

氏名	関根正樹
生年月日	
本籍	群馬県
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第232号
学位授与の日付	平成10年3月25日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	アルカリ金属のCDWの研究
論文審査委員	(主査) 鈴木 治彦 (副査) 河田 脩二, 石原 裕, 藤下 豪司, 樋渡 保秋

学位論文要旨

ABSTRACT

The fundamental question of whether the ground state of the alkali metals is a charge-density wave(CDW) or not has remained unsolved for over 30 years. We measured X-ray for a K metal single crystal down to 70mK. The satellite-like spots were observed at lower temperature below about 10K. To investigate if these satellite-like spots originate from the CDW state or not, the magnetic susceptibility and the specific heat were measured at low temperatures. The magnetic susceptibility starts to decrease at about 20K and below about 10K it decreases more rapidly with decreasing temperature. At 3K, the anomalous behaviors of the magnetic susceptibility, accompanied with the hysteresis, was observed. The present result is the first clear evidence of the phase transition of K metal. To compare with other light alkali metals which show the martensitic transitions we also measured the temperature dependence of magnetic susceptibilities of Li and Na metals.

[序論]

アルカリ金属の基底状態は、数多くの理論計算、及び、その検証実験がなされているにもかかわらず、未だにわかっていない。アルカリ金属の基底状態として、理論的な予測から、K金属において電荷密度波(CDW)が生ずる可能性、Li金属では超伝導に転移する可能性があげられている。しかし、実験ではいずれも検証できていない。

また、アルカリ金属の結晶構造は常温で体心立方構造(BCC)である。しかし、Li, Na金属はそれぞれおよそ78K, 36Kで構造変態を起こす。その構造変態はBCC構造から、母相のBCC内に9R構造と呼ばれる長周期構造が混入していく変態(マルテンサイト変態)であることが報告されている。

これまでにK金属のCDWを観測しようという試みがなされている。その結果、He温度付近で何らかの格子変態が起こっていることが確認されている。しかしながら、この格子変態がCDW相によるものか否かは結論がでていない。

アルカリ金属の低温相を研究することは、電子相関の効果なども含めた電子論を明らかにしていく上で重要な意味を持つと考えられる。本論文は上記のことを踏まえ、単純金属であるアルカリ金属の低温相を明らかにする目的で、主にK金属について結晶学的、磁氣的性質を研究し、さらにマルテンサイト変態を起こすLi,Na金属の磁氣的性質について研究した結果についての報告である。研究手段として、主にK金属のX線回折、帯磁率の測定を行った。

[実験]

試料として、Li,Na,K金属に着目し研究を行った。アルカリ金属は化学的に非常に活性であり、取り扱いが難しい。そこで真空中にできるグローブボックスを作成し、ボックス内を希ガスであるHeで置換し、単結晶の作成を行った。

まず、K金属においてCDWが発現している場合、X線回折測定で、衛星反射が観測されるはずである。このことを考慮し、高エネルギー物理学研究所フotonファクトリーにおいて、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いた超低温X線回折の測定を行った。測定は、窒素温度77K、冷凍機で到達した70mK、さらに70mKから4.2Kまで昇温しこの間数点において、X線トポグラフィーによるLaue写真の撮影を行った。その結果、 $[01\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}1]$ のLaueスポットで、70mKにおいて、77Kでは見られなかったLaueスポット自身の分離と衛星反射と考えられるスポットを観測した。また、 $[01\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}1]$ に見られるLaueスポット自身の分離は、70mKから4.2Kまで昇温しても観測された。

これらのことから、K金属は70mKでは何らかの格子変態を起こしており、その歪みは4.2Kまで昇温しても残っていると見える。しかしながら、衛星反射の強度が非常に弱いものであるため、詳細な解析を行うには至らなかった。

K金属のX線回折測定による格子変態が仮にCDW相の出現によるものであるとすると、Fermi面の状態密度に変化が現れると考えられる。このため、単結晶K金属について帯磁率の温度依存性の測定を行った。また、比較のためにマルテンサイト変態を起こすLi,Na金属についても測定を行った。

図1、2は、K金属の帯磁率の測定結果である。図1は、温度範囲1.9~300Kでの帯磁率の温度依存性を示している。室温からおおよそ20 K付近までは、ほぼ一定で、Pauli帯磁率を示していると考えられる。また、室温からおおよそ20 K付近までは、coolingとwarmingで違いは見られない。20K以下では、温度の減少とともに帯磁率が急激に減少している。さらに、図2のように、He温度付近から3K付近をピークとするヒステリシスを伴う異常が観測された。

一方、Li及びNa金属では、マルテンサイト変態の転移温度 M_t 付近から低温で

変態に伴う帯磁率の上昇が観測できた。測定結果をそれぞれ図3、図4に示す。また、逆転移に伴うヒステリシスも観測した。

[考察]

Li,Na金属における帯磁率の上昇の原因は、マルテンサイト相の9R構造では、バンド構造が変化し、状態密度が上昇するというLi金属の理論計算により説明できる。

また、同じマルテンサイト変態であるにも関わらず、Li金属とNa金属における帯磁率のヒステリシスの大きさが、かなり異なるのはいかなる理由によるのであろうか。これは、中性子散乱実験によるマルテンサイト変態の温度依存性から類推することができる。Li金属の場合、cooling時には、マルテンサイト変態によりBCC→BCC+9R+disordered polytypeへ構造変態する。これに対し、warmingの際には、BCC+9R+disordered polytype→BCC+FCC+9R+disordered polytype→BCC+FCC→BCCへと逆転移が起こっていく。coolingとwarmingでは変態の過程が異なり、warmingで9Rを含む中間状態が存在する。また、Na金属の場合には、cooling時には、BCC→BCC+9R+HCPへ構造変態する。これに対し、warming時、BCC+9R+HCP→BCC+HCP→BCCへと逆転移が起こる。両者の帯磁率を比較した場合、帯磁率の上昇を決定づける構造は9Rであると考えられる。9R以外の構造については、電子状態の変化が小さいと仮定した場合には、中間状態に9R構造を含むか否かで、ヒステリシスの大きさが決定される。それゆえ、Na金属ではヒステリシスが小さなものとなることが解釈することができる。

K金属においては、本研究で行った放射光を用いたX線回折の測定、及び、これまでに報告されている中性子散乱実験の結果より、低温領域で何らかの格子変態を起こしている。さらに、帯磁率測定の結果、20K以下における帯磁率の減少と、3K付近におけるヒステリシスを伴う異常を観測した。これらの異常の関連性、また、異常の原因についてはよく分かっていない。しかしながら、3K付近では、ヒステリシスを伴う帯磁率の異常であるため、この温度付近で何らかの相転移が起こっていることは明らかである。K金属については、様々な実験がなされているが、相転移をはっきりとした形で観測したのは、この研究が初めてである。以下の議論はこのことを踏まえた上で行う。

20K以下の帯磁率の減少については、Li,Na金属における帯磁率の温度依存性を考慮すると、K金属でマルテンサイト変態が起こっているとは考えにくく、電子系の相転移を捕えていると考えたほうが自然である。格子歪みを伴う電子系のorderとして考えられるのは、CDWである。CDW相が出現した場合には、Fermi面上にgapが開き、そのFermi面の一部が消失し、電子の状態密度が低下するはずである。このことは帯磁率の減少につながり、実験結果を良く説明できる。さらに、磁気的な秩序相として考えられるスピン密度波(Spin-density

wave;SDW)が起こっている可能性も否定できない。SDW,CDWは低次元系物質で起こる場合、その物質内で働く相互作用において、電子-格子相互作用が有効であるのか、電子-電子相互作用が有効であるのかによって決まるものであり、その発現機構は非常に類似している。それゆえ、CDW,SDWどちらが発現しようとも何ら不思議ではない。

3K付近のヒステリシスを伴う異常では、どのようなことが起こっているのだろうか。ひとつの可能性としてはマルテンサイト変態に伴うものである可能性が考えられる。これは、ヒステリシスがLi,Na金属と同様に、逆転移に伴うものであると考えればよい。ただし、1.9K以下で帯磁率がどのような温度変化を示すのか、現在測定中であるので、確かなことは言えない。もうひとつは、やはりCDWであり、整合-不整合転移、若しくは、multi-Qによる、20KのCDWとは別のCDW等を起こしている可能性がある。

以上、幾つか可能性を述べてきたが、どれも予想の域を出ていない。今後、さらに多くの研究によって明らかにされることを望む。

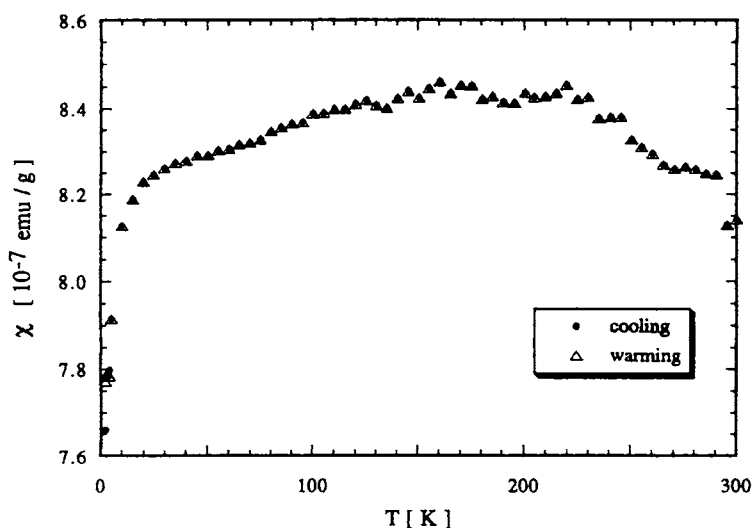


図1 K金属における帯磁率の温度依存性
外部磁場は5T、温度ステップは5K。
300Kからcooling,warmingの順に測定した。

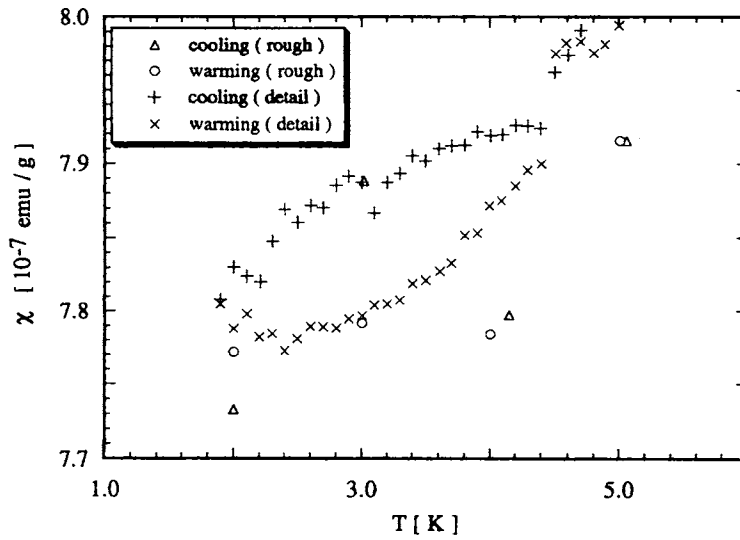


図2 K金属における帯磁率の温度依存性
外部磁場は5T、温度ステップは0.1K。
4.2Kからcooling,warmingの順に測定した。

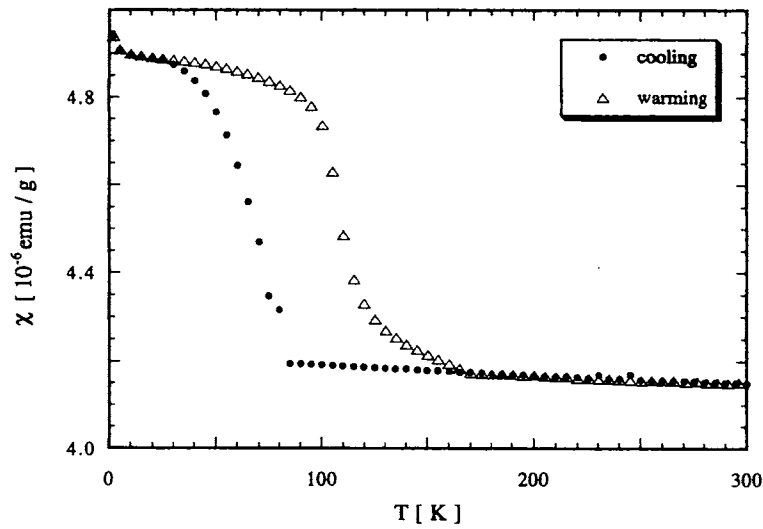


図3 Li金属における帯磁率の温度依存性
外部磁場は5T、温度ステップは5K。
300Kからcooling,warmingの順に測定した。

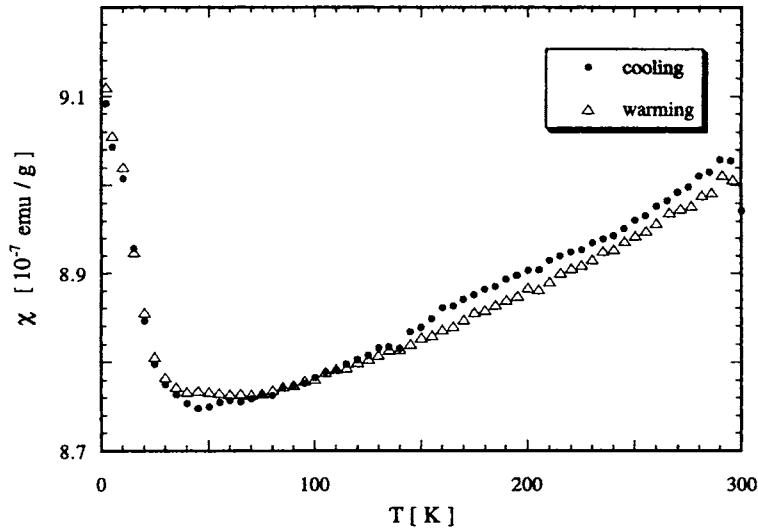


図4 Na金属における帯磁率の温度依存性
外部磁場は5T、温度ステップは5K。
300Kからcooling,warmingの順に測定した。

学位論文審査結果の要旨

1月28日に審査会を開催し、引き続き判定会議を開いて審議を行った。

本研究は自由電子模型が良く成り立つといわれているアルカリ金属の基底状態を明らかにする研究である。特にK (potassium) 金属の帯磁率の温度変化の精密測定では約3Kにヒステリシスを伴う異常を観測し、この温度で何らかの相転移が起こることを明らかにした。同じく比熱測定でも同様の温度範囲で異常を観測した。K金属では低温でCDW (電荷密度波) またはマルテンサイト変態が有るのではないかとこの研究はこれまで実験的、理論的に研究されてきた。しかしはっきりと相転移を確認したのはこの研究が初めてである。K金属の帯磁率が20K以下で急激に減少することを観測し、この帯磁率の温度変化における急激な減少はCDWが起こっているとすれば説明できることを示したが、現在の所ははっきりとCDWであるとは言い切れない。今後の研究が待たれる。同じアルカリ金属でマルテンサイト変態がX線測定や中性子散乱実験で観測されているLiやNa金属の帯磁率測定では、マルテンサイト変態に対応する変化を観測し、その結果が変態による電子構造の変化で説明できることを明らかにした。

本研究で用いたアルカリ金属は反応性が強く、高真空にした後、不活性ガスを満たしたグローブ・ボックス内で作業をし反応しない材質の試料支持管に試料を封入しなければならないなど、大変難しい実験である。そのためこれまでもアルカリ金属を扱った実験は数多くあるが信頼できる実験は少ないと言われていた。特に低温実験が難しい。本研究では単結晶をグローブ・ボックス内で作製し、注意深く丁寧な実験で信頼性の高い結果を得ている。

以上、本研究は十分に博士論文としての資格を有し、また関根正樹君の物理に対する理解も水準に達していると判断し、全審査委員一致して合格と判定した。