



量体化分子系の構造解析

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

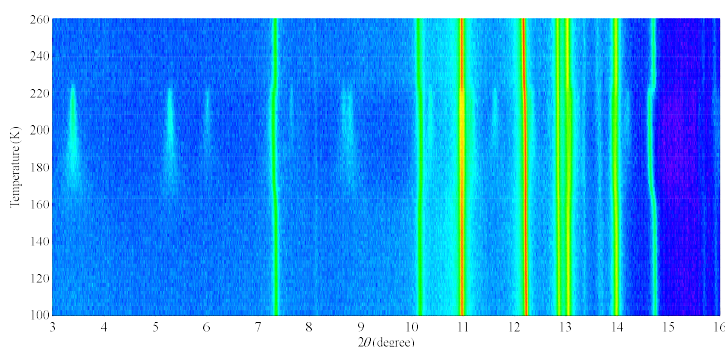
軌道や格子に自由度を持つ遷移金属カルコゲナイドの中には、低温でスピン-重項状態をもつ遷移金属の”分子”を形成する物質が多数存在する。例えば、 LiVO_2 や LiVS_2 では低温で隣り合うバナジウム原子が3つ集まって”三量体分子”を形成することを、あいちシンクロトロン BL5S2 ビームラインを活用したこれまでの研究により明らかにしてきた。今回、我々のグループでは $\text{Ag}_2/3\text{V}_2\text{O}_5$ に着目した。この物質は Ag の超イオン伝導体となっており、高温相で Ag はサイト間を飛び回ることができる。低温に下げると Ag は秩序化し、同時に V は 4+ と 5+ に電荷分離する。電荷分離のパターンと Ag の秩序状態は対応しており、Ag+を避けるように V5+が配置することで格子系のエネルギーを安定化する。さらに低温へと下げるととなりあう V4+間で二量体を形成し、非磁性化することが報告されている。この物質の面白い点は、急激に冷却することで、高温相の Ag が乱れた状態のまま格子を”凍らせる”ことができる点である。この凍った格子が昇温過程においてどのように解凍していくのか、また、時間に対してどのように応答するのか、などを明らかにするため、昇温に伴う連続回折実験を行った。

2. 実験内容

実験は BL5S2 ビームラインにおいて、20keV の波長を用いて実験を行った。通常、BL5S2 の実験は2ショット測定で行い、二枚のデータを結合してリートベルト解析に用いる 2θ -intensity の一次元データを作成している。2ショット測定は、同じ 2θ 領域を連続して測定するには適さないことから、カメラ位置を固定した状態で、1ショット測定を連続で行い、時間や温度に対する回折パターンの変化を連続的に調べた。

3. 結果および考察

試料の急冷は 100 K に維持した吹付に試料を急に差し込むことで行った。その後、温度が安定するまで待ち、100 K から 260 K までの間を 5 K/min で昇温しながら1ショット測定を連続して行った結果をカラープロットで示したものを右に示す。明確に、160 K から 220 K までの間で構造が変化しており、これは凍った Ag が温度によって融け、



さらに昇温することで高温相に変わったことを示している。この 160 K から 220 K の領域においては、 3.3° 付近のピーク強度が昇温によってじわじわと変化しており、原子散乱因子の大きい Ag が徐々に秩序化していることを示していると思われる。このように、本研究で用いた連続測定により、科学的に重要な知見が得られるとともに、温度依存性を正確に可視化してツールとしてワンショット連続測定が有効であることを示すことができた。今後は、この Ag のオーダーの過程について詳しく解析を行いたい。