

Title	'-NaV_2O_5の電荷秩序(<特集>低次元量子スピン系(無機系・実験)の最近の展開1)
Author(s)	大濱, 哲夫
Citation	物性研究 (2000), 74(4): 391-406
Issue Date	2000-07-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/96836">http://hdl.handle.net/2433/96836</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ の電荷秩序

千葉大学理学部 大濱 哲夫\*

### 1 はじめに

最近、高温超伝導銅酸化物のストライプ秩序、マンガン酸化物、あるいは、 $\text{Yb}_4\text{As}_3$  のような  $f$  電子系の電荷秩序、また、低次元有機導体の電荷秩序等、電荷の自由度の絡んだ現象が注目を集めている。電荷秩序という現象は、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の Verwey 転移以来の古くから問題であるが [1]、最近の強相関電子系の理論の進展と実験技術の進歩を土台にして、理解が深まるものと期待される。

本稿で紹介するバナジウム酸化物  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  で見られる電荷秩序転移は、研究の初期にはスピン-Peierls 転移と思われたが、その後の注意深い実験の積み重ねにより、電荷秩序であることが明らかになった。現在は、電子間の長距離クーロン斥力による電荷秩序の典型物質として、ドーピング効果を含む精度の高い実験が行われている。幸い筆者は、この相転移が発見された当初からその研究に参加させて頂いたので、本稿では、自分が行ってきた NMR の実験を中心に、これまでの研究経過と今後興味ある点を紹介したい。

### 2 スピン-Peierls 転移?

$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  は、 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  という組成で表されるバナジウムブロンズと呼ばれる一連の化合物の一つである [2]。その結晶構造は、図 1 に示すように  $\text{V}_2\text{O}_5$  面からなる層状構造である [3-5]。 $\text{V}_2\text{O}_5$  面内は、 $\text{VO}_5$  ピラミッドを単位として、二本足の梯子格子がフラストレートしたカップリングでつながり、V サイトだけを取り出すと、いわゆるトレリス格子になっている。全ての Na と V サイトは、それぞれ結晶学的に等価で、V サイトは形式的には  $\text{V}^{4.5+}$  である。

その物性については 72 年にすでに報告があり [7]、その後も一次元伝導体として研究されたが [8]、この系の一番興味深い性質は見逃されていた。'95 年に、磯部と上田は、良質の試料を作成して帯磁率 (図 2) を測定し、34K に帯磁率の減少を伴う相転移を発見した [9]。当時報告されていた結晶構造 [10] は、 $\text{V}^{4+}(3d^1)$  と  $\text{V}^{5+}(3d^0)$  のイオ

\*E-mail: ohama@physics.s.chiba-u.ac.jp

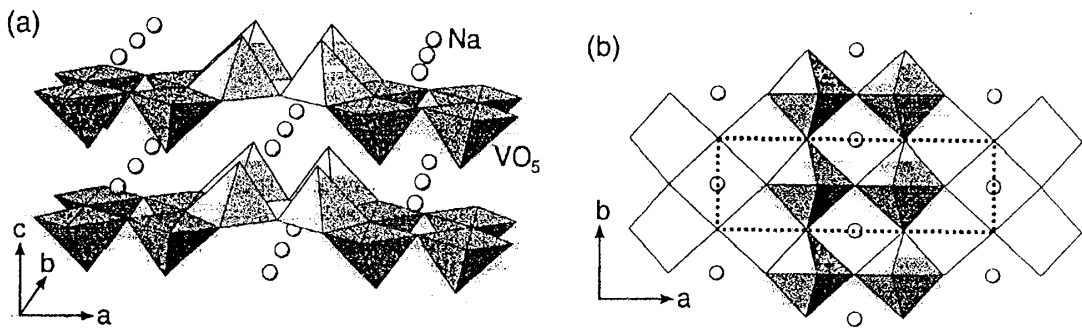


図1: 室温の結晶構造。文献6による。

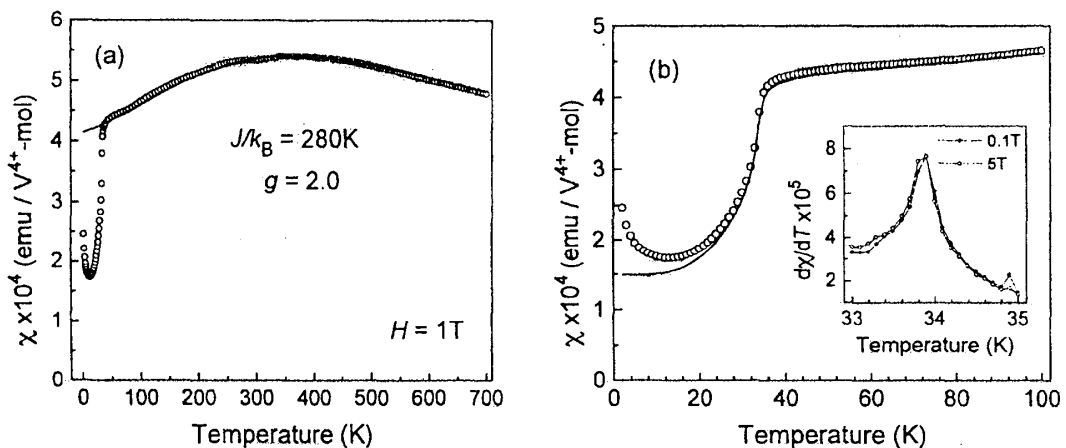


図2: 帯磁率の温度依存 [9]。

ンが一次元鎖を作っているというものであり、転移温度 ( $T_C$ ) より高温の帯磁率の温度依存が、一次元 Heisenberg モデルの数値計算と非常によく合っていたこともあって、この相転移はスピン-Peierls 転移であろうと考えられた。実際、X 線回折の測定から、この相転移が構造相転移を伴っており、低温で  $2 \times 2 \times 4$  の超格子構造をとることが示された [11]。また、CO 相\* では 100K 程度のスピンギャップがあることも、中性子散乱 [11]、Na サイトの NMR シフトと帯磁率の解析 [12] から確認され、理想的な一次元系に近いスピン-Peierls 転移であるように思われた。

一方で、未解決の問題も残っていた。まず、一次元鎖内の dimerization では  $2 \times 2 \times 4$  の超格子構造が、うまく説明できなかった。また、筆者は  $^{51}\text{V}$  NMR の実験を行ったが、粉末試料で、しかも、強い  $^{23}\text{Na}$  核の信号が邪魔になるという条件のためか、U 相で  $\text{V}^{5+}$  サイトの信号が見えず、悩みの種であった。

その後、大型の単結晶試料が作られるようになり [13,14]、電気抵抗率も測定され

\* 現在では電荷秩序転移があることがはっきりしているので、本稿では、高温相を U(uniform) 相、低温相を CO(charge-ordered) 相と呼ぶことにする。U 相を混合原子価 (mixed valence) 状態と呼ぶ人も多いが、本来の意味で混合原子価状態と呼ばれるべきものは CO 相の方である。

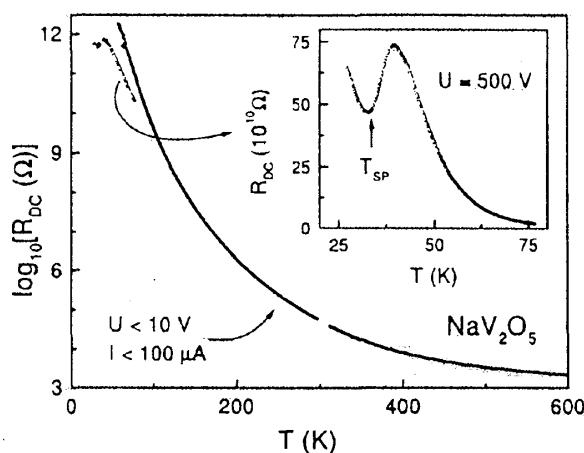


図 3: 電気抵抗率の温度依存性 [16]。

た [15,16]。図 3 に示すように、室温付近でも電気抵抗はかなり大きく、測定された温度領域では絶縁体である。

単結晶を用いた実験が行われるようになると、単純なスピン-Peierls 転移に疑問を投げかける結果が現れた。Köppen らは熱膨張を測定し、この相転移が非常に接近した二つの転移からなることを報告した [17]。比熱の測定からは、 $T_C$  でのエントロピー変化が、スピン-Peierls 転移としてはあまりに大きすぎることが指摘された [16]。中性子散乱によって CO 相の磁気励起の分散も測定され、一次元鎖に垂直な  $a$  軸方向に  $a/3$  の周期をもつことがわかった [18]。この分散の周期は、室温の結晶構造からは予想できないもので、この結晶構造に対する疑問も指摘された\*。

### 3 電荷秩序

e-Print archive に載った Köppen らの論文は、どうも複雑な相転移が起きているらしいということで注目を集めたが、筆者の目を引いたのは、Introduction に書かれていた、最近の X 線回折による室温の構造解析は、V が 1 サイトであることを示している、という一文であった。1 サイトしかなければ全ての V は +4.5 価となり、 $^{51}\text{V}$  NMR で  $\text{V}^{5+}$  サイトが見えないのとはつじつまが合うので、こちらの構造が正しいに違いない†と考える、これを確かめるため、単結晶試料を用いて NMR の測定を行うことにした。

図 4 は、単結晶試料での  $^{51}\text{V}$  NMR スペクトルの温度依存である [19]。 $^{51}\text{V}$  核は核

\*当時、吉浜氏は、相転移とともに電荷の再配列が起きているのではないかという意見を述べており、今から思えば、この指摘は「正解」にかなり近かったといえよう。筆者は、 $T_C$  より高温ですでに絶縁体であるので、そんなことはありえないだろうと考えていた。

†この測定を行った構造解析のグループと東大物性研グループの、当時の私信によると、元々報告されていた構造と新しい構造の区別は、X 線回折の測定上は非常に微妙で、新しい構造モデルにそれほど自信があるわけでもないとのことであった。

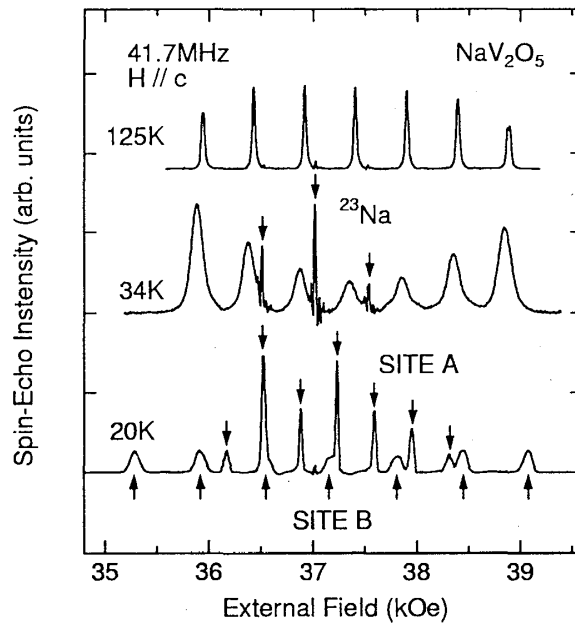


図 4:  $^{51}\text{V}$  NMR スペクトルの温度依存 [19]。

スピンの  $7/2$  なので、核四重極相互作用により共鳴線が分裂し、1 サイトにつき 7 本で 1 組の共鳴線が観測される。この結果をみると、U 相で V サイトが 1 種類しかないのはやはり本当らしい。また、転移に伴って共鳴線が 2 組に分裂するのもはっきり観測された。

この図 4 は、電荷秩序転移を示す実験として良く紹介されるが、このスペクトルの変化から電荷秩序が起きているのを示すのは、実はかなり厄介である。この機会に、その事情を述べておこう。この手の話はどうしてもくどくなるので\*、NMR の解析の詳細に興味のない方は読み飛ばしていただきたい。その厄介さの原因は、まず、

- 当時、U 相、CO 相とも、結晶構造の詳細が確定していなかった。

ことが大きい。これに加えて、NMR の一般的な性質

- 単結晶試料のスペクトルでは、結晶学的に等価なサイトが分裂して見える場合がある。したがって、構造相転移に伴って共鳴線が分裂したとしても、それは必ずしも結晶学的に非等価なサイトが現れたことを意味しない。
- 緩和時間が短すぎるなどの理由で信号が観測されないのはよくあることである。したがって、スペクトル上に 1 サイトしか観測されなかったとしても、他のサイトがないことを示したことはない。

がある。さらに  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  では  $d$  軌道の縮退が解けているため、

- 超微細結合定数の異方性が大きい。また、その結果として、核スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の異方性も大きい。

\*NMR のようなスペクトロスコピーのちゃんとした解析というのは、元々そういうものである。

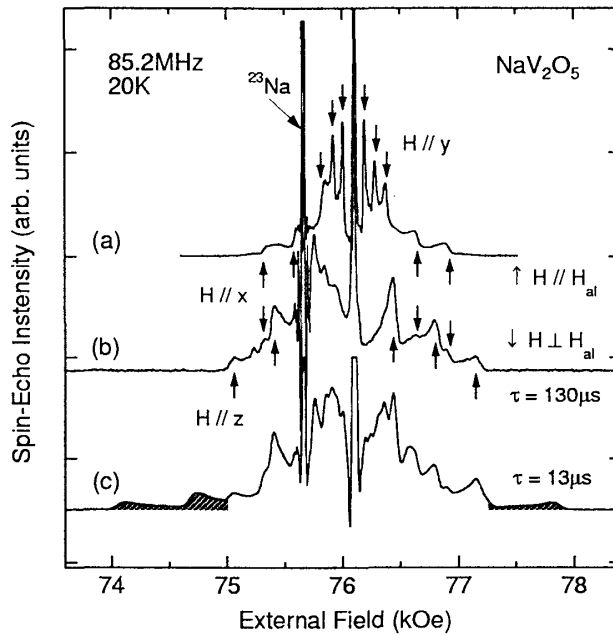


図 5: 中途半端に配向した粉末試料を用いた  $^{51}\text{V}$  NMR スペクトル [19]。矢印で示したのは、長い  $T_2$  をもつサイトの電場勾配テンソルの主軸に対応する共鳴磁場の位置。斜線で示した部分が、短い  $T_2$  をもつサイトからの信号。

- したがって、スペクトル上で分裂した V サイトの NMR シフトや  $T_1$  がかなり違っていても、簡単には  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  サイトの区別がつけられない。

という状況が予想された。また、

- $^{23}\text{Na}$  核の強い信号が  $^{51}\text{V}$  核のスペクトルに重なり、区別がつけにくい。

という悪条件も重なった。そんなわけで、電荷秩序が起きていることを示すには、U 相、CO 相それぞれについて、

- 結晶学的に非等価なサイトはいくつあるか。
- それらのサイトの電子状態はどうなっているか。
- 測定にかからない他の V サイトはないか。

といったことを、慎重に明らかにしなければならなかった\*。

このようなサイトアサインメントをきちんとするには、粉末試料のスペクトル測定で異なるサイトが明確に分離でき、四重極分裂と NMR シフトの異方性が測定できればよい。これがだめな場合は、単結晶試料で NMR スペクトルの角度依存を細かく測定して、電場勾配テンソルの主軸を探し出し、四重極分裂と NMR シフトの異方性を測定する、というのが一般的なやり方であろう。 $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の場合は、磁場中で中途半端に配向した粉末試料の測定が役に立った<sup>†</sup>。図 5 は、粉末試料を用いた CO 相のス

\*そういう意味で、 $\beta$ - $\text{AV}_2\text{O}_5$  系で電荷秩序が起きていると主張している最近の NMR の結果は、電荷秩序を示したことになっていないものがほとんどである。

<sup>†</sup>中途半端というところがミソで、完全に配向してしまうと、単結晶の場合と同じような情報が得られなくなってしまう。

ペクトルである [19]。このスペクトルから、比較的核スピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ ) が長く、0.40MHz の核四重極周波数 ( $\nu_Q$ ) を持った V サイトと、 $T_2$  のずっと短い 0.71MHz の  $\nu_Q$  をもったサイトの、2 つの V サイトがあることがわかった。さらに、これらのスペクトルと単結晶試料のスペクトルを比較することにより、この 2 つ以外の V サイトは観測されないことと、2 つのサイトの電場勾配テンソルの主軸が結晶軸とほぼ一致することがわかった。同様に、U 相についても粉末試料 [20] と単結晶試料のスペクトルを比較して、V サイトは 1 種類しか観測されないことと、そのサイトの電場勾配テンソルの主軸が結晶軸とほぼ一致することがわかった。

さて、観測された V サイトの数ははっきりしたが、次の問題はそれらの電子状態である。V のような磁性イオンの超微細結合定数と電場勾配の大きさや異方性は、その価数や軌道状態に関して重要な情報を与える [22]。遷移金属イオンでは、これらの量はオンサイトの 3d 電子の寄与が支配的であり、超微細結合テンソルは、一般に

$$A_{\alpha\beta} = \mu_B \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa + \left( \frac{4}{7} - \frac{2}{7} \langle l_{\alpha} l_{\beta} \rangle \right) + \Delta g_{\alpha\beta} \right\} \quad (1)$$

となる。ここで、第 1 項は s 軌道の接触相互作用、第 2 項は双極子相互作用、第 3 項はスピン-軌道超微細結合で g テンソルの 2 からのずれに比例するが、 $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  では小さい [8] ので無視できる。接触相互作用は等方的で、 $\text{V}^{4+}$  イオンの場合およそ  $-100 \text{ kOe}/\mu_B$  であることが、経験的に知られている。一方、双極子相互作用は、軌道状態に依存する異方性を与える。 $\text{V}^{4+}$  イオンでは、例えば  $d_{xy}$  軌道に対しては、z 軸周りに対称な異方性で、その大きさは  $A_{ax} \equiv 2(A_z - A_{\perp})/3 \sim -132 \text{ kOe}/\mu_B$  と評価される [20]。また、電場勾配との核四重極相互作用は、 $3d^1$  イオンでは

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{21} \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \langle r^{-3} \rangle (1 - R_Q) \left\{ 3(\mathbf{l} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{I}) - l(l+1)I(I+1) \right\} \quad (2)$$

と書け、四重極分裂の大きさは、例えば、 $d_{xy}$  軌道に対しては z 軸周りに対称な異方性で、最大主軸方向では、

$$\nu_Q = \frac{6}{7} \frac{e^2 Q}{I(2I-1)h} \langle r^{-3} \rangle (1 - R_Q) \quad (3)$$

		$\nu_a$	$\nu_b$	$\nu_c$
$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$	CO 相			
	A サイト	-0.30	-0.10	0.40
	B サイト	-0.40	-0.31	0.70
	U 相	-0.35	-0.25	0.55
$\text{CaV}_2\text{O}_5$		-0.63	-0.34	0.97

表 1:  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  [19] と  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  [21] の V サイトの四重極分裂 (MHz)。符号は、電場勾配テンソルの最大主軸と他の軸で符号が違ふことをわかりやすくするためにつけたもので、それ以上の意味はない。

		$A_a$	$A_b$	$A_c$	$A_{iso}$	$A_{ax}$
$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$	CO 相					
	A サイト	-5	-1	-34	-13	-21
	B サイト	-58	—	-184	$\sim -100$	$\sim -84$
	U 相 $T_C$	-30	-20	-103	-51	-52
$\text{CaV}_2\text{O}_5$		-56	-58	-237	-117	-120

表 2:  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  [19] と  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  [21] の V サイトの超微細結合定数 (kOe/ $\mu_B$ )。

となる。ここで、 $Q$  は核四重極モーメント、 $R_Q$  は anti-shielding 因子である。 $V^{4+}$  イオンでは、 $\nu_Q \sim 1.2$  MHz と評価される [20]。

これらの評価を用いて  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の電子状態を議論するため、四重極分裂と超微細結合定数の測定値 [19] を表 1, 表 2 にそれぞれ示した。また、 $V^{4+}$  イオンの典型的な例として、 $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  とほぼ同じ構造を持つ  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  の結果も示した [21]。ここで、CO 相の B サイトの  $A_b$  が測定できていないので、異方性は軸対称 ( $A_b \sim A_a$ ) であると仮定して  $A_{iso} \equiv (A_a + A_b + A_c)/3$  (これは接触相互作用の寄与と一致するはずである) と  $A_{ax}$  を求めた。このサイトの四重極分裂の異方性が軸対称に近いので、これは合理的な仮定である。 $\text{CaV}_2\text{O}_5$  の結果をみると、 $A_{iso}$ ,  $A_{ax}$  とともに、先に述べた  $d_{xy}$  軌道に対する評価と、よく一致している ( $z$  軸は結晶の  $c$  軸方向になる)。一方、 $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の  $A_{iso}$  の結果については、CO 相では B サイトは  $V^{4+}$  イオンの値に近く、A サイトではずっと小さい値になっている。また、U 相では CO 相の B サイトの値のおよそ半分になっている。この結果から、CO 相では A, B サイトはそれぞれ、 $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  サイト、U 相では  $V^{4.5+}$  サイトということが出来る。

最後に、NMR スペクトルの観測にかからない V サイトがある可能性について述べておく。そのようなサイトがあるとすると、観測にかからないのは  $T_1$  が短かすぎるためのはずである。まず、CO 相では、磁気励起に 100 K 程度のギャップがあるので、V サイトの  $T_1$  は指数関数的に長くなるはずで、ギャップより十分低温では見えないことは考えられない。そうすると、CO 相では、 $d$  電子の総数を考えると、 $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  サイトが 1:1 の割合で存在することになる。一方、U 相では観測された  $V^{4.5+}$  サイト以外に、より  $d$  電子の少ないサイトは観測されていないので、 $d$  電子の総数を考えると、+4 価に近くて  $T_1$  がもっと短いようなサイトもあるとは考えられない。

以上の議論から得られた結論は、U 相では 1 サイトで  $V^{4.5+}$ 、これが電荷秩序転移を起こし、CO 相では  $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  サイトに分裂する、ということである。これらが A サイトが、+4 価あるいは +5 価にどの程度近いのかという問題があるが、 $A_{iso}$  の大きさから大まかな見積もりができる。表 2 で、A, B サイトの  $A_{iso}$  の比は  $-13 : -100$  であるから、 $3d$  電子数にして  $3d^{0.1}$  と  $3d^{0.9}$  といったところであろう。

これらの結果をまとめて論文を書いていたところ、e-Print archive に新しい構造解



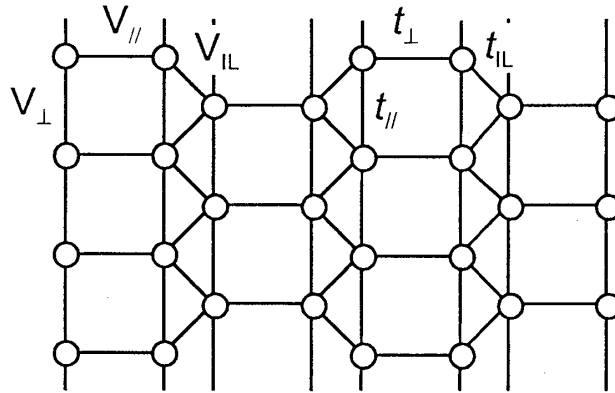


図6: V サイトだけを取り出したトレリス格子模型。

析の論文 [4] が出ているという話が耳に入ってきたので、あわてて書き上げて投稿した [23]。この頃、最初に挙げた3つの構造解析の論文 [3-5] が、ほぼ同時に投稿されている。とにかく、U相の構造に関してはX線回折とNMRの結果が一致し、結論が出たといってよいであろう。

結果として、U相は1/4-filledのトレリス格子になるが、なぜ1/4-filledであるのに絶縁体になるのかが、筆者にはよく分からなかった。答えは、Smolinskiら [4] と、Horsch と Mack [24] によって与えられ、図6のようにVサイトからなるトレリス格子をtight-binding近似で考えたとき、梯子の横木のホッピングパラメータ $t_{\perp}$ が、 $t_{\parallel}$ や $t_{IL}$ に比べて十分大きければ、電子は横木の両端の2つのVサイトの軌道からなる結合軌道に局在して、絶縁体になる、というわけである\*。Horsch と Mach は、普通のMott絶縁体と区別して、これをHeitler-London(HL)絶縁体と呼んだ。しかし、後で述べるように、この描像は $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ のU相にはあまり適切ではないように思われる。

#### 4 電荷秩序の機構と電荷ゆらぎ

これまで述べた $^{51}\text{V}$  NMRの結果を公表してまもなく、この電荷秩序はd電子間の長距離クーロン斥力によるものであることを提案する理論の論文が相次いで発表された [25-28]。図6の $V_{\parallel}$ 、 $V_{\perp}$ 、 $V_{IL}$ のように隣接するVサイトの電子間に働くクーロン斥力を考慮すると、どのサイト間のクーロン斥力が強いかによって、図7に示すようなジグザグパターンや一次元鎖パターンの電荷秩序が起きるといえるわけである。

ここで興味深いのは、妹尾と福山が指摘したように、この電荷秩序の機構は1/4-filledの低次元有機導体のCDWの機構と全く同じだということである [29]。ここでいうCDWは、Peierls転移によって格子ひずみを伴ってバンド絶縁体になったものとは異なり、スピン自由度が残ったもう少し広い意味のCDWである。

\*有機導体では、二量体化による絶縁化として良く知られた現象である。

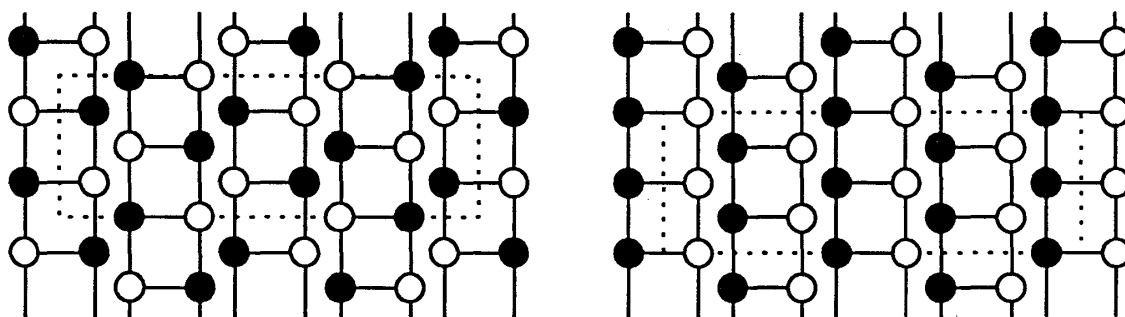


図7: 長距離クーロン斥力による電荷秩序の例。黒丸, 白丸はそれぞれ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$  サイトを示す。左: ジグザグパターン, 右: 一次元鎖パターン。

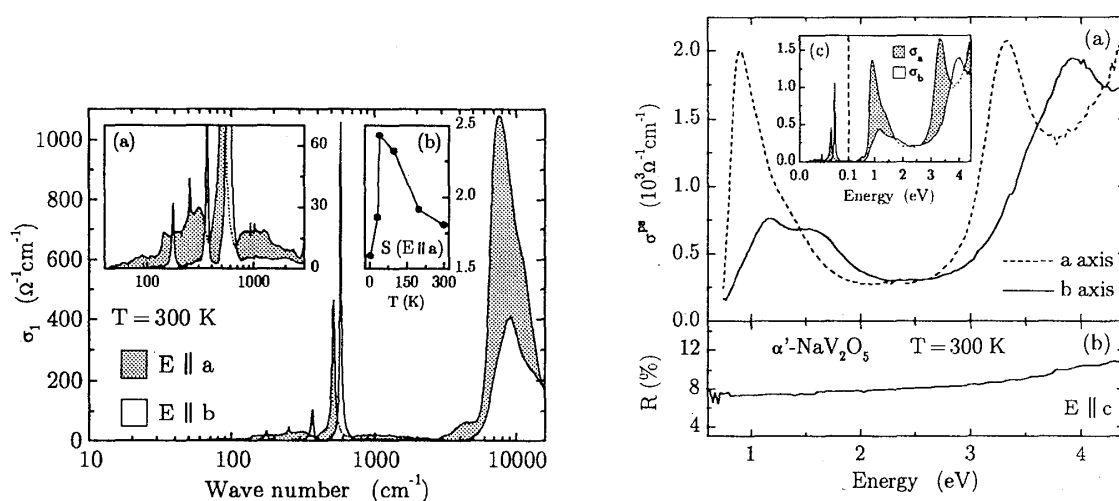


図8: 室温の光学伝導度。左図: 文献31, 右図: 文献32より。

$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の場合, スピンギャップは約 100 K で, 電荷ギャップ ( $\sim 200$  K) [30] よりも小さくなっており, 確かにスピン自由度が独立に残り, 小さなスピンギャップを作っている。また, この系の電荷秩序転移は絶縁体-絶縁体転移であって, Fermi 面にギャップを作って安定化する Peierls 転移とはずいぶん違ったものであるのは, この点からも明らかである。

このような長距離のクーロン斥力による電荷秩序の機構が,  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  に適切なものかどうか検討する上では, 光学伝導度の実験が重要であると思われる。図8は室温の光学伝導度 [31,32] である。西本と太田は, トレリス格子の  $t$ - $J$  模型で光学伝導度を計算し, 室温のスペクトルに見られる 1eV 付近のピークの構造と異方性を再現するには, サイト間のクーロン斥力による電荷ゆらぎが必要であることを指摘している [33]。適当と思われるクーロン斥力の大きさをとると, CO 相の V サイトの電荷の偏りの大きさも  $3d^{0.1}$  と  $3d^{0.9}$  程度と見積もられ, 前に述べた  $^{51}\text{V}$  NMR の結果と矛盾しない。また, 光学伝導度の温度依存 (図9) を見ると, このスペクトルの 1eV 付近の特徴は,  $T_C$  の下から室温まで変化していないことがわかる。これらの結果から得られる描像

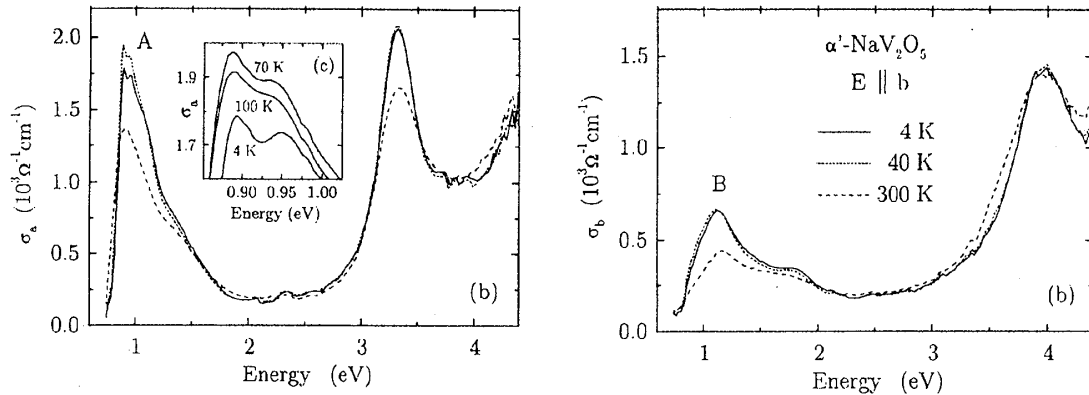


図 9: 光学伝導度の温度依存 [32]。左図:  $E \parallel a$ , 右図:  $E \parallel b$

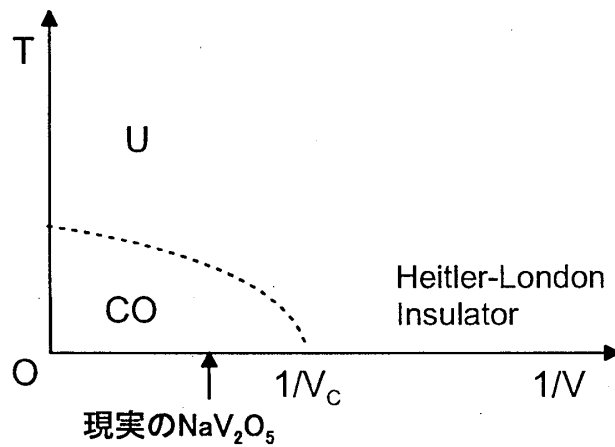


図 10:  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  で,  $\nu$  を仮想的に変化させたときに予想される相図。

は次のようなものである。CO 相ではジグザグ型の電荷秩序が起こっており,  $T_C$  で長距離秩序は失われる。U 相では温度を上げるとジグザグ型の電荷の相関は弱くなってゆくが, 室温でもクーロン斥力によって生ずる電荷ゆらぎが強く残っている\* [35]。

このようなクーロン斥力による電荷ゆらぎの強く残った状態は, 前に述べた HL 絶縁体と, 同じ性質のものなのだろうか, という疑問が湧く。図 10 は,  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  について, 電荷秩序を支配する長距離クーロン斥力  $\nu$  を仮想的に変化させたときの, 温度と  $\nu$  をパラメータにして描いた模式的な相図である。 $\nu$  が小さい領域では HL 絶縁体の描像が良いが, 現実の  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  では,  $\nu$  は量子臨界点  $\nu_C$  を超えていて, 基底状態は電荷秩序のある領域である。その U 相は, HL 絶縁体の領域と性質は同じだろうか, というわけである。例えば, 低エネルギーの磁気励起は, HL 絶縁体では 1 次元の Heisenberg 模型と等価となるが,  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  では, 電荷ゆらぎの効果によって様子が変わっている可能性がある。最近, 太田は U 相と HL 絶縁体はかなり違うはず

\*興味深いことに, 山本らは, 1 次元的な有機導体で光学伝導度を測定し, 電荷秩序転移温度より高温で,  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  と同様に, 電荷の偏りが生じていると報告している [34]。

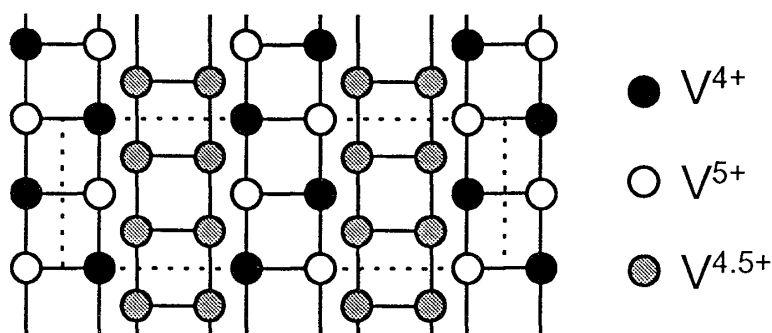


図 11: CO 相の  $V_2O_5$  面内の電荷配列 [40]。

だ、という主張をしている [38]。といったわけで、電荷ゆらぎの重要性という観点から U 相の性質を見直し<sup>\*</sup>、また、電荷ゆらぎの効果がどう現れるのか、理論的に明らかにする必要がある。

## 5 電荷秩序パターン

CO 相の詳細な構造は、ずっと未解決のままであったが、'99 年になって X 線回折の測定により、 $Fmm2$  という空間群の構造が報告された [39]。電荷秩序パターンについては、最終的には、図 11 に示すように、 $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  サイトに加えて、 $V^{4.5+}$  サイトがあるようなパターンであると結論された [40]。この構造は、V サイトが 3 種類<sup>†</sup>あるという点で、前に述べた  $^{51}V$  NMR の結果と相容れないものである<sup>‡</sup>。また、長距離のクーロン斥力による電荷秩序としても、考えにくいパターンである。

最近、筆者らはこの CO 相の構造の問題を解決するために、 $^{23}Na$  NMR の測定を行った [44]。NMR スペクトルの温度依存を図 12 に示す<sup>§</sup>。U 相では、Na サイトは結晶学的に 1 サイトで、それに対応して四重極分裂した 3 本で 1 組の共鳴線が観測される。CO 相では、この 3 本の共鳴線のうち、サテライトと呼ばれる両脇の 2 本が、それぞれ 8 本に分裂するのが観測された。図 12 は、 $a$  軸に磁場をかけた場合のスペクトルであるが、 $b$ ,  $c$  軸についても同様の測定を行い、これらの分裂した共鳴線は、それぞれ異なる四重極分裂の大きさをもつ結晶学的に非等価なサイトに対応することがわかった。また、それらのサイトの電場勾配テンソルの主軸は、ほぼ結晶軸と一致して

<sup>\*</sup> 角度分解光電子分光の測定も行われて、一次元 Mott 絶縁体として理解できると報告されているが [36, 37]、上に述べたような電荷ゆらぎが一電子励起スペクトルに与える影響を考慮して、検討し直されるべきであろう。

<sup>†</sup> 結晶学的には 6 つの非等価な V サイトがある。V サイトの NMR スペクトルは、オンサイトの 3d 電子の寄与に支配されているので、周りの環境の微妙な違いには鈍感であるため、これらの V サイトのうち、同じ価数をもつサイトを分離できなくても不思議ではない。

<sup>‡</sup> 前述の光学伝導度や、X 線異常散乱 [41]、中性子非弾性散乱 [42]、誘電率 [43] の測定等、ジグザグ型の電荷秩序を示唆する実験は多いが、この  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $V^{4.5+}$  からなる構造は半分の梯子はジグザグ型の電荷秩序になっており、これらの実験と矛盾するかどうかは、検討の余地がある。

<sup>§</sup>  $^{23}Na$  NMR の測定がすでに報告されており、同様のスペクトルを得たらしいことが記されている [45]。

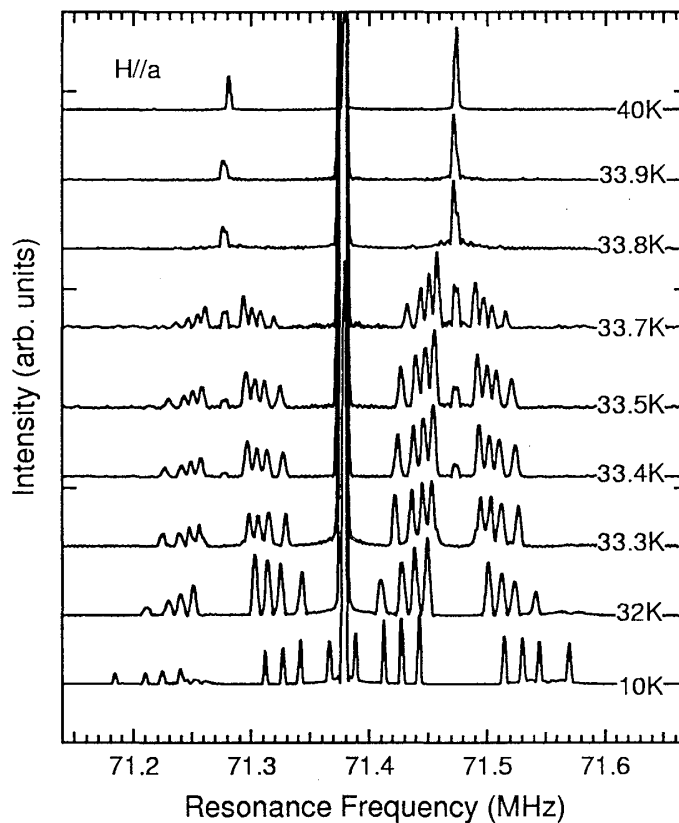


図 12:  $a$  軸方向に磁場をかけた場合の  $^{23}\text{Na}$  NMR スペクトル [44]。

いる。

X線回折の測定から提案された  $Fmm2$  という空間群の構造では、Na サイトは6種類になるはずで、観測された8つという Na サイトの数は、明らかにこれに矛盾している\*。通常の X線回折の測定では、ほぼ原子変位だけを観測し、V サイトの電荷の偏りは直接は測定にかからないので、この矛盾は、電荷の偏りまで含めた構造の対称性は、 $Fmm2$  より低対称のものであることを示している。

X線回折で観測される CO 相の超格子反射は非常に弱く、U 相からの原子変位は非常に小さい。また、U 相の構造 ( $Pmmn$ ) は対称性が高いので、電荷秩序転移に伴って新しい対称性が生ずるとは考えられない。すると、CO 相の構造は、 $Pmmn$  の部分群に属することになるが、実は  $2 \times 2 \times 4$  の単位胞をもつ  $Pmmn$  の部分群は、全て  $Fmm2$  の部分群に含まれる。したがって、この中から正しい空間群を探せば良いわけである。

次の条件

- Na サイトは8 サイト。
- V サイトは  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  が1対1。
- $b$  軸方向に  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  が交互に並ぶ (X線異常散乱の結果 [46] から)。

\*  $Fmm2$  の構造では、磁場をかけたことによる等価なサイトの共鳴線の分裂は起こらない。

- 梯子の横木の両端の2つのVサイトは、両方同時には $V^{4+}$ にはならない( $\sim 2t_{\perp} + V_{\perp}$  程度エネルギーが高くなる)。

を満たすような構造を  $Fmm2$  の部分群から探すと、ジグザグ型の電荷配列以外にこれらの条件を満たすものはないことが分かった。ただ、ジグザグ型の梯子格子をどう  $V_2O_5$  面内に並べるか、また、 $c$  軸方向にどう積み重ねるかという自由度は残る。

この結論からは、X線回折には電荷の偏りは反映されない、ということになるが、常識的には、Vサイトの電荷が変化すれば、周りのOイオンもそれに応じて動き、それは当然X線回折で観測されるはずと予想される。やはり、NMRとX線回折で矛盾しない構造を見つけ、その点に関してもはっきりさせる必要がある。

CO相の構造の問題は、あと一步で解決というところまでたどり着いた。結晶構造は、電荷ゆらぎや磁気励起の問題を考える土台になるものであるから、早急に解決するよう努力する必要がある。

## 6 おわりに

これまでの研究を振り返ってみると、大型の単結晶が作られたおかげで精度の高い実験が行われてきたが、結晶構造解析が難しく、この問題に泣かされて、なかなか理解が進まなかった面がある。しかし、その問題も解決に近いと思われるので、今後の進展が期待できる。特に、U相の電荷ゆらぎの効果が磁気励起などにどう現れているか、は面白い問題であると思う。また、本稿では触れなかったが、 $\alpha'$ - $NaV_2O_5$ は、Naを欠損させることによりドーピングが可能で、欠損系に対する実験も行われている。電荷秩序転移は、Na欠損により強く抑制されるので [15]、その機構やU相の電荷ゆらぎがどう変化するかも興味深い。

$\alpha'$ - $NaV_2O_5$ で見られる電荷秩序は、混合原子価化合物の秩序-無秩序転移であるという点では、マグネタイトのVerwey転移とよく似ている。長距離のクーロン斥力による電荷秩序の機構は、Wigner結晶化ともいえるものであるが、これは、かつてはVerwey転移を説明するために提案されていたものである。その一方で、1/4-filledのバンドを持つ系での、長距離クーロン斥力による電荷秩序という点は、低次元有機導体のCDWと共通点が多い。また、最近では、これまでJahn-Teller効果で説明されてきたマンガン酸化物の電荷秩序を、長距離クーロン斥力によって説明しようとする試みも発表されている [47]。これらの現象は、強相関電子系の議論の主役であるオンサイトのクーロン斥力  $U$  に取り入れられない電子間クーロン斥力の長距離性が、実はいろいろなところに顔を出していた、ということのように思える。

最後に、筆者の無知、誤解などによる誤りにお気づきの方は、ご教示いただければ幸いです。

## 謝辞

ここで紹介した筆者自身の研究成果は、多くの方々との共同研究によるものです。まず、研究のスタートから試料を提供して下さっている上田寛、磯部正彦(東大物性研)の両氏に感謝します。NMRの実験は、後藤敦、清水禎(金材技研)、安岡弘志(東大物性研)の各氏との共同研究です。澤博、仁宮恵美(千葉大院自然)の両氏には、X線回折の結果について詳しく教えていただきました。太田幸則(千葉大理)氏には、日頃有益な議論をしていただき、また、この原稿にも貴重なコメントをいただきました。また、山内徹(東大物性研)、伊藤豊(超電導工研)、中尾裕則(物質構造研)、吉浜知之(東大物性研)の各氏には貴重な議論をしていただきました。これらの方々との議論を通して、物理的な理解を深めることができました。この場をお借りして感謝します。

## 文献

- [1] N.F. Mott: *Metal-Insulator Transitions* (Taylor & Francis, London, 1990) 2nd ed., P. Fazekas: *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* (World Scientific, Singapore, 1999) などを見よ。
- [2] レビューとして, J. Galy: *J. Solid State Chem.* **100** (1992) 229.
- [3] H.G. von Schnering, Y. Grin, M. Kaupp, M. Sommer, R.K. Kremer, O. Jepsen, T. Chatterji and M. Weiden: *Z. Kristallogr.* **213** (1998) 246.
- [4] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden and C. Geibel: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5164.
- [5] A. Meetsma, J.L. de Boer, A. Damascelli, J. Jegoudez, A. Revcolevschi and T.T.M. Palstra: *Acta Cryst. C* **54** (1998) 1558.
- [6] I. Loa, K. Syassen, R.K. Kremer, U. Schwarz, and M. Hanfland: *Phys. Rev. B* **60** (1999) R6945.
- [7] A. Carpy, A. Casalot, M. Pouchard, J. Galy and P. Hagenmuller: *J. Solid State Chem.* **5** (1972) 229.
- [8] K. Ogawa, M. Onoda and H. Nagawasa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 2129.
- [9] M. Isobe and Y. Ueda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 1178.
- [10] P.A. Carpy and J. Galy: *Acta Cryst. B* **31** (1975) 1481.
- [11] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda and H. Sawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 326.
- [12] T. Ohama, M. Isobe, H. Yasuoka and Y. Ueda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 545.
- [13] M. Isobe, C. Kagami, and Y. Ueda: *J. Crystal Growth* **181** (1997) 314.
- [14] M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geibel, F. Steglich, M. Fischer, P. Lemmens and G. Güntherodt: *Z. Phys. B* **103** (1997) 1.

- [15] M. Isobe and Y. Ueda: *J. Alloys Compounds* **262-263** (1997) 180.
- [16] J. Hemberger, M. Lohmann, M. Nicklas, A. Loidl, M. Klemm, G. Obermeier and S. Horn: *Europhys. Lett.* **42** (1998) 661.
- [17] M. Köppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel and F. Steglich: *Phys. Rev. B* **57** (1998) 8466, cont-mat/9710183.
- [18] T. Yoshihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, Y. Fujii, M. Isobe, C. Kagami, and Y. Ueda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 744.
- [19] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe and Y. Ueda: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 3299.
- [20] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe and Y. Ueda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3008.
- [21] T. Ohama, M. Isobe and Y. Ueda: to be published in *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) No.5.
- [22] A. Abragam and B. Bleaney: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford University Press, London, 1970).
- [23] T. Ohama *et al.*: ISSP Technical Report No. 3352, Feb. 1998.
- [24] P. Horsch and F. Mack: *Eur. Phys. J. B* **5** (1998) 367.
- [25] H. Seo and H. Fukuyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2602.
- [26] S. Nishimoto and Y. Ohta: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2996.
- [27] P. Thalmeier and P. Fulde: *Europhys. Lett.* **44** (1998) 242.
- [28] Mostovoy and Khomskii: *Solid State Commun.* **113** (2000) 159.
- [29] レビューとして, H. Seo and H. Fukuyama: *Mater. Sci. Eng. B* **63** (1999) 1.
- [30] A. Damascelli, C. Presura, D. van der Marel, J. Jegoudez and A. Revcolevschi: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 2535.
- [31] A. Damascelli, D. van der Marel, M. Grüninger, C. Presura and T.T.M. Palstra: *Phys. Rev. Lett* **81** (1998) 918.
- [32] C. Presura *et al.*: preprint (cont-mat/9911451).
- [33] S. Nishimoto and Y. Ohta: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3679.
- [34] T. Yamamoto, H. Tajima, J. Yamaura, S. Aonuma and R. Kato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1384.
- [35] S. Nishimoto and Y. Ohta: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 4010.
- [36] K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe and Y. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3121.
- [37] K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe, Y. Ueda, T. Tohyama and S. Maekawa: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 803.
- [38] Y. Ohta: to be published.



- [39] J. Lüdecke, A. Jobst, S. van Smaalen, E. Moré, C. Geibel and H. Krane: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3633.
- [40] S. van Smaalen and J. Lüdecke: Europhys. Lett. **49** (2000) 250.
- [41] H. Nakao *et al.*: preprint (cond-mat/0003129).
- [42] T. Yoshizawa *et al.*: preprint.
- [43] A.I. Smirnov, M.N. Popova, A.B. Sushkov, S.A. Golubchik, D.I. Khomskii, M.V. Mostovoy, A.N. Vasil'ev, M. Isobe and Y. Ueda: Phys. Rev. B **59** (1999) 14546.
- [44] T. Ohama *et al.*: preprint (cond-mat/0003141).
- [45] Y. Fagot-Revurat *et al.*: preprint (cond-mat/9907326).
- [46] H. Nakao, K. Ohwada, N. Takesue, Y. Fujii, M. Isobe and Y. Ueda: J. Phys. Chem. Solids **60** (1999) 1101.
- [47] T. Mutou and H. Kontani: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3685.