

奇数選択的電荷秩序と悪魔の階段 擬一次元伝導性酸化物 β -バナジウムブロンズの電荷自由度上に 咲いた新奇な悪魔の花

山内 徹

東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

植田 浩明

京都大学理学研究科 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

大和田 謙二

量子科学技術研究開発機構 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

中尾 裕則

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

上田 寛

豊田理化学研究所 〒480-1192 愛知県長久手市横道41-1

要旨

擬一次元酸化物伝導体である β -バナジウムブロンズと呼ばれる物質群は、常圧下低温で擬一次元伝導方向 (b -軸) への電荷変調波として記述できる電荷秩序絶縁体へ相転移することが、その最大の電子物性的特徴と言える。このうち、 A イオンが 2 価の物質で、格子定数 b を基準として奇数倍波長選択的な電荷変調波が、わずか 1 GPa 程度の圧力下で、次々に現れる「悪魔の階段」を我々は発見した。更に我々は、(1)この物質の電子的 sub-system 間での電荷再分配、(2)局在化した電子の実空間での対称性と結晶学的対称性との結合、以上 2 点を仮定することで、この奇妙な現象を説明することに成功した。この全く新しい機構は、この物質群の多様な電荷秩序現象を包括的に説明するだけにとどまらず、奇数ではなく素数選択的な現象の存在をも示唆する、大変興味深いものである。

1. はじめに

科学研究に限らず、思いがけない発見は実に楽しい。本稿で紹介する「奇数選択的」現象はその典型であった。勿論、この奇妙な選択則を与える物理を解説することがこの稿の主目的であるが、本論文¹⁾では触れなかった「意外な発見の楽しさ」を含めて表現できればと考えている。

1.1 β -バナジウムブロンズに於ける文脈

主題となる物質群 β -バナジウムブロンズ (β - $A_xV_2O_5$, $A = \text{Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb and more}$, $x = 0.2 \sim 0.4$) は、比較的長い歴史がある。その結晶構造は 1950 年代に同定され²⁾ *1 として、その電子物性は high- T_c 銅酸化物以前の 1970 年代から比較的熱心に研究されて来た。現在では、その成果に教科書の一章が捧げられている³⁾。その教科書によると、当時の文脈は以下のようなものであったらしい。

当時、多くの人々がフォノン以外の pairing 機構を持つ超伝導物質を求めて、様々な物質開発を行っていた。勿

*1 物質名は、その発見者の名を冠して、Wadsley-type ブロンズなどと言われることもある。

論、闇雲に探していた訳ではなく、Flörich や Little が提案した非整合 CDW や励起子が介在する超伝導機構^{4,5)} を念頭に置いた探索が広く行われていたようである。これらの機構では、物質の一次元伝導性が key role を演じる為、結晶構造的に一次元性が期待できる β -バナジウムブロンズが、超伝導物質探索の target scope 内に収まったという訳である。筆者 (T.Y.) が個人的に驚いていることは、当時の人々が早くも出所不明のランダムネスがこの物質の電子物性に与える深刻な影響を指摘していることである³⁾。慧眼と言っていい。低次元伝導性物質である β -バナジウムブロンズでは、このランダムネスが常に曲者で、僅かなランダムネスの下でも電荷秩序転移などのこの系の特徴的な転移すら観測できなくなる⁶⁾、これは、固体化学的に純良なだけでなく、結晶学的に意味のある組成比 (化学量論比) にできうる限り高精度組成制御した単結晶試料を作成して、初めて分かることである⁷⁾。要するに、ランダムネスフリーな試料を作成すると、系の持つ本質的な電子物性が初めて顔を出すのである。この物質の電子物性への理解を大きく前進させる事実までとり着いたのが、物質の発見から実に 45 年が経過した後だったということは、

誠に示唆深いように思われる。

1.2 圧力誘起超伝導相と電荷秩序相

化学量論組成の β -バナジウムブロンズは、 β - $A_{0.33}V_2O_5$ と表現できる。この擬一次元系バナジウム酸化物伝導体の本質的な電子物性とは、化学量論組成の結晶でのみ観測可能な金属絶縁体転移と、その低温側の基底状態である電荷秩序絶縁体相のことである。この電荷秩序絶縁体相がこの稿を貫く主題であるが、今は少し置く。さて、 $A=Na$ の場合、常圧で130 K 前後だったその転移温度を、7 GPa 程度の静水圧力を印加すると、約20 K 程度まで抑えることができる。そして、この金属絶縁体転移よりもさらに低温側の8 K 付近で、電気抵抗率の温度依存性 (ρ - T 曲線) は超伝導転移に伴って大きく drop する^{8,9)}。更に圧力を印加した8 GPa 付近では、金属絶縁体転移が完全に消失し、 ρ - T 曲線は超伝導転移のみを示すようになる。そして、この圧力温度領域でのみ、交流帯磁率 (正確には相互インダクタンス) 測定で、bulk 超伝導相に相当する信号が捕捉される^{8,10)}。以上のように圧力温度 (P - T) 相図上で、超伝導相が電荷秩序絶縁体相に少し食い込むように隣り合うことは A イオンが1 価の場合 ($A=Li, Na, Ag$) の共通の特徴である^{9) *2}。

β -バナジウムブロンズは、これらの圧力誘起超伝導相によって世に知られるようになったように思われるが、よくよく考えてみると、超伝導相の発見はこの物質での物性探索の初志と云うべきものである。この超伝導が Flörich や Little が提案した機構によるものかどうかは兎も角^{*3}、超伝導の発現自体は過去に予想されていた訳で、この発見が非常な意外性を持っていたかと問われれば、答えは否である。

ここで話を電荷秩序相に戻したい。 β -バナジウムブロンズで化学量論組成の結晶が育成可能なものは $A=Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb$, である^{*4}。この物質群で $A=Pb$ を除く全ての物質では、降温とともに電荷秩序に伴う金属絶縁体転移を示し、その転移温度は A イオンに依存し $T_{CO}=90\sim 175$ K の範囲である。これらの電荷秩序相の常圧下での構造は、面白いことに A イオンの1 価2 価の区別なく、擬一次元伝導方向の単位格子ベクトル \mathbf{b} を単位とし

て、3 倍波長をもつ電荷変調波 ($3\mathbf{b}$) として記述できる。 A イオンが1 価の物質群の場合、恐らくこの電荷秩序相が圧力誘起超伝導相と隣り合う。超伝導相に至る $A=Na$ の場合、電荷秩序相は圧力印加とともに転移温度が低くなること以外に、常圧での $3\mathbf{b}$ 秩序構造を示す超格子ピーク強度が徐々に弱くなってゆき、4 GPa 付近でついに背景信号に埋没してしまう¹¹⁾。

一方、 $A=Sr$ を筆頭に2 価の物質群の場合、圧力下の電荷秩序相の様相が、1 価物質の場合とはかなり異なっている。僅か0.3 GPa の圧力印加で、電荷秩序 (変調波) 構造が $3\mathbf{b}$ から $5\mathbf{b}$ に変化するのである¹²⁾。具体的なイメージとしては、この稿の Fig. 4, 5, 6 を参照されたい。後に述べるが、この圧力に対する電荷変調波波長の奇妙な応答こそ、以下で紹介する「奇数選択的電荷秩序相による悪魔の階段」の一端を捕らえていたのである¹⁾。

1.3 セレンディピティ

我々は当初、2 価物質群 ($A=Ca, Sr$) の電荷秩序相の圧力応答に関しては、ほとんど注意を払っていなかった。超伝導相とも隣接しないし、上記の $A=Na$ での観測事実もあったので、「おそらく Na と変わらないだろう」とタカをくくっていたのが正直なところである。にもかかわらず、圧力誘起 $3\mathbf{b}\rightarrow 5\mathbf{b}$ 転移を発見できたのは、筆者のうち H.U. が当時開発しつつあった、Quantum Design 社製磁化測定装置 MPMS に搭載可能で、尚且つ、バナジウム酸化物などの場合で30 mg 程度の試料スペースをもった、高精度磁化測定用圧力セルの試験運用の為に試料に β - $Sr_{0.33}V_2O_5$ を選んだからであった。 $A=Sr$ を選んだ理由は、他の物質に比べて圧力応答 ($|dT_{CO}/dP|$) が最も大きいことが判っていたこと、磁化の大きさが目標とする測定感度に対してちょうど良い大きさだったこと、そして、as-grown 結晶が化学量論組成に近く、安定した試料供給が可能だったからである。ここで強調しておきたいことは、上の3 つの理由に電荷秩序相中の圧力誘起相転移を探索する意図は全く含まれていないことである。以上が、この稿で物語る予定の物理の端緒であると言ってよく、我々が意外性を感じる所以の一つでもある。

2. 実験：放射光利用

ここで観測された $A=Ca, Sr$ の帯磁率の温度依存性 (χ - T 曲線) の、2 GPa 程度までの圧力変化を図示したいが、紙数の関係で割愛する。ご興味のある向きは、参考文献¹⁾ の Fig. 3 を参照されたい。圧力下物性探索を長い間してきたつもりではあるが、「酸化物の χ - T 曲線が1 GPa 程度でこれほど大きな応答をするのは、未だに見たことがない」とここでは述べておこう。さて、このような大きな応答には結晶学的に何か変化が伴うはずと考えて、最初は東京大学物性研究所物質設計評価施設の共通 X 線実験室で、山浦淳一氏 (現東京工大) にお願ひして in-house の

*2 勿論、この超伝導相は化学量論組成の結晶でのみ観測される。人為的に組成をずらした試料では、圧力下で金属化のみ観測され、その低温での抵抗率の絶対値は超伝導試料とほとんど変わらない。

*3 この超伝導相の発現機構は恐らく BCS 的である¹⁰⁾。1970年代の研究では重要視されてこなかった組成の化学量論比への精密制御と、10 GPa 級の高品位静水圧発生技術を用いて、化学置換などでは不可避的に導入されてしまうランダムネスを排除した状態 (super clean) のまま金属化して、はじめて超伝導相が発現したと考えられる。

*4 高压合成及び水熱合成条件下では結晶育成を試していない。 $A=K, Cd$ などでも化学量論組成結晶育成が可能かもしれない。

X線光源とDAC (Diamond Anvil Cell) を用いた圧力下の結晶構造探索を行った。その結果 **5b** 相の発見に至るのであるが¹²⁾、圧力下電気磁気測定で観測されていた全ての異常に対応する結晶学的な変化を捉えきれなかった*5。これがまず第1点。そして、**3b**→**5b**などの相境界があると、当然「悪魔の階段」を意識してその近傍を、細かく温度圧力を精密制御して、多数の観測点で構造を観測したいのであるが、in-house 光源の場合、1つの温度圧力点での露光時間が10時間程度で、現実的な実験時間では多数観測点を実現できない*6。以上2点の理由で放射光利用を申請することになった。

実験は主に、高エネルギー加速器研究機構放射光施設 Photon Factory の BL-1A/8B および 4C を利用して行った。入射 X 線は波長 0.687 Å (18 keV) で、入射方向に対して垂直な回転軸をもつ冷凍機と、その軸を共有する円筒形のイメージングプレート (cIP) を用いて、典型的には回転角 10°, 露光時間 120 秒で、X 線振動写真を撮影した。この冷凍機に、ヘリウムガスで駆動する膜付きの DAC を搭載し、圧力は膜へのガス圧力によって制御した。ダイヤモンドの culet は 900 μm 、ガasket として SUS310 板を仮圧した後、試料スペースとして直径 300 μm 深さ 400 μm の穴を開け、その穴に、圧力媒体としてメタノールとエタノールの混合液 (4:1 in volume)、圧力マノメータとして少量の NaCl 粉末と長さ約 150 μm 、幅約 50 μm 、厚さ約 20 μm の試料結晶を封入した。試料結晶は、*b*-軸を X 線入射方向と回転軸方向、両方に垂直になるよう配置されている。

3. 実験結果：奇数倍波長 *nb* 相

ここで $A = \text{Ca, Sr}$ について、圧力下の典型的な放射光 X 線回折 (sXRD) 像をそれぞれ Fig. 1(a) (b) に、高圧下電気磁気測定から得られた P - T 相図を (c) (d) に、そして、同じ温度圧力範囲の sXRD 実験で得られた結晶学的な P - T 相図を (e) (f) に示す。これは、 χ - T 曲線の圧力依存性が $A = \text{Ca, Sr}$ 両物質でよく似ていることから、予測はされていたことだが、(a) に示したように、 $A = \text{Ca}$ でも **3b**→**5b** の転移が観測される。ここで、電荷秩序 (charge ordering) した **3b**, **5b** 相にそれぞれ、CO1, CO2 という名前を割り振っておく。常圧常温の電荷無秩序 (charge dis-ordering) な **1b** 相には、CDO1、また、 $A = \text{Sr}$ で in-house 光源の実験では見えていなかったが、圧力下の ρ - T 曲線にちょっとした hump として現れていた異常に対応する相が、(b) に示したように、この sXRD で初めて観測され、その名を CDO2 とした*7。この CDO2 相は $A = \text{Sr}$

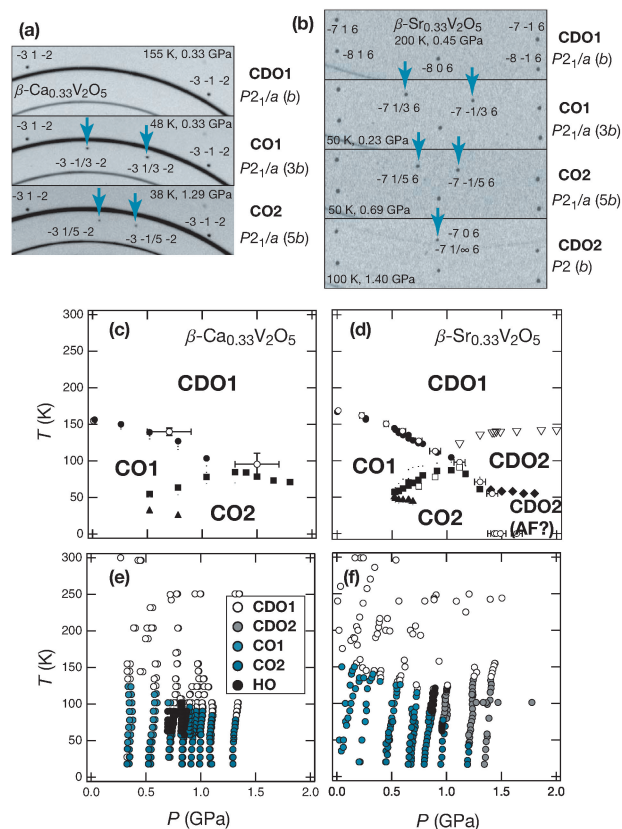


Fig. 1 (a) (b), Typical sXRD images under pressure in $A = \text{Ca}$ and Sr compounds, respectively. The arrows denote the sXRD spots coming from charge modulations (**3b**, **5b**) in CO1, CO2 phases and from CDO2 phase (only in Sr). (c) (d) (e) (f), The two sets of P - T phase diagrams for $A = \text{Ca}$ and Sr . (c) (d) represent the diagrams derived from the electro-magnetic measurements. The filled and open symbols show the anomalies on χ - T and ρ - T curves, respectively. (e) (f) exhibit the diagrams in the crystallographic point of view constructed by sXRD measurements under pressure. All figures in this article are prepared by modification and reuse of those in reference¹⁾. American Physical Society Reuse and Permissions License, RNP/18/MAY/004434.

のみで観測でき、 $A = \text{Ca}$ では観測した範囲で、見つけることはできなかった。これら、3つないし4つの相によって構成される P - T 相図に関して、電気磁気測定から求めたもの (c) (d) と、この sXRD 観測から結晶学的な観点から構築したもの (e) (f) を比較すると、 $A = \text{Ca, Sr}$ 共に一致している。これらの4つの相図から明らかのように、 $A = \text{Ca}$ では CDO1, CO1, CO2 相が1点で交わる三重臨界点、一方 $A = \text{Sr}$ ではこれらに CDO2 相を加えた、四重臨界点が存在するように見える相図になっている。

この臨界点近傍の Fig. 1(e) (f) で黒色の円で表した位置に、非自明な高次高調波 (HO) 相が $A = \text{Ca, Sr}$ 共に現れたのである。勿論、CO1 と CO2 相ですら、両方とも自明

*5 この10時間露光では捉えられなかった相が放射光で観測でき、全ての電気磁気的異常と構造変化が対応した。

*6 本稿で解説する実験では $A = \text{Ca, Sr}$ で合計2000点程度の観測点がある。これを in-house 光源10時間露光で行うと24時間365日稼働で833日かかる計算になる。

*7 *b*-軸方向への電気伝導度は、この相転移にほとんど影響されないし、この方向への並進対称性も破れていない。その意味で charge dis-ordering 相である。

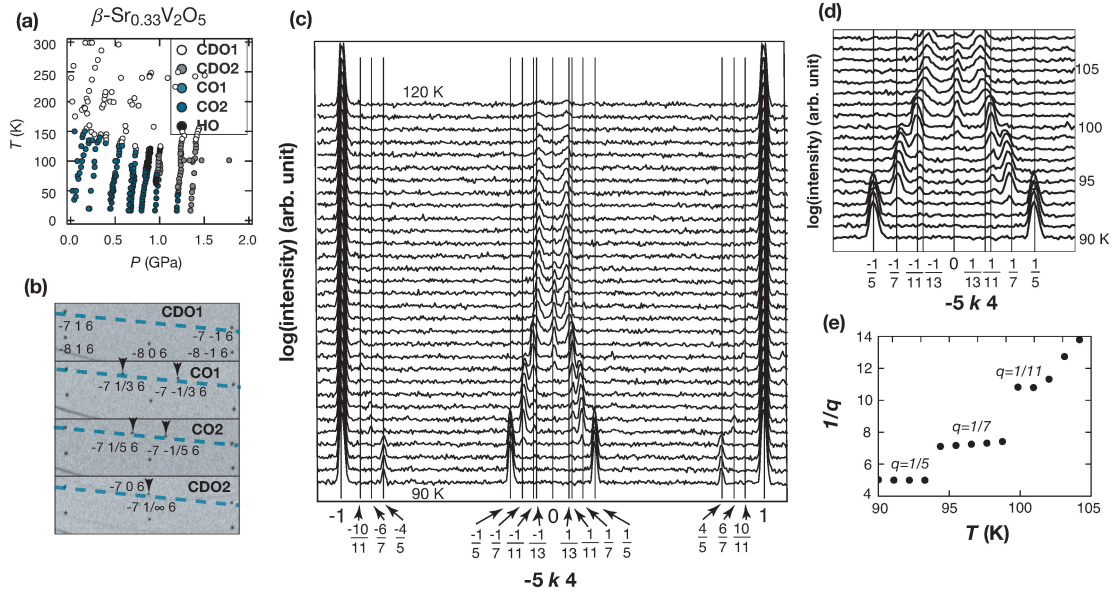


Fig. 2 The HO phases of β - $\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ near the tetra-critical point and the XRD peaks from the HO phases appear between $q=1/5$ and $q=0=1/\infty$ positions. (a) (b) see the main text. (c) The temperature evolution (1 K increment) of the XRD intensity curves along the k -axis in the sXRD image at 0.9 GPa and (d) its macro-graph, in which the several kinds of the commensurate charge modulations and their coexistence can be seen. (e) The temperature dependence of k -position of the highest peak of the XRD intensity curves at 0.9 GPa.

ではないことはここで強調しておきたい。その HO 相の内容は、三重ないし四重臨界点の違いを反映してか、 $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ 共通ではないのだが、その詳細は本論文に譲りたい¹⁾。以下では紙数の都合で、 $A = \text{Sr}$ の場合の臨界点近傍の観測結果のみを、**Fig. 2** と **3** に示し、その物理を議論してゆく。

まず、**Fig. 2(a) (b)** は既に **Fig. 1(b) (f)** に示したものと同じである。**Fig. 2** の (c)–(e) が、この稿の主題である「奇数選択的電荷秩序相による悪魔の階段」の直接的な証拠であるのだが、この重要な図の理解の補助として再掲載した。ここで注意して頂きたいことは、この HO 相が出現する圧力範囲が極めて狭いことである。後に示すことになるが、1 GPa 程度の圧力下で典型的には僅か 0.05 GPa の幅しか無いのである。従って、**Fig. 2(a)** で示している圧力制御の精度 (約 0.2 GPa ステップ) では、 $P = 0.9$ GPa での温度掃引線上でのみ HO 相が観測されている。この圧力での 1 本の温度掃引時に得られた振動写真から、2 つの基本反射 $-5 -1 4$ と $-5 1 4$ 間、cIP の数 pixel 幅 (h -方向) 中の最大カウント数を k の関数として、 $-5 k 4$ 上で 1 次元化した sXRD 強度プロファイル曲線を得る。**Fig. 2(b)** の破線は基本反射は異なるが ($-7 -1 6$ と $-7 1 6$ 間)、上と同じ 1 次元化線を表している。更に、その強度曲線を $T = 90$ K から 1 K ずつ 120 K まで、上にずらしながら重ねたものが **Fig. 2(c)** であり、その $-5 0 4$ 付近の拡大図が (d) である。

言うまでもないが、この強度曲線のピークが電荷秩序構造である電荷変調波の存在を示し^{*8}、そのピーク位置が変

調波の波長に対応する。勿論、逆空間の波数として表現されるので、格子定数 b を単位として波長 nb の場合、 $k = \pm 1/n$ の位置にピークをもつ。**Fig. 2(d)** から明らかなように、低温 (90 K) の $n=5$ ピークから始めて、 $n=7, 11$ の変調波が温度の変化によって、多少共存しながら step wise に次々に出て現れている。**Fig. 2(e)** には、温度の関数としてのピーク位置 (強度最大のピークのみ) を示している。 $n=7, 11$ の相はやや非整合的な部分もあるが、ある温度範囲では lock していることがよくわかる。 $n \geq 13$ 相は cIP の解像度の制約で、確定的なことは言いがたいが、実験精度が上げれば更に長波長変調波の情報も得られるかもしれない。その長波長極限、即ち $n \rightarrow \infty$ の、 $-5 0 4$ ピークも **Fig. 2(c) (d)** に現れている。実はこのピーク、CDO1 相では禁制反射なのだが、CDO2 相でも出現し、空間群が $P2_1/a$ から $P2_1$ に下がったことを意味する。つまり、CDO2 相は波長ベクトル nb の電荷変調波の長波長極限ととることができる。更に重要な知見がもう一点ある。**Fig. (c) (d)** を見る限り、 $n=9$ 相が欠落しており、少なくともこの実験のみでは、電荷変調波が素数倍波長選択的であるように見えるのである。

もし素数選択的な現象であれば大発見である。更に精密な温度圧力制御で、**Fig. 3(a)** に点線で示した極狭い観測領域に焦点を絞った観測を行った。DAC のメンブレンに供給するヘリウムガス圧を一定にしたまま温度が変化すると、

^{*8} $\pm 1/n, 1 \pm 1/n$ ピークのみ観測されているので、電荷変調波の形状が sinusoidal であると考えられる。

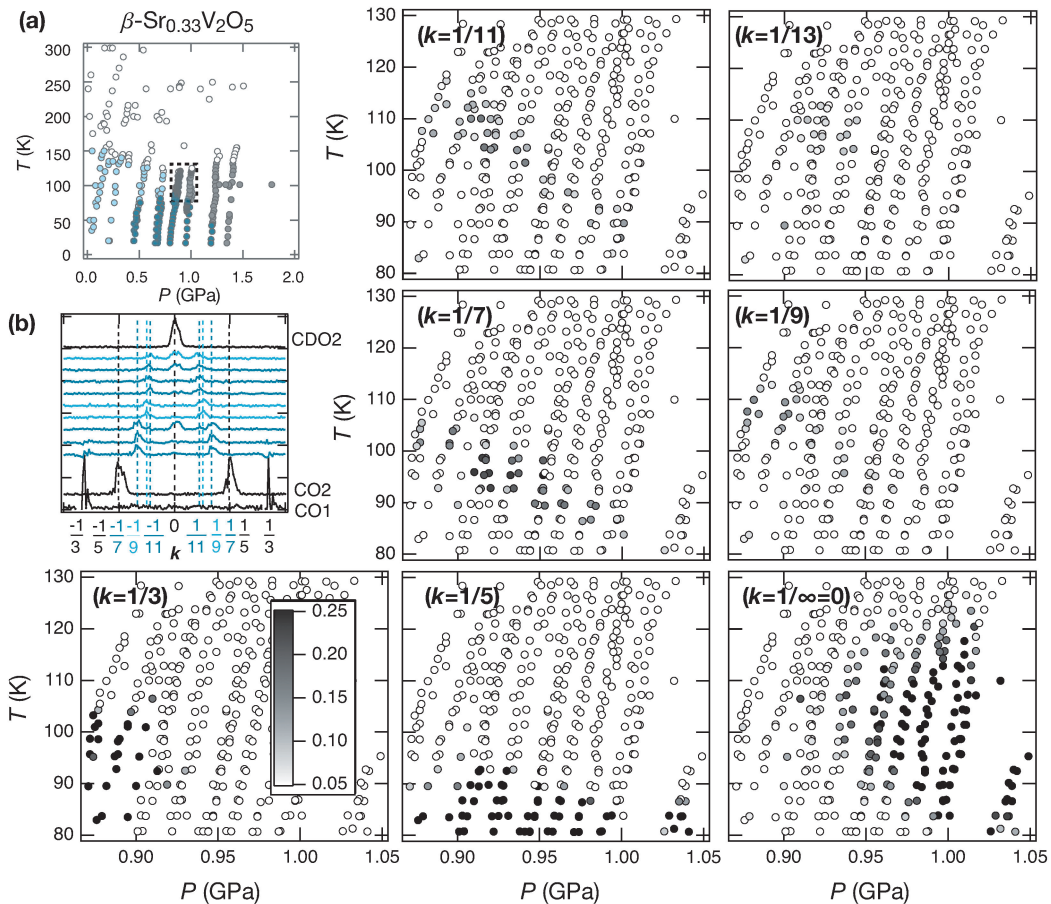


Fig. 3 The detailed sXRD measurements focusing on the HO phases of β - $\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. (a) A narrow target P - T region shown by a rectangular box drawn by broken lines on the P - T phase diagram. (b) The typical sXRD intensity curves. The seven panels denoted as “ $k=1/n$ ” ($n=3, 5, 7, 9, 11, 13, \infty$) show a P - T region, in which the $k=1/n$ peaks were observed. The gray scaled circles in these panels represent the XRD intensities at $k=1/n$ peaks and these intensities were normalized by the incident X-ray beam intensity.

DAC 中の圧力は熱膨張収縮等によって大きく変化し、場合によっては被測定結晶を粉砕することがある。そのため、温度掃引時には、DAC 内部の圧力をできるだけ一定に保つ必要がある。NaCl の格子定数から DAC 内圧力を算出し、温度変化による圧力変化を打ち消すようにヘリウムガス圧の制御を行うのだが、当初、ガス圧はポンペの高圧レギュレータを手動で回して変えていた。その際、レギュレータに長い柄を取り付け、角度を精密に回せるように工夫していたが、限界があった。そこで、振動写真画像から自動的に、NaCl 格子定数を通じ DAC 内圧力を計算、PID 制御によりレギュレータの回転角度を算出し、ステップモーターを用いてレギュレータを回転させるシステムを構築した¹³⁾。この自動化で、実験者はほとんど見ているだけで良く、そして手動時のおよそ 10 倍の精度で圧力制御が可能になった。

その結果は、Fig. 3 の「 $k=1/n, n=3, 5, 7, 9, 11, 13, \infty$ 」とした 7 つのパネルで示している。図上、円の位置が観測した温度圧力を表し、grey scale が $k=1/n$ 位置での sXRD 強度を表している。つまり、 nb 相だけを可視化し

た P - T 相図である。ここで得られた知見は以下の通り。

- $n=9$ 相は狭い領域ながらも（残念ながら）存在する、従って $A=\text{Sr}$ で現れる電荷変調波は $n=3, 5, 7, 9, 11, \dots, \infty$ と記述できる。
- $n \geq 7$ 相は CO2 ($n=5$) と CDO2 ($n=\infty$) 相の間に挟まれた構造をしている。
- 各相が互いに共存している温度圧力領域が存在する。

4. 考察：電荷再分配と対称性

上で述べて来た実験事実は、奇数倍波長選択性や、その長波長極限としての CDO2 相なども含めて大変興味深く思える。紙数の都合で上では述べていないが $A=\text{Ca}$ に関しては、 $n=3, 5$ 相と存在するが、 $n \geq 7$ 相と CDO2 相が無い^{*9)}。この系には $n \geq 7$ 相が無いのだから、更に長波長の CDO2 相が無いことは、ある意味当然で、CDO2 相が電荷変調波の長波長極限とするモデルの傍証とも言える。

*9) $A=\text{Ca}$ では、 $n=3, 5$ 相の間に非整合で chaotic な振る舞いが観測されている¹⁾。

更に、 $A = \text{Na}$ などの一価 A イオン物質には $n = 3$ 相しかなく、 $A = \text{Pb}$ では b 方向への電荷変調波は観測できていない。物質群 β -バナジウムブロンズが示す、この多様な電荷秩序現象を包括的に説明しうるメカニズムを、「電荷再分配」と結晶構造の「対称性」をキーワードに、構築することを目的として以下議論を進めてゆこう。

4.1 結晶構造と電荷再分配

Fig. 4 は、 β -バナジウムブロンズの結晶構造と電荷再分配モデルを示している。この構造では、 V_2O_5 骨格内の b 方向へのトンネル内に、 A イオンが配列している。その A イオンが無秩序な配置をとる場合^{*10}、同骨格は結晶学的に異なる3つのバナジウムサイト（図中 V1 , V2 , V3 と表記）によって構成される。**Fig. 4(a)** に構造を b -軸から見た図、**(b)** に V1 八面体と V3 ピラミッドを取り除いて c -軸方向に投影した図、**(c)** は強結合近似計算から提唱され¹⁴⁾ 我々が「連携梯子」と呼ぶ、 V イオンによって形成された $3d^1$ 電子系モデルを示している。更に(c)では、この連携梯子を構成する2種類の sub-system、即ち V1-V3 , V2-V2 梯子間での、圧力温度による電荷移動（電荷再分配）を模式的に表している。この電荷再分配に関する詳しい考察は、本論文の appendix で行っているもので、ここでは深く立ち入らない。その結論だけ述べると、電荷再分配の過程で、 p, q, n を自然数として、電荷の保存則などからの束縛条件をみたしつつ、各梯子上の桁に平均電荷数 $p/n, q/n$ が実現すれば、整合性電荷変調波として様々な

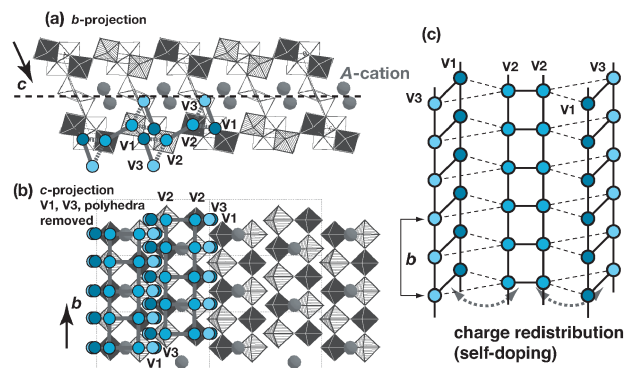


Fig. 4 The crystal structure of β -vanadium bronzes. (a) shows the b -axis projection view of *non*-simplified crystal structure. (b) shows a c -axis projection view of simplified structure. (c) represents a possible mechanism that can vary the periodicity of the charge modulation. This can be realized by charge transfer (carrier redistribution) between sub-systems in the coupled ladders, V1-V3 and V2-V2 ladders.

^{*10} トンネル中に、 A イオンが占得るサイトが ac 面内に2つある。 A イオンはそのうち1つを占める（占有率0.5）、この自由度2に対して秩序無秩序転移があるが、それは電荷秩序よりもかなり高温で起こる。しかし両者は無関係ではなく、イオン秩序後の対称性に電荷秩序相は強く影響される。

nb 相が現れるだろう。しかしその場合、 n は偶数も許され、実験事実である奇数選択性を説明できない。

4.2 電荷変調波と 2_1 -螺旋軸

ここで、**Fig. 5** に図示した V2-V2 梯子上で波長 nb の電荷変調波を考えてみよう^{*11}。この図では、電荷再分配の結果許される $n = 2, 4$ などの偶数倍波長を持った電荷変調波も作図してある。この図を一見しても、奇数倍波長と偶数倍波長にエネルギー的に差があるように思われませんが、実は両者には決定的な違いがある。

常温常圧で化学量論組成の $A = \text{Sr}$ では、その結晶構造の空間群は $P2_1/a$ で、他の β -バナジウムブロンズも大凡同様である。この空間群の対称要素である 2_1 -螺旋軸が、図中水平方向の太い矢印で表している様に、 V2-V2 梯子の中心を b -軸方向に貫いている。この螺旋軸が、奇数倍波長の場合保存され、偶数倍波長の場合消失する。つまり、電荷が秩序化する時、結晶構造を記述する或る対称要素を自発的に破る訳であるが、どう言う訳か 2_1 -螺旋軸は保全 (symmetry conservation) しようとするのである。

4.3 電荷変調波と a -映進面

これが、電荷と結晶対称性の結合による奇数選択性メカニズムの祖型であるが、2点ほど問題がある。一つは、1次元系である連携梯子内だけの説明に止まっていて、実際の3次元電荷秩序 (nb) 相を記述するためには、隣り合う連携梯子同士の関係を論ずる必要がある。もう一つは、

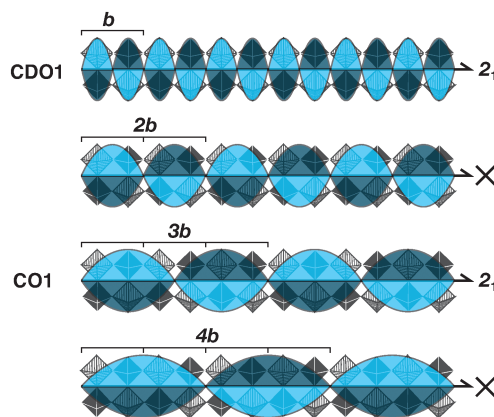


Fig. 5 The schematic $3d$ -electron system, which are represented as 2_1 -symmetric sinusoidal waveforms, superimposed on the V2-V2 ladders of β -vanadium bronzes, which has also 2_1 -axis. The modulations of $n = 2$ and 4 break down the 2_1 -screw symmetry.

^{*11} この図と **Fig. 4(b)**, **Fig. 6** で、 V2-V2 梯子を構成する VO_6 八面体には黒塗りとハッチの2種類がある、これは A イオンの秩序化に伴い、 V2 サイトが V2A と V2B の2種類の結晶学的サイトへ1:1に分派するからである。 $A = \text{Sr}$ は常圧室温ですでにイオン秩序しており、従って CDO1 相では図のような V2 サイトのコントラストがある。

連携梯子内の電荷変調波を考えている限り、その長波長極限が CDO2 相に至らないことである。Fig. 5 で長波長極限をとると、 2_1 -螺旋軸が消失して、 b -軸方向への並進対称性は CDO1 相と同じ b であることは容易に分かるであろう。しかし実験事実として CDO2 相の空間群は $P2_1$ で、CDO1 相の空間群 $P2_1/a$ から見て消失している対称要素は 2_1 -螺旋軸ではなく a -映進面である。以上 2 つの問題は、Fig. 6 に示した、隣り合う連携梯子間の関係を考察することで解くことができる。因みに、Fig. 5 と Fig. 6 を使った対称性の議論では、V2-V2 梯子で連携梯子を代表させ、図の簡単化のため V1-V3 梯子は無視されている。しかし、V1-V3 梯子を考慮してもしなくても結論には影響しないことは、ここで強調しておきたい。

さて、ベース格子としての連携梯子系（図中 V2-V2 梯子で表記）は、Fig. 6 のように $b/4$ だけズレて a -軸方向へ隣接している。問題は、「このベース格子に連携梯子内で実現しているであろう奇数倍波長電荷変調波を、どの様に配置するか？」である。Fig. 6 では、CDO1, CO1, CO2 の 3 つの相で実現していると考えられる電子状態が、それぞれ模式的に表現されている。電荷無秩序な CDO1 相では、電荷の b -軸方向への並進対称性が単位格子ベクトル b で記述でき、さらに b -軸方向へ 2_1 -螺旋軸があるので、その電子状態を図のような sin 波で表している。これが電荷秩序 CO1 相では、 2_1 -螺旋軸を保ったまま、並進対称性が $3b$ の相となる。さらに、sXRD の消滅則から、CO1 などを含む $n=3, 5, 7, 11$ 相では、その結晶構造の空間群は全て $P2_1/a$ であることが分かっている。つまり、これらの電荷秩序相で、 a -映進面が全て消滅している訳ではない。並進対称性 $3b$ 、 2_1 -螺旋軸をもった sin 波（電荷変調波）同士は、 a -映進面を一部残しつつ、図のような配置（CO1）

を取り得る。因みに、この図の配置が唯一の解ではないのだが、局在した電荷同士のクーロン相互作用を考慮すると、隣り合う変調波同士の腹と節が互い違いに a -軸方向に並ぶ構造が自然かと思われる。CO2 構造も、並進対称性 $5b$ で、同様の考察から描かれている。

この考察の興味深いところは、中性子散乱や NMR などで、その存在が指摘されている^{15,16,17}、 $A=\text{Na}$ の $3b$ 相での V^{5+} だけで構成された連携梯子内構造が、CO1 相には自然な帰結として現れ（変調波の節が V-site 上に位置する）、CO2 相ではその様な状況が無いことも予言しているところである。

4.4 対称要素のみでの表現

上で述べた様に、この電荷秩序相転移で自発的に破られる対称性とは a -映進面の一部である。実は本稿で長々と解説している現象は、複雑な実格子から離れて、Fig. 7 で

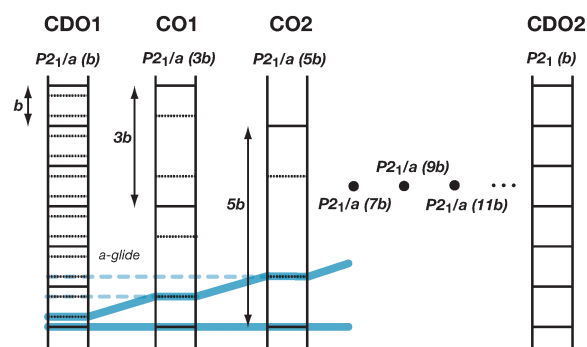


Fig. 7 Schematic images for the sequential symmetry reduction. The sequence for eliminations of symmetry elements, a -glide planes, are schematically show by both pale blue bold lines.

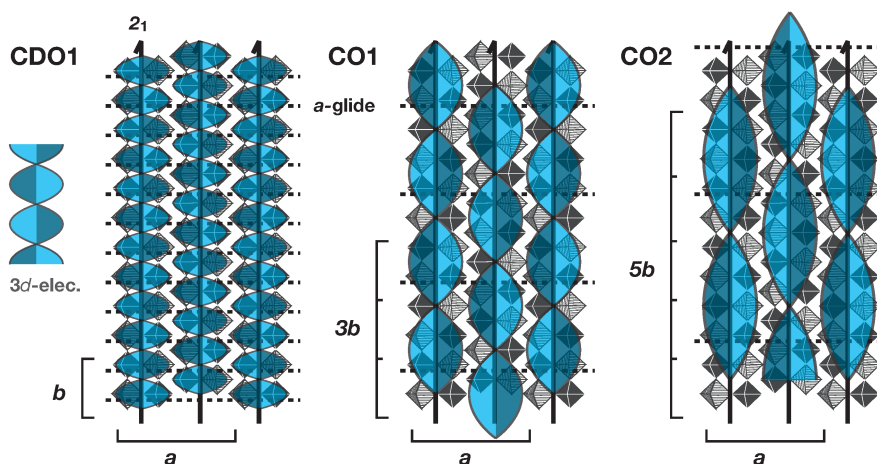


Fig. 6 Schematic illustrations of the electronic states in CDO1, CO1, and CO2 phases, which are superimposed on the c -axis projection view of simplified crystal structure of β -vanadium bronzes. The $3d$ -electrons in V2-V2 ladders are represented by a sinusoidal wave form with a 2_1 -screw axis. Those in V1-V3 ladder are not shown here for simplicity. The space group of CDO1 phases is $P2_1/a$. The two important symmetry elements in this space group, 2_1 -screw axes and a -glide planes are represented by the bold arrows along the b -axis and the bold broken lines along the a -axis, respectively.

示す様に、結晶構造の対称要素のみで考察した方が、はるかに見通しがよい。この図では空間群 $P2_1/a$ を持つ結晶構造を、その対称要素だけで模式的に表現している。ここでは、 b -軸は図の上下方向で、 2_1 -螺旋軸と反転対称中心は描かれていない。図中単位格子（並進対称性）を黒色実線、単位格子内 $y=1/4, 3/4$ にある a -映進面は黒色点線で示している。細かく説明はしないが、この図に至って、図中薄青色で表した $n=1$ (CDO1), 3 (CO1), 5 (CO2), 7, 9, 11各相の a -映進面の関係が、一目瞭然である。

つまり、この新規な「悪魔の階段」では、電荷再分配がその駆動力となって、この図の様なシーケンシャルな対称性の破れ (sequential symmetry reduction) が起きて、奇数選択的な現象になっているとも言える。更に、 a -映進面が全て消滅した相が CDO2 相であることを考え合わせると、このシーケンスの $n \rightarrow \infty$ で、CDO2 相がごく自然に表現されている。また、 $A=Ca$ で $3b$ と $5b$ 相の間で電荷変調波が lock できないのは、 $n=3, 5$ 間に消すべき a -映進面が無いからであり、さらに $A=Pb$ では、元々 a -映進面が無いので電荷変調波の立ちようが無いと言える^{*12}。

4.5 β -バナジウムブロンズ電荷秩序相の多様性

圧力下の結晶構造は精密に判ってはいないが、 β -バナジウムブロンズの V_2O_5 骨格中の A イオンの位置は、圧力に依存すると考えることが自然である。勿論、その圧力応答は A イオンに依存するであろう。V1-V3, V2-V2 梯子いずれかに A -イオンがより接近すれば、接近された方の梯子により多くの電荷 (V^{4+} 上の $3d^1$ 電子) が集まりそうである。すると、その電荷再分配の程度にも違いがあって然るべきで、その差が n の最大値を決定しそうである。以上のことを考えると、 $A=Ca$ で $n \geq 7$ 相が無い、1価 A カチオンで $n=3$ 相しか観測されないなど、全 β -バナジウムブロンズの圧力下を含めた電荷秩序相の振る舞いに説明がつくように思われる。

4.6 素数選択的現象

Fig. 8 に $A=Sr$ で現れる各相空間群の、超群部分群の関係を図示する。ここで述べたいことは、この悪魔の階段が所謂逐次相転移では無い点である。通常、逐次相転移の場合、Fig. 8 の構造の上から下へ向かって、一本の経路で表現できる。一方、この悪魔の階段の場合、各相は一本の経路上には無い。図に示した様に CDO1 相が幹になって、電荷秩序に伴って現れる $n=9$ 以外の整合相は、全て CDO1 相の極大同型部分群^{*13}である空間群をもつ。これは明らかに逐次相転移とは状況が異なっている。

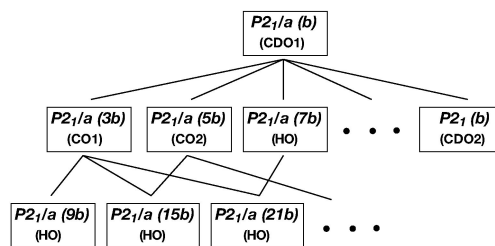


Fig. 8 Schematic representation for the relations between $P2_1/a$ (nb) isomorphic space groups.

この極大部分群が同時に現れるメカニズムは全く分かっていないが、少し想像力を働かせてみよう。もし秩序相転移が、 $A=Sr$ の様に 1 次転移ではなく^{*14}、2 次転移であれば、Landau の相転移理論からの帰結として、秩序相の空間群は、無秩序相のその極大部分群にあたる。この図では、幹から一段下がった相しか出現しないことになる。つまり、 $A=Sr$ の場合に当てはめると、 $n=素数$ が選択的に出現することになる。勿論、その様な物質および現象は知られていない。しかしながら、極大部分群が多数同時に現れるメカニズムが不明で物質探索の指針が立たないとはいえ、素数選択的現象となると大変魅力的なテーマと思える。素数云々とは別に、 $A=Sr$ の悪魔の階段そのものも、Fig. 7 に示した様に幾何学的に自己相似形で、コントロール集合と捉えることができる。そして、その $P-T$ 相図は多分フラクタル構造である。また、非共型 (Nonsymmorphic) 対称要素である a -映進面の破れて記述できる $n=1$ 相 (CDO1) と $n \rightarrow \infty$ 相 (CDO2) の間の相転移線の先に、 $P-T$ 相図上では、 $n \geq 3$ 相がある様に見える。従ってこれらの電荷秩序相は、この対称性の自発的破れに伴う南部-ゴールドストーンモードと何らかの関係がありそうで、興味は尽きない。

最後に、この研究から得た最も大切な教訓を述べ、この稿を終えたい。「偶然の発見を大切にせよ」である。意外な発見は、この研究で我々が経験し、そして本稿で述べてきた様に、全く想像できなかった領域の物理に、我々を導いてくれるからである。

5. 謝辞

本研究は以下の方々との議論や助言に助けられつつ行った。放射光利用に関しても多大な御助力を頂いた。ここで深く感謝申し上げたい。東京大学物性研究所、大学院生 (当時、現東芝株式会社)、永井聡博士。京都大学工学研究科、助教、和氣剛博士。ドイツマックスプランク物理学研究所、研究員、磯部正彦博士。産業技術総合研究所、主任研究員、竹下直博士。総合科学研究機構総合科学研究センター、副主任研究員、中尾朗子博士。理化学研究所、専任研究員、妹尾仁嗣博士。名古屋大学工学研究科、教授、澤博博士。高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、教授、村上洋一博士。東京大学、名誉教授、藤井保彦

*12 $\beta-A_{0.33}V_2O_5$ と同じ骨格構造をもつが、 A イオンサイトの占有率が 1 で a -映進面が無い $\beta'-Cu_{0.65}V_2O_5$ でも電荷秩序転移がないことが知られている。

*13 maximal isomorphic subgroups, 図中上から一段下の層

*14 各相が転移点近傍で共存していたこと思い出されたい

博士。また、本研究は科研費課題番号 JP18104008 と JP17K05531 のもと、高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題番号 2008G062 と 2008G516 を通して行われた。

参考文献

- 1) T. Yamauchi, H. Ueda, K. Ohwada, H. Nakao and Y. Ueda: Phys. Rev. B **97**, 125138 (2018).
- 2) A. D. Wadsley: Acta. Cryst. **8**, 695 (1955).
- 3) 物性科学選書, 電気伝導性酸化物 (改訂版), *Electronic Conduction in Oxides —2nd edition—*, 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一, 裳華房 東京 (1993), p.239-.
- 4) H. Fröhlich: Proceedings of the Royal Society A **223**, 1154 (1954).
- 5) W. A. Little: Physical Review **134**, A1416 (1964).
- 6) H. Yamada and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2735 (1999)
- 7) 山田浩之: 博士論文 東京大学 (1999).
- 8) T. Yamauchi, Y. Ueda and N. Môri: Phys. Rev. Lett. **89**, 057002 (2002).
- 9) T. Yamauchi and Y. Ueda: Phys. Rev. B **77**, 104529 (2008).
- 10) T. Yamauchi, H. Ueda and Y. Ueda: in preparations.
- 11) K. Ohwada: private communication.
- 12) T. Yamauchi, H. Ueda, J. I. Yamaura and Y. Ueda: Phys. Rev. B **75**, 014437 (2007).
- 13) 中尾裕則: PF News **26**, 18 (2009).
- 14) M.-L. Doublet and M.-B. Lepetit: Phys. Rev. B **71**, 075119 (2005).
- 15) S. Nagai, M. Nishi, K. Kakurai, Y. Oohara, H. Yoshizawa, H. Kimura, Y. Noda, B. Grenier, T. Yamauchi, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Ueda and K. Hirota: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1297 (2005).
- 16) T. Suzuki, I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi and Y. Ueda: Phys. Rev. B **73**, 224421 (2006).
- 17) M. Itoh, I. Yamauchi, T. Kozuka, T. Suzuki, T. Yamauchi, J. I. Yamaura and Y. Ueda: Phys. Rev. B **74**, 054434 (2006).

著者紹介



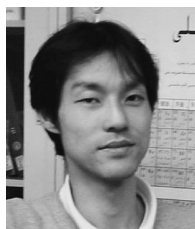
山内 徹

東京大学物性研究所 技術専門職員
E-mail: yamauchi@issp.u-tokyo.ac.jp

専門: 高圧物性

【略歴】

1994年3月大阪大学大学院基礎工学研究科修士課程修了。1994年4月より現職, 博士(理学)。



植田 浩明

京都大学理学研究科 准教授

E-mail: weda@kuchem.kyoto-u.ac.jp

専門: 無機化学

【略歴】

2002年3月東京大学大学院工学系研究科博士課程単位取得退学, 博士(工)。2004年1月東京大学物性研究所助手。2007年4月東京大学物性研究所助教。2010年12月より現職。



大和田 謙二

量子科学技術研究開発機構 上席研究員

E-mail: ohwada.kenji@qst.go.jp

専門: 構造物性

【略歴】

2001年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学)。
2016年4月より現職。



中尾 裕則

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 准教授

E-mail: hironori.nakao@kek.jp

専門: 構造物性

【略歴】

1999年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学)。1999年4月高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助手。東北大学大学院理学研究科助教を経て, 2009年より現職。



上田 寛

東京大学名誉教授, 豊田理化学研究所元フェロー

E-mail: yueda@toyotariken.jp

専門: 固体化学

【略歴】

1977年3月京都大学大学院理学研究科博士課程修了, 博士(理学)。1979年4月京都大学理学部助手。1988年4月京都大学理学部講師。1989年4月東京大学物性研究所助教。1997年9月東京大学物性研究所教授。2013年3月東京大学物性研究所退職, 東京大学名誉教授。2014年4月豊田理化学研究所フェロー。2018年3月豊田理化学研究所退職。

Odd numbers selective charge ordered phases and devils's staircase —A devil's flower of new species, blooming on a charge degree of freedom in quasi-one dimensional vanadium oxide conductors, di-valent β -vanadium bronzes—

Touru YAMAUCHI Material Design and Characterization Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-8581, Japan

Hiroaki UEDA Solid State Physics and Chemistry Laboratory, Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwake, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

Kenji OHWADA Synchrotron Radiation Research Center, Kansai Photon Science Institute, Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Hironori NAKAO Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba 305-0801, Japan

Yutaka UEDA Toyota Physical and Chemical Research Institute, 41-1 Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192, Japan

Abstract The most significant electronic characteristics of quasi-one-dimensional (q1D) conductors, β - $A_{0.33}V_2O_5$ ($A = \text{Li, Na, Ag, Ca, Sr}$), is that the charge ordering states, whose structures can be represented by charge modulation waves along the most conductive b -axis, emerge at low-temperature. In case of divalent A -cations, especially in $A = \text{Sr}$, we found that devil's staircase of commensurate charge modulations, which can be denoted by odd-numbers, $n = 3, 5, 7, 9, 11$ and more on the basis of the lattice constant b , appears below only 1 GPa. Furthermore, we have explained this odd-numbers selective Devils's staircase assuming the following two mechanisms. (1) Charge redistribution between the two sub-systems, which form the characteristic host V_2O_5 framework of β -vanadium bronzes. (2) Coupling between $3d$ electron and crystal structure symmetries, This scenario is quite interesting because it not only can account for the diverse charge ordering phenomena observed in whole β -vanadium bronzes, but also implies an occurrence of prime-numbers selective phenomenon.