



バナジウム系量体化合物の局所構造解析

片山尚幸

名古屋大学大学院工学研究科 応用物理学専攻

キーワード：量体化 短距離秩序

1. 背景と研究目的

軌道や格子に自由度を持つ遷移金属カルコゲナイドの中には、低温でスピン-重項状態をもつ遷移金属の”分子”を形成する物質が多数存在する。例えば、 LiVO_2 や LiVS_2 では低温で隣り合うバナジウム原子が3つ集まって”三量体分子”を形成することを、あいちシンクロトロン BL5S2 ビームラインを活用したこれまでの研究により明らかにしてきた。最近、我々のグループは LiVS_2 の高温常磁性相において、① 200 nm 以上の相関長を持つジグザグ鎖の短距離秩序が出現すること、② ジグザグ鎖の配向は3種類が存在すること、③ ジグザグ鎖のパターンは sec のオーダーで時間・空間的に揺らいで出現すること、の三点を突き止め、論文報告を行った[1]。今回の BL11S2 実験では、この LiVS_2 の低温三量体相における V ジグザグ鎖の温度発達をクライオスタットを用いて明らかにすることを目的とした。BL5S2 の粉末回折実験で得られたデータをリートベルト解析したところでは、低温相においてバナジウムは三量体を形成して固まっていると予想されているが、温度因子は大きな値を示しており、温度依存して急激に減衰する。原因は不明だが、この異常な温度因子の温度依存性に対応する振る舞いが V の K-edge EXAFS 実験において V-V 間距離の異常として観測されるのではないかと期待した。

2. 実験内容

BL11S2 ビームラインにおいて、2度の V K-edge EXSFS 実験を行った。2/8 にはクライオスタットを用いた低温実験を行い、3/3 にはヒーターを用いた高温実験を行った。 LiVS_2 は 314 K に相転移があり、低温では三量体が、高温ではジグザグ鎖が現れる。二度の実験で幅広い温度領域を測定することにより、三量体相からジグザグ相にわたる広い領域での局所構造観測が可能となり、構造の全貌を明らかにすることが可能となる。

3. 結果および考察

クライオスタットを用いた低温相実験においては、フーリエ変換して得られた擬動径分布関数において、V-V 間距離に相当するピークが三量体形成に伴って明確に2つに分裂する様子が観測された。面白いことに、この V-V 間距離に相当するピークの強度は低温相内部における温度上昇に伴って急激に減衰していき、相転移近傍では極めて弱くなることが判明した。一方で、V-S 間距離に相当するピークにはこの異常は現れておらず、BL5S2 の粉末回折実験における温度因子の異常と対応して、低温相における三量体に何らかの格子異常が生じている可能性を示唆している。今後は、非弾性散乱実験によるダイナミクスの観測などを通じて、動的な観点からこの低温相の異常にアプローチしたいと考えている。

4. 参考文献

1. N. Katayama et al., npj Quantum Materials 6, 16 (2021).