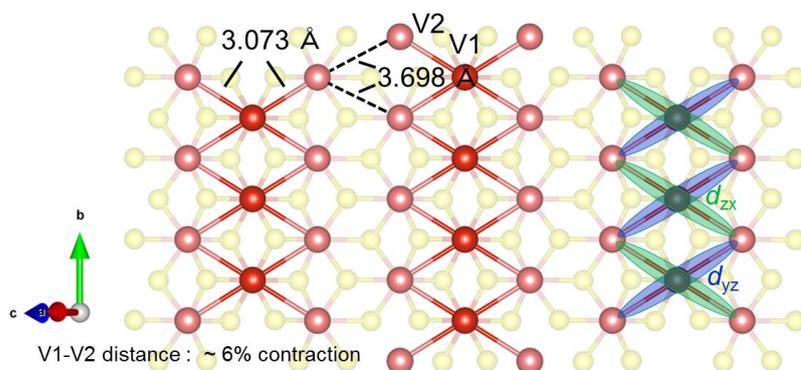


図 1.  $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$  の V の配置。 $d_{zx}$ ,  $d_{yz}$  軌道でアシストされた三中心二電子結合がつながって擬 1 次元鎖を形成している。

### 4. 参考文献

1. D.W. Murphy *et al.*, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3027.