

NaV₂O₅ の逐次電荷不均化による悪魔の花 —悪魔の花を咲かせる Ising スピンの詳細と 競合する相互作用の理解—

大和田謙二¹, 藤井保彦², 村岡次郎³, 中尾裕則⁴, 村上洋一⁴, 野田幸男⁵,
大隅寛幸⁶, 池田 直⁷, 菖蒲敬久¹, 磯部正彦⁸, 上田 寛⁸

¹日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門放射光科学研究ユニット

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

²日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

³はづき国際特許事務所

〒160-0004 東京都新宿区四谷 3-1-3 第1 富澤ビル 3F

⁴東北大学理学部

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

⁵東北大学多元物質科学研究所

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

⁶理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

⁷岡山大学理学部

〒700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

⁸東京大学物性研究所物質設計評価施設

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

要 旨 常圧下で電荷不均化を示す NaV₂O₅ の温度圧力相図上で「悪魔の花」が観測された。我々は、X 線構造解析的手法と電荷配列に敏感な共鳴 X 線回折法の相補利用により、低圧側と高圧側に現われる二つの基底状態の構造の関係を電荷配列も含めて明らかにした。その結果、二つの等価な電荷配列パターンが NaV₂O₅ における Ising スピンに対応し、それに付随する原子変位は Ising スピンに線型に結合したものである事が分かった。この事から NaV₂O₅ において、逐次電荷不均化による悪魔の花が実現されていると結論した。また我々は、競合する相互作用の起源が Ising spin-phonon 結合によるものであると推測した。

1. はじめに

1.1 悪魔の花

「悪魔の花」といえば狭義には1980年に Per Bak & von Boehm によって提唱された Axial Next Nearest Neighbor Ising (ANNNI) モデルから得られた相図 (Fig. 1(a)) のことを指す^{1,2)}。この相図は有名な物性物理の教科書で目にする機会も多い。ANNNI モデルは、Fig. 1(a) 挿入図に示すように各立方格子点に Ising スピンを置き、一軸方向にのみスピン間相互作用にフラストレーションを導入した簡単なモデルである。Bak らは、面内相互作用はすべて強磁性 ($J_1 > 0$) とし、面間の近接相互作用を強磁性 ($J_1 > 0$)、次近接相互作用を反強磁性 ($J_2 < 0$) とし、このような状況下で安定化するスピン配列を T- κ ($\kappa = -J_2/J_1$) 空間において調べ、Fig. 1(a) に示すような相図を得た。ここで、スピン配列の周期は変調波数 q_c で示してある。この相図は $\kappa = 1/2$ (multiphase point) から無数に高次整合相の花が咲くように見えたことから「悪魔の花」と呼ばれた。また、相と相の間にはさらに長周期の相が無

数に現れうる事からその様子を喩えて「悪魔の階段」と呼ぶこともある。

悪魔の階段は、より一般的には Ising モデルに第 n 近接までの反強磁性相互作用を導入する事によっても実現される^{3,4)}。実際の物質においては相互作用の及ぶ範囲は第二近接までとは限らず、また、近接以降の競合する相互作用が ANNNI モデルの様に同軸上に存在するわけではない。また、擬スピンに対応するものが系の中に備わっていれば系は Ising スピン系と見なせるので、自然界においては様々なバリエーションの悪魔の花が期待できる。

悪魔の階段あるいは悪魔の花は、固体物性の分野ではこれまでにスピン系、格子系で観測されてきた。CeSb⁵⁾ などの磁性体において、あるいは、四面体分子の二つの等価な回転方向が Ising スピンと考えられる A_2BX_4 型誘電体 (A =アルカリ金属など、 B =二価金属、 X =ハロゲン等)⁶⁾ などにおいて、である。次近接以降の長距離にわたる相互作用の担い手は、前者では RKKY などの磁氣的相互作用であろうし、後者ではフォノン (TA モード⁷⁾ など) を介して第三近接にまで及ぶ四面体間の間接的な相互作用とさ

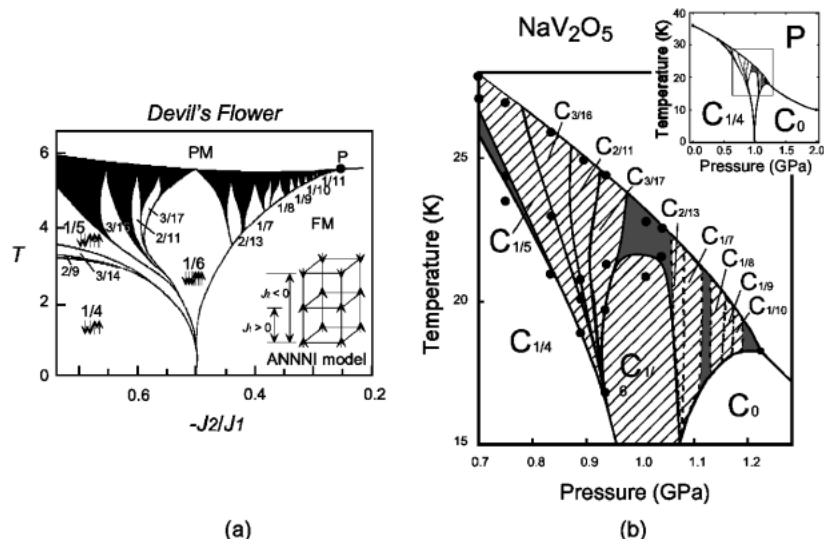


Fig. 1 (a) “Devil’s Flower” (κ - T phase diagram) obtained from ANNNI model¹⁾. (b) T - P phase diagram of NaV_2O_5 ¹⁾.

れている⁸⁾。筆者の出身研究室では A_2BX_4 型誘電体をベースに悪魔の階段の精密研究が行われてきた。温度、圧力を非常に精度良く制御し ($\Delta T=0.05$ K, $\Delta P=0.2$ MPa) かつ波数分解能を上げる事で、初めてその悪魔の階段の振る舞いの系統性が詳細に調べられた。この一連の研究成果は下村らによる文献⁶⁾に詳しい。

A_2BX_4 型誘電体の仕事が一段落してまもなく、我々の研究室で今度は、Fig. 1(b)に示すように、電荷不均化を示す系としては初めてとなる悪魔の花を NaV_2O_5 ⁹⁾において発見した¹⁰⁻¹²⁾。 NaV_2O_5 は、常圧下 35 K で電荷不均化^{13,14)}を伴う構造相転移¹⁵⁾を起こしスピニングレット状態^{9,15,16)}になる物質である。低温高圧下では逐次構造相転移を起こしその変調波数が温度—圧力空間で、Bak らの示した悪魔の花相図と非常に良く似た変化を示す事が明らかとなった¹⁰⁻¹²⁾。これだけでも十分注目に値することではあったが、 NaV_2O_5 における悪魔の花の場合、スピン系、格子系に続く第三の 카테고리「電荷系」の悪魔の花への期待があった。

それでは、これまでに得られた情報をもって NaV_2O_5 の悪魔の花が、「逐次電荷不均化による悪魔の花」として分類できるだろうか。筆者らが通常(非共鳴) X 線回折で追いかけているのは電荷不均化に伴う原子変位の変調波数であり、電荷不均化そのものの変調波数ではない。そこは明確に分けて議論する必要がある。

そこで本稿では、表題に掲げたように逐次電荷不均化による悪魔の花が NaV_2O_5 において実現しているかどうかを順を追って検証してゆく事にした。そのためにはまず、 NaV_2O_5 において悪魔の花を開花させる Ising スピン(擬スピン)の詳細を知る必要がある。我々は今回、悪魔の花で最も特徴的な二つの相であり基底状態でもある $C_{1/4}$ 相

(低圧側)と C_0 相(高圧側)に着目した。構造解析的手法と電荷配列に敏感な共鳴 X 線回折の手法を相補利用する事で、電荷と格子の情報を分離し二つの基底状態間の構造の関係を調べた¹⁷⁾。その結果、 NaV_2O_5 における Ising スピンの詳細を明らかにし、 NaV_2O_5 の悪魔の花を電荷系に分類する事ができた。また、競合する相互作用の中身がある程度議論する事が出来るようになった。以下に詳細を報告する。

1.2 NaV_2O_5 の常圧相の構造

NaV_2O_5 は室温常圧において Fig. 2 に示すような構造をしている。基本構造は VO_5 ピラミッドであり、それらが稜と角を互いに共有し V_2O_5 層を形成する。2つのピラミッドの関係は、角を共有する場合は頂点が同じ方向を向き、稜を共有する場合は頂点が互いに逆になっている。そのような骨格が形成された層間に Na 原子が入り V_2O_5 に電荷を供給している。2つの V 原子あたり 1 個の電子が供給されるので系は 1/4-filling であるが絶縁体である。電子は a 軸方向に角を共有した 2 個のピラミッド間を揺動していると考えられており、系に Ising 性を持たせる直接の原因にもなっている。Fig. 2 においては、形式価数が $\text{V}^{4.5+}$ となりすべての V 原子が等価になった室温常圧の状態を視覚的に灰色として表している。空間群は $D_{3h}^{13}-Pmmn$ 、ユニットセルは斜方晶系であり、セル内には 4 つの等価な V 原子が存在する^{18,19)}。

この状態から温度を下げてゆくと $T_C=35$ K において電荷不均化が起こり ab 面内では図 Fig. 3 に示すような電荷配列パターンを示すようになる。ここで V^{4+} サイトを黒、 V^{5+} サイトを白として色分けし、付随する原子変位は書き入れていない。B パターンは A パターンとドメイン関

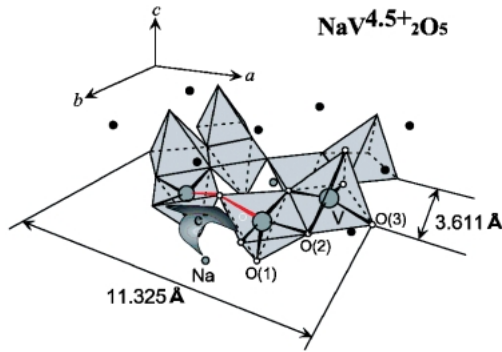


Fig. 2 View of the crystal structure of NaV_2O_5 . One 3d electron is localized at a V-O-V rung and fluctuating inside.

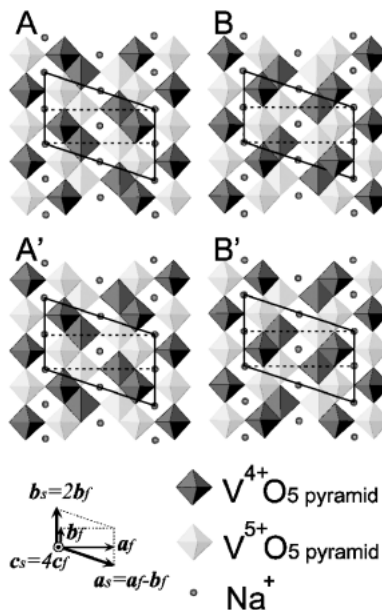


Fig. 3 Charge order patterns determined in ab -plane, consisting of two kinds of patterns A and A' , their domain B and B' . A and its domain B patterns coexist inevitably on the same layer because of the loss of a mirror symmetry perpendicular to the a - or b -axis (m_x , m_y) by the phase transition (twin-rule). Dotted and solid lines represent the unit cells above and below T_c respectively. The vectors represent the direction and length of each axis, where f : fundamental and s : superlattice. Black colored pyramid represents V^{4+}O_5 and white V^{5+}O_5 .

係にあり、また、 A' パターン、 B' パターンはそれぞれ A パターン、 B パターンが b 軸方向に位相で π ずれているものであるが、すべて等価である。一方、面間 (c 軸) 方向には4倍周期になり、 $AAA'A'$ 配列もしくはそのドメインである $BBB'B'$ 配列が実現される ($C_{1/4}$ 相)^{12,20}。 ab 面内のユニットセルは図中に実線で示してありその大きさは単斜晶 $(a-b) \times 2b \times 4c$ 、低温相の空間群は C_3^2-A112 である^{18,19}。

ここで、 NaV_2O_5 の温度圧力相図と ANNNI モデルによる悪魔の花相図が非常に良く似通っている事を鑑みれば、Ising スピン \uparrow , \downarrow と $A(B)$, $A'(B')$ パターンがそれぞれ

対応しているであろうと予想される。この予想が正しければ Fig. 1(b)における高圧力側の基底状態 (C_0 相, c 軸方向に1倍周期)は $A(B)$ パターンのみで表現できるであろうし、途中の温度圧力領域に現われる長周期構造はすべて $A(B)$, $A'(B')$ パターンの組み合わせで表現できるであろう。

よって本系における Ising スピンの詳細を知るためには、高圧側の基底状態である C_0 相が低圧側の基底状態である $C_{1/4}$ 相とどのような構造関係にあるか、具体的に言えば、 C_0 相が $C_{1/4}$ 相の構成単位である $A(B)$ パターンのみで表現できるかどうかを検証する事が差し当たっての目標となる。

2. C_0 相の構造決定

構造決定用のデータ収集は SPring-8 の BL02B1 において行った。高圧発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。圧力マーカーの NaCl 単結晶²¹)と共に試料を封入した DAC を He 循環型冷凍機に取り付け、それらを四軸回折計に載せた。試料サイズは $75 \times 150 \times 20 \mu\text{m}^3$ 。四軸の角度回転による試料の偏心の影響は免れないので、集光をベストの状態から外してフラットトップのビーム形状を作り、試料が常に X 線に完浴している状態を作り出した。温度圧力条件は 6 K, 1.6 GPa に設定した。そこでの超格子反射強度は十分成長していた。ダイヤモンドアンビルセルの開口が限られるため 30 keV X 線を用いても測定可能な逆格子点は少なく、基本反射で 18 点、超格子反射で 53 点であった。よって今回 C_0 相の構造決定に当たっては次の取束指針を満たせば構造が求まったものとした。つまり、 $C_{1/4}$ 相から A パターンを引き抜き、後述する 3つのパラメータすなわち、原子変位量、温度因子、ドメイン比に掛かるパラメータ α , β , γ を変化させるのみで回折強度分布をよく説明できれば構造は求まったものとする。

計算に先立ち、 C_0 相の空間群を推定してみたい。先に述べたように $C_{1/4}$ 相の特徴的配列は $AAA'A'$ であり、その空間群はユニットセル $(a-b) \times 2b \times 4c$ をもつ $A112$ であった。ここで A パターンと A' パターンは A 底心と 2_1 螺旋軸で関係付けられている。一方、 C_0 相の特徴的配列は $AAAA$ でありこれらは $A112$ から A 底心と 2_1 螺旋軸を取り除くことで容易に導入できる。よって、その空間群はユニットセル $(a-b) \times 2b \times c$ をもつ $P112$ である。

次に、構造パラメータを $C_{1/4}$ 相から引き出した。今回我々は仁宮らが行った構造解析結果¹⁹)を利用した。 $C_{1/4}$ 相から A パターンを引き抜き $P112$ セッティングに焼き直したのが Fig. 4 である。

まず、解析を単純化するために常圧下 10 K のデータ $(x, y, z)_{10\text{K}}^{0.1\text{MPa}}$ を次の様に常圧下 100 K の位置とそこからの変位量に分けた。実際のパラメータは原著論文に載せて

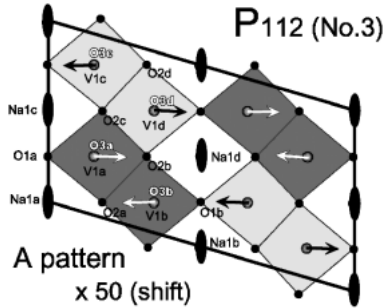


Fig. 4 The structural model of C_0 -phase. Determined shifts of the vanadium ions, which are 50 times longer than the determined ones, are selectively shown by arrows¹⁷⁾.

いるのでそちらを参照されたい (文献¹⁷⁾).

$$(x, y, z)_{10\text{K}}^{0.1\text{MPa}} = (x, y, z)_{100\text{K}}^{0.1\text{MPa}} + (\Delta x, \Delta y, \Delta z)_{10\text{K}}^{0.1\text{MPa}}, \quad (1)$$

ここで $(x, y, z)_{100\text{K}}^{0.1\text{MPa}}$ は $Pm\bar{m}n$ セットアップから $P112$ セットアップに焼きなおした 100 K での原子位置, $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)_{10\text{K}}^{0.1\text{MPa}}$ はそこから 10 K までに到達した総変位量である。これをもとに我々は次のように C_0 相 (6 K, 1.6 GPa) の構造パラメータ $(x, y, z)_{6\text{K}}^{1.6\text{GPa}}$ と $\mathbf{B}_{6\text{K}}^{1.6\text{GPa}}$ を定義した。ここで, 電荷配列パターンを表す B との混同を避ける為に温度因子は行列表記してあるが実際には等方性温度因子を採用している。

$$(x, y, z)_{6\text{K}}^{1.6\text{GPa}} = (x, y, z)_{100\text{K}}^{0.1\text{MPa}} + \alpha(\Delta x, \Delta y, \Delta z)_{10\text{K}}^{0.1\text{MPa}}, \quad (2)$$

$$\mathbf{B}_{6\text{K}}^{1.6\text{GPa}} = \beta^2 \mathbf{B}_{10\text{K}}^{0.1\text{MPa}}, \quad (3)$$

ここで α, β は原子変位量, 温度因子に掛かるフィッティングパラメータである。これらをもとに我々は構造因子を計算し, ドメイン比を考慮して強度を計算し実測値と比較した。強度を算出する際, ドメイン比は次の様に考慮した。

$$|I|_{\text{cal.}} = \sum_{i=A, B} a_i |F_i|^2 L, \quad (4)$$

ここで F_A, F_B は各ドメイン (A, B パターン) の構造因子, L は Lorentz 因子, a_A, a_B はドメイン比であり, $a_A : a_B = \gamma : (1 - \gamma)$ で関係付けられる。 γ が第 3 のフィッティングパラメータである。

計算結果と観測強度の比較を Fig. 5 に示す。最終的に得られたパラメータは $\alpha = 0.274, \beta = 0.63, \gamma = 0.43$ であった。強度計算の結果は観測の強度変化をよく説明しており構造モデルが良好であることを裏付けている。信頼度因子は基本反射, 超格子反射それぞれ $R_F(I) = 12.7\%, R_S(I) = 20.0\%$ である。構造因子 F に対する信頼度因子を求めているので見た目よりも高くなっている。次に, 観測強度と計算強度を両軸にとったプロットを Fig. 6 に示す。 $|I|_{\text{cal.}} = |I|_{\text{obs.}}$ の直線に良く乗り, これも強度計算がうま

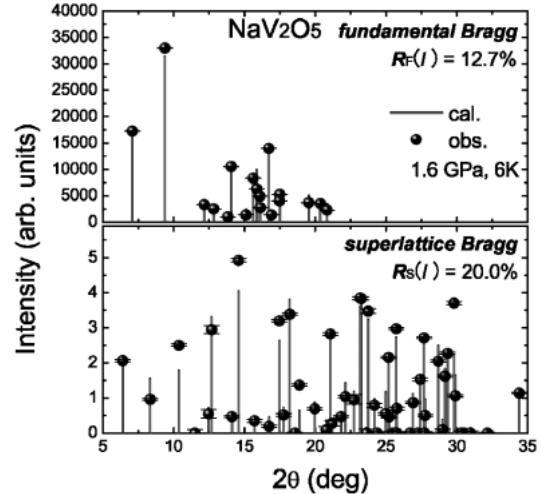


Fig. 5 Observed fundamental Bragg intensities vs. calculated intensities (upper panel) and observed superlattice Bragg intensities vs. calculated intensities (lower panel)¹⁷⁾.

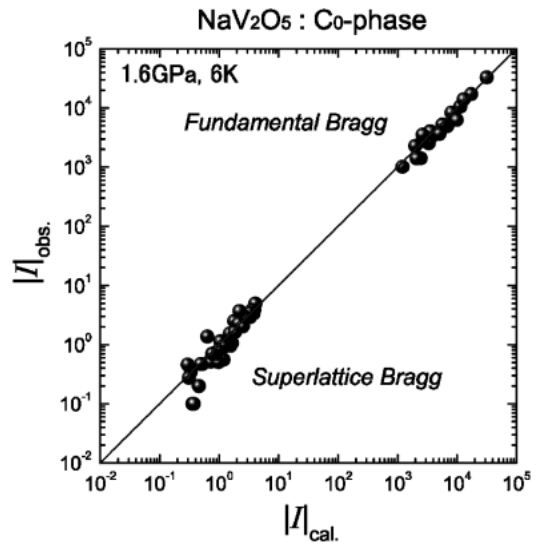


Fig. 6 Plot of $|I|_{\text{cal.}}$ versus $|I|_{\text{obs.}}$ ¹⁷⁾.

くいていることを示し, また消衰効果が無視できる事を示している。

得られたパラメータの意味を考えると, C_0 相への相転移に伴う原子変位量は $C_{1/4}$ 相へのそれと比べて 27.4% にまで減衰し, 原子振動も 63% まで低下する。ドメイン比は $A : B = 43 : 57$ となったが, この程度のアンバランスさは常圧下でも観測されているので問題ない。ここで最も重要な事実は C_0 相の構造が A パターンで説明できたこと, そして, その原子変位量が 27.4% にまで低下したことである。常圧下のセンスで考えれば, その分不均化する電荷総量は減っているという事になるが実際はどうか, という疑問が出てくる。そこで我々は C_0 相での電荷不均化の状態を直接捉えるために共鳴 X 線回折実験を試みた。

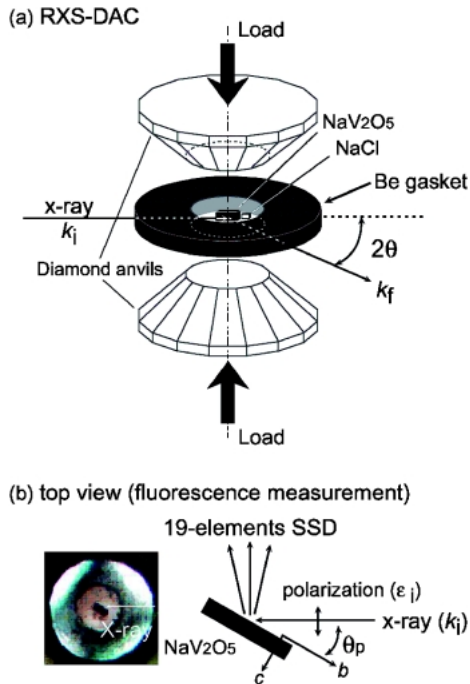


Fig. 7 (a) The layout of RXS-DAC. 5.47 keV x-ray comes into and out from the sample chamber through the Be gasket¹⁷⁾. (b) Geometry (top view) of the fluorescence measurement under high pressure. 19-SSD was set at the ninety degrees direction in a horizontal plane, where the polarizations of the incident x-ray is π_i . Sample was set for giving the $c \parallel \varepsilon_i$ component and got the acceptance by the ac -plane, where the sample was inclined about thirty degrees ($=\theta_p$) from $k_i \parallel b$ ¹⁷⁾.

3. C₀ 相の電荷不均化

共鳴 X 線回折はこれまでも NaV₂O₅ の C_{1/4} 相の電荷配列を決定する上で重要な役割を果たしてきた¹⁴⁾。しかし、共鳴エネルギーが 5.47 keV とかなり低いので、ダイヤモンドを光学窓とする DAC での実験は不可能であった。そこで我々は、Fig. 7(a) に示すような光学窓にベリリウムを使う共鳴 X 線回折専用の DAC を開発した。回折実験は、このエネルギー領域まで到達可能で四軸回折計を持つビームラインとしては 2002 年当時に国内最高強度を誇った PF の BL-16A2 で行った。試料は DAC 中に入射偏光に対して $c \parallel \varepsilon_i$ となるようにセットされている。圧力マーカーとして NaCl 単結晶を同封した²¹⁾。

今回我々は 15/2 1/2 L ($L=1/4$ and 0) 反射に注目した。指数は室温の斜方晶セルで付けている。中尾らのこれまでの報告¹⁴⁾ から、15/2 1/2 L 反射は電荷配列に敏感な反射である事が既に分かっている。また、 $L=1/4$ と 0 の反射強度は直接比較できる。Fig. 8(a) に、0.1 MPa (大気圧)、0.6 GPa (以上、 $L=1/4$)、1.2 GPa ($L=0$) で得られたエネルギープロファイルを示す。3 つのピークに対してそれぞれ圧力依存性が異なる事が見て取れる。まず、一番重要なメインエッジ (図中 E_B) の圧力に依存しないピー

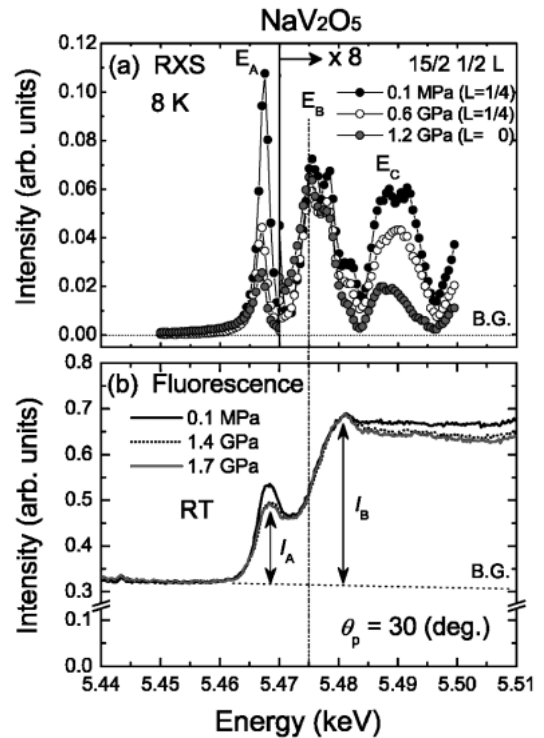


Fig. 8 (a) The energy scans at $Q = (15/2 \ 1/2 \ L)$ observed at 0.1 MPa ($L=1/4$, C_{1/4}-phase), 0.6 GPa ($L=1/4$, C_{1/4}-phase) and 1.2 GPa ($L=0$, C₀-phase) at 8 K¹⁷⁾. Note that the intensities above 5.47 keV are multiplied by 8. (b) Pressure dependence of the fluorescence spectra from NaV₂O₅ taken at 0.0, 1.4, 1.7 GPa¹⁷⁾.

クについて説明する。NaV₂O₅ の場合、電荷不均化由来の共鳴スペクトルは V⁴⁺、V⁵⁺ の異常分散項の差分で表される。電荷不均化により発生する V⁴⁺、V⁵⁺ サイトの吸収端が数 eV ずれている為、15/2 1/2 L 反射では K 吸収端のメインエッジにおいて大きな共鳴強度が観測される。また、その強度変化がそのまま電荷不均化度を表している。今回の様にメインエッジ強度が圧力で変化しないという事は、電荷不均化が圧力によって抑制されていないことを示している。原子変位は大きく抑制されているが、その事が電荷不均化状態にははさほど影響を与えていないという驚く結果となった。

それでは、他の 2 つのピークの圧力依存性はどのように説明されるであろうか。プリエッジ (図中 E_A) に関しては次のように説明できる。Fig. 8(b) に後から測定した蛍光強度の圧力依存性を示す。測定は SPring-8 の BL22XU²²⁾ で行った。実験配置は Fig. 7(b) に示すとおりである。Fig. 8(b) から得られた I_A/I_B を Fig. 9(a) に示す。プリエッジ強度が圧力印加によって減少しているのが分かる。プリエッジ強度の発生原因は注目するバナジウムイオン周りの環境が大きく影響している²³⁾。Fig. 9(c) に示すように積層 (c 軸) 方向には $O_{apical} - V - O'_{apical}$ が大きく非対称であり、その非対称性のために本来禁制となる $1s \rightarrow 3d$ 遷移が、入射 X 線の偏光が $c \parallel \varepsilon_i$ の場合許容される。ところ

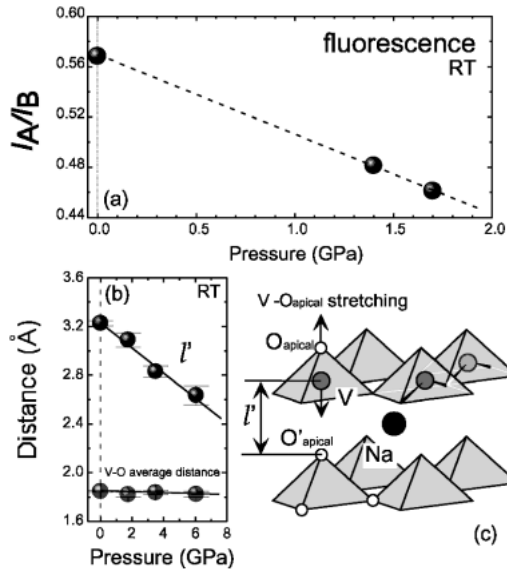


Fig. 9 (a) Pressure dependence of I_A/I_B at RT¹⁷⁾. (b) Pressure dependence of the V-O_{apical} distance l' at RT²⁴⁾. The V-O_{apical} distance (l') of NaV₂O₅ is known to be strongly compressible, while the V-O_{apical} distance is only slightly affected by the pressure application^{24,25)}. Therefore, the O_{apical}=V...O_{apical} antisymmetry along the *c*-axis can be improved by the pressure application. (c) The V-O_{apical} distance and l' are defined as shown.

が、圧力をかけてゆくと層間距離が異方的に大きく縮むので (Fig. 9(b))^{24,25)} 急速に対称化する方向へ進み 1s→3d 遷移が不活性化する。そのため、プリエッジ強度が小さくなる。結局、Fig. 8(a)の E_A で見ていた強度変化は主にこの理由によるものではないかと考えられる。 E_C についても蛍光強度の減少と何らかの関係があると思われるが、この領域は圧力下の異常分散項をしっかりと求めてみないと、正確な事は言えない。

4. 考察

これまでの実験から、高圧側の基底状態 (C_0 相) と低圧側の基底状態 ($C_{1/4}$ 相) の関係は次のようであった。(1) C_0 相は $C_{1/4}$ 相から一層を取り出し (A パターン)、その原子変位を抑制したモデルで説明可能。(2)ただし、電荷不均化度は圧力に依存せず常圧下と同程度に秩序化している。

この事実を素直に受け止めれば、Ising 変数は $C_{1/4}$ 相から取り出した一層そのもの (原子変位込みの A パターン) ではなくて、電荷配列パターン (A, A') であって、原子変位 (格子) はそれに線型に結合したものであると考える方が自然であり、現実的である。よって、NaV₂O₅ は Ising spin-phonon 結合系の問題に帰着される。

4.1 Ising spin-phonon 結合

Ising spin-phonon 結合に関しては1970年代に山田安定らによって既に導入され、実際の系^{7,8)}にも適用されてい

る。その取り扱いを簡単に紹介する。Ising spin-phonon 結合系のハミルトニアンは次のように書かれる⁷⁾。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, s} (p_{\mathbf{k}, s} p_{\mathbf{k}, s}^* + \omega_{\mathbf{k}, s}^2 q_{\mathbf{k}, s} q_{\mathbf{k}, s}^*) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_{\mathbf{k}, s} \sum_i \frac{\omega_{\mathbf{k}, s}}{\sqrt{N}} g_{\mathbf{k}, s} q_{\mathbf{k}, s} \sigma_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}, \quad (5)$$

ここで $q_{\mathbf{k}, s}$ は波数 \mathbf{k} モード s のフォノン系の規準座標、 $\omega_{\mathbf{k}, s}$ はそのモードの振動数、 N は系のユニットセル数、 $p_{\mathbf{k}, s}$ は $q_{\mathbf{k}, s}$ に共役な運動量、 J_{ij} は距離 r_{ij} だけ離れた σ_i と σ_j (Ising スピン) の間の相互作用、 $g_{\mathbf{k}, s}$ は spin-phonon coupling 定数である。これらをカノニカル変換⁷⁾すると次の様にスピン系とフォノン系に分離でき、スピン系を見れば通常の ANNNI モデルに還元された事になる。

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, s} (P_{\mathbf{k}, s} P_{\mathbf{k}, s}^* + \omega_{\mathbf{k}, s}^2 Q_{\mathbf{k}, s} Q_{\mathbf{k}, s}^*) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{\text{eff}} \sigma_i \sigma_j, \quad (6)$$

ただし、Ising スピン間相互作用に次のような有効相互作用⁷⁾が導入される。

$$J_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, s} \frac{1}{N} g_{\mathbf{k}, s} g_{\mathbf{k}, s}^* e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} + J_{ij}. \quad (7)$$

この中身に Ising spin-phonon 結合定数 $g_{\mathbf{k}, s}$ が入り込んでいる事に注目してもらいたい。この事は、フォノン系を介して Ising スピン同士が相互作用する可能性を示している。

ここで話を NaV₂O₅ に戻す。NaV₂O₅ は理想的な悪魔の花物質であることから ANNNI モデルと比較して考えると、Ising スピン間 “近接” 相互作用は $J_1 > 0$ である。NaV₂O₅ の場合 Ising スピンは A パターン電荷配列そのものであるから、どうして A パターン電荷配列の上 (又は下) に同じ A パターン電荷配列が来ようとするのか、電荷間クーロン反発を考えると直感的にはなかなか理解できない。しかし、Ising spin-phonon 結合を考える事でそのような強制的相互作用の可能性がでてくる。また、フォノンは長距離に伝播できるので次近接さらにはその先のスピン間相互作用を媒介することも可能である。実際に、 A_2BX_4 型誘電体の悪魔の花においては第三近接まで取り込む事によってその振る舞いが説明されたが、その長距離力の起源はフォノンであると言われている⁸⁾。

4.2 $-J_2/J_1$ と圧力の関係

最後に ANNNI モデルから得られる相図と NaV₂O₅ の相図をもっと広い領域で見比べてみる。Fig. 10 には ANNNI モデルに基づいた (a) 相互作用比 $-J_2/J_1$ による T_c の変化

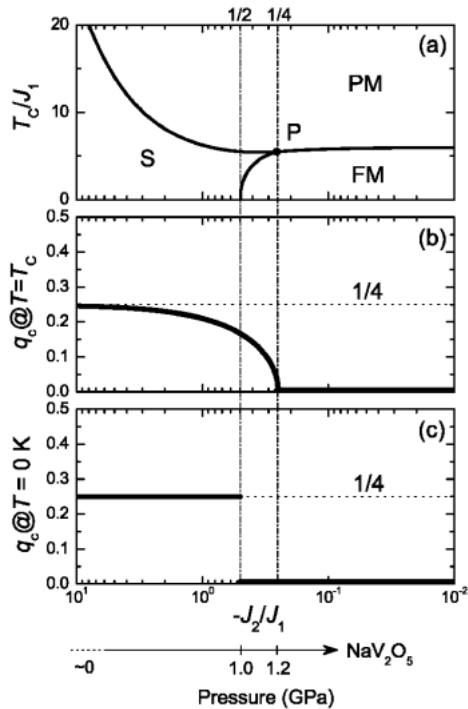


Fig. 10 Characteristic properties of T_c and q_c of the ANNNI system. (a) T_c as a function of $-J_2/J_1$. PM: Paramagnetic, FM: Ferromagnetic, S: Sinusoidal, P: Lifshitz point. [(b) and (c)] q_c at T_c and 0 K as a function of $-J_2/J_1$, respectively. The pressure scale in the case of NaV₂O₅ system is also shown¹⁷⁾.

を、(b)には T_c における q_c の変化を、(c)には 0 K における q_c の変化を示した^{1,2)}。高次の整合相は S: Sinusoidal として一括表記している。横軸は対数表示になっている事に注目して欲しい。para 相から直接 $q_c = 1/4$ の相に入るには $-J_2/J_1$ がかなり小さくなくてはならない事に気付く。

Fig. 1(b) 右肩の広域相図を見てみると、NaV₂O₅ においては常圧下では中間相を経ずに直接 $q_c = 1/4$ 相に入っている。よって、 $-J_2/J_1$ は非常に小さい事が予想される。さらに、 $-J_2/J_1 = 0.5$ は 1.0 GPa、 $-J_2/J_1 = 0.25$ は 1.2 GPa に対応することが実験的に分かっている。この二つの圧力を実際に相図に入れたのが **Fig. 10** の一番下の横軸である。このことから NaV₂O₅ においてはわずか 1 GPa 程度の圧力によって相互作用比 $-J_2/J_1$ が 1~2 桁程変化していると考えられる。

格子定数が 1 GPa で高々 0.2% 程度の変化しかしない事^{24,25)} を考えれば、この異常な変化は $1/r$ で変化するクーロン反発のみでは説明が付かない。やはり、何らかの形で格子系との相互作用が効いているのでは無いだろうか。

それでは、高圧下においてフォノンとはどのような振る舞いをするのか？ 残念ながら我々の手持ちのデータはここまでであるが、ドイツのグループ^{26,27)} によって室温における高圧下ラマン散乱の結果が報告されており、示唆的である。その報告によれば、453 cm⁻¹ 付近の electron-phonon

結合モードが 6 cm⁻¹/GPa 程度、972 cm⁻¹ 付近の $V = O_{apical}$ out-of-plane 伸縮モードが -4 cm⁻¹/GPa 程度の大きな変化を示すとのことである。圧力に対して非常に敏感なモードが幾つかある事は、 $-J_2/J_1$ の大きな変化、さらにはこれまで述べてきた Ising spin-phonon 結合による Ising スピン (電荷配列パターン) 間相互作用の媒介、という主張を後押ししているように思える。

競合する相互作用の中身に関しての議論はここまでである。電荷とフォノン (格子) の結合はそれだけ取り上げても面白いテーマなので、機会があれば非弾性散乱などを通じて研究を続けてゆきたいと思っている。

5. 結言に代えて：悪魔の花、その後

今回の一連の実験から、スピン系、格子系に引き続き電荷系において悪魔の花が、しかも理想的な形で見つかった、と言って良いように思う。電荷が V-O-V のどちらの V サイトにいるかという二者択一的な振る舞いが、結局は系を本物のスピンよりもより理想的な Ising スピンにし、理想的な悪魔の花を咲かせたことは興味深い。NaV₂O₅ が層状化合物であることも相互作用が一軸性である事と無縁では無いだろう。また、Ising スピン間相互作用にクーロン反発のみを考えただけでは得られない近接相互作用 ($J_1 > 0$) の存在は、電荷の集合体が格子系を媒介する事によって、場合によっては正に相互作用することも有りうる事を示してくれている。

それでは、格子、スピン、電荷に続くもう一つの自由度「軌道」において悪魔の花は存在するであろうか。これに関しては、マルチフェロイック物質に於いて軌道系悪魔の花とも言うべき相図の存在の可能性が木村、石原ら²⁸⁾ によって示された。

また最近では新種の悪魔の花も見つかっている。NaV₂O₅ においては電荷不均化した層間の相互作用が格子系を媒介して競合する相互作用を演出していたが、Sr_{1/3}V₂O₅ においては格子系自身が主導的立場にあり、電荷系と競合しているというシナリオである²⁹⁾。今後の研究の展開が待たれる。ここまで我々は Ising の自由度の範囲内で議論してきたが、もう少し自由度を増やして XY 的になったらどうであろうか。この ANNNXY モデルに基づく悪魔の花もさらに複雑化して存在し、液晶で実現されているようである³⁰⁾。このように、新種の悪魔の花はまだまだ咲き続ける。

追伸：紙面の関係で本稿では触れずじまいであったが、NaV₂O₅ の一連の構造物性研究に関するレビュー³¹⁾ を参照されたい。時系列で書かれており当時の臨場感を持って読む事が出来る。

謝辞

本研究を遂行するにあたっては、仁宮恵美 (TDK)、澤

博 (KEK-PF), 西正和 (東京大学物性研究所), 妹尾仁嗣, 石井賢司 (日本原子力研究開発機構) 各氏に有益な助言, 議論等をしていただきました。感謝申し上げます。また, 本研究を遂行するにあたり, 著者の一部は理研 NOP プロジェクト, 科学研究費補助金 (若手 B, Proposal 14740221), 科研費特定領域研究 「フラストレーションが創る新しい物性」 (19052001, 19052002, 19052004) の援助を受けています。放射光 X 線回折実験は JASRI 課題 (No. 2002B0277-ND1-np, No. 2003A2277-CD1-np) 及び, PF 課題 (Proposal 2001G255) のもとで行われました。本稿でも紹介いたしました共鳴 X 線回折用 DAC は (故) 豊嶋識明氏 (協和製作所) と共同で開発しました。ここに氏のご冥福をお祈り申し上げます。

参考文献

- 1) P. Bak and J. von Boehm: Phys. Rev. B **21**, 5297 (1980).
- 2) P. Bak: Rep. Prog. Phys. **45**, 587 (1982).
- 3) R. Bruinsma and P. Bak: Phys. Rev. B. **27**, 5824 (1983).
- 4) ペア・バック著「悪魔の階段」: パリティ **02**, 2 (1987). Per Bak 自身による悪魔の階段の解説.
- 5) P. Bak and J. von Boehm: Phys. Rev. Lett. **42**, 122 (1979).
- 6) 下村 晋, 浜谷 望, 藤井保彦: 固体物理 **31**, 1 (1996). 関連論文はこの中で紹介されている.
- 7) Y. Yamada *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **32**, 1565 (1972).
- 8) Y. Yamada and N. Hamaya: J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3466 (1983).
- 9) M. Isobe and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1178 (1996).
- 10) K. Ohwada *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 639 (2000).
- 11) K. Ohwada *et al.*: Phys. Rev. Lett. **87**, 086402 (2001).
- 12) K. Ohwada *et al.*: Mod. Phys. Lett. B **20**, 199 (2006).
- 13) H. Seo and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2602 (1998).
- 14) H. Nakao *et al.*: Phys. Rev. Lett. **85**, 4349 (2000).
- 15) Y. Fujii *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 326 (1997).
- 16) T. Yoshihama *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 744 (1998).
- 17) K. Ohwada *et al.*: Phys. Rev. B **76**, 094113 (2007).
- 18) H. Sawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 385 (2002).
- 19) E. Ninomiya: Ph.D. thesis, Chiba University, 2003.
- 20) K. Ohwada *et al.*: Phys. Rev. Lett. **94**, 106401 (2005).
- 21) C. S. Menoni and I. L. Spain: High Temp.- High Press. **16**, 119 (1984).
- 22) T. Shobu *et al.*: AIP Conf. Proc. No. 879 (AIP, New York, 2007), p. 902.
- 23) O. Šipr *et al.*: Phys. Rev. B **60**, 14115 (1999).
- 24) K. Ohwada *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3286 (1999).
- 25) I. Loa *et al.*: Phys. Rev. B **60**, R6945 (1999).
- 26) I. Loa *et al.*: Solid State Commun. **112**, 681 (1999).
- 27) I. Loa *et al.*: Phys. Status Solidi B **215**, 709 (1999).
- 28) T. Kimura, S. Ishihara *et al.*: Phys. Rev. B **68**, 060403 (R) (2003).
- 29) H. Ueda, T. Yamauchi *et al.*: 例えば日本物理学会講義要集, 23pWJ-6 「電荷秩序の引き起こす超伝導と悪魔の階段」
- 30) M. Yamashita and S. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1797 (1999).
- 31) 藤井保彦他: 固体物理 **37**, 627 (2002).

● 著者紹介 ●



大和田 謙二

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・研究員

E-mail: ohwada@spring8.or.jp

専門: 構造物性

【略歴】

1996年関西学院大学理学部卒業, 2001年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士 (理学)。日本原子力研究所博士研究員を経て, 2003年10月より現職 (2005年10月改組)。



藤井保彦

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・部門長, J-PARC センター・アドバイザー

E-mail: fujii.yasuhiko@jaea.go.jp

専門: 中性子・X線散乱による物性研究

【略歴】

1970.8 大阪大学大学院理学研究科博士課程中退, 1970.9-1979.3 東京大学物性研究所助手, 1973.9 理学博士 (大阪大学), 1979.4-1981.10 米国ブルックヘブン国立研究所物理部副主任研究員, 1982.11-1987.12 大阪大学基礎工学部助教授, 1988.1-1991.12 筑波大学物質工学系教授, 1992.1-2004.3 東京大学物性研究所教授, この間1993.4-2003.3 同附属中性子散乱研究施設長, 2004.6年東京大学名誉教授, 2004.4-2005.9 日本原子力研究所中性子利用研究センター長, 2005.10 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・副部門長, 2007.10より現職。

● 著者紹介 ●

**村岡次郎**

はづき国際特許事務所。

【略歴】

2003年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了，理学修士。2003-2005年全日本空輸株式会社。2006年5月より現職。

**中尾裕則**

東北大学大学院理学研究科・助教

E-mail: nakao@iyo.phys.tohoku.ac.jp

専門：構造物性

【略歴】

1999年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了，博士(理学)。高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 助手を経て，2002年1月より現職。

**村上洋一**

東北大学大学院理学研究科物理学専攻・教授

E-mail: murakami@iyo.phys.tohoku.ac.jp

専門：構造物性学

【略歴】

1985年大阪大学大学院基礎工学研究科物理学専攻博士課程修了，工学博士。筑波大学物質工学系講師，東京大学理学部助手，高エネルギー加速器研究機構助教授を経て，2001年4月より現職。

**野田幸男**

東北大学多元物質科学研究所 教授・研究所副所長・大学評議員

E-mail: ynoda@tagen.tohoku.ac.jp

専門：構造物性

【略歴】

1977年大阪大学理学研究科物理学専攻博士課程修了，理学博士。1977年-1979年ブルックヘブン国立研究所研究員，1979年-1989年大阪大学教養部・基礎工学部助手，1989年-1998年千葉大学理学部助教授・教授，1998年-現在東北大学科学計測研究所・多元物質科学研究所教授。

**大隅寛幸**

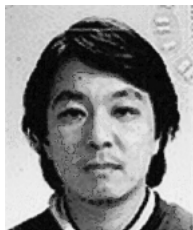
理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター・研究員

E-mail: ohsumi@spring8.or.jp

専門：固体物理，X線回折

【略歴】

2000年慶應義塾大学大学院理工学研究科物理学専攻博士課程修了，博士(理学)。2000年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中核の研究機関研究員，2001年勅高輝度光科学研究センター。2007年10月より現職。

**池田 直**岡山大学大学院自然科学研究科・教授
専門：固体物性

【略歴】

理学博士，早稲田大学理工総合研究センター，筑波大学，高輝度光科学研究センターを経て，現在岡山大学大学院自然科学研究科教授。磁性と誘電性の境界領域の実験研究を行っている。趣味は引っ越し。

**菖蒲敬久**

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門放射光科学研究ユニット・副主任研究員

E-mail: shobu@spring8.or.jp

専門：材料強度，構造物性

【略歴】

2001年千葉大学大学院自然科学研究科物質科学専攻博士課程中退。2001-2008年スプリングエイトサービス株式会社より(日本原子力研究開発機構(2001-2006年は日本原子力研究所)へ技術開発協力員として出向。2006年工学博士(名古屋大学)取得。2008年4月より現職。

**磯部正彦**

東京大学物性研究所物質設計評価施設・技術専門職員

専門分野：無機固体化学

E-mail: isobe@issp.u-tokyo.ac.jp

【略歴】

1991年千葉大学理学部化学科卒業。東京大学物性研究所 文部技官。1999年論文博士(理学)(東京大学)。新規強相関電子系物質の開発研究に従事。2005年4月より現職。

**上田 寛**

東京大学物性研究所・教授

E-mail: yueda@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：固体化学

【略歴】

1977年京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了，理学博士。1979年京都大学理学部助手。1988年京都大学理学部講師。1989年東京大学物性研究所助教授。1997年9月より現職。

Devil's flower resulting from a successive charge disproportionation of NaV_2O_5 —Understanding of the details of the Ising spin and the competitive interactions which made the devil's flower bloom—

Kenji OHWADA¹, Yasuhiko FUJII², Jiro MURAOKA³, Hironori NAKAO⁴,
Youichi MURAKAMI⁴, Yukio NODA⁵, Hiroyuki OHSUMI⁶, Naoshi IKEDA⁶,
Takahisa SHOBU¹, Masahiko ISOBE⁷, Yutaka UEDA⁷

¹Quantum Beam Science Directorate (in SPring-8), Japan Atomic Energy Agency,
1-1-1 Kouto, Sayo, Sayo-gun, Hyogo, 679-5148, Japan

²Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency,
2-4 Shirane, Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

³Hazuki International, 3-1-3 Yotuya, Shinjyuku, Tokyo 160-0004, Japan

⁴Department Physics, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

⁵Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

⁶Japan Synchrotron Radiation Research Institute (SPring-8),
1-1-1 Kouto, Sayo, Sayo-gun, Hyogo, 679-5198, Japan

⁷Materials Design and Characterization Laboratories, Institute for Solid State Physics,
The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Abstract Devil's flower has been found in a temperature–pressure phase diagram of NaV_2O_5 , which shows a charge disproportionation (CD) at ambient pressure. By a complementary use of an x-ray structural analysis and a resonant x-ray diffraction, which is sensitive to CD, we have investigated the structural relationship between two ground states appeared in lower and higher pressure regions including the charge arrangements. It has been clarified that two equivalent types of charge arrangement in CD correspond to the Ising variable in NaV_2O_5 . The atomic shifts are regarded as linearly coupled to the Ising spins. The results lead us to the conclusion that the devil's flower blooms in a charge-disproportionation system. The results also lead us to a hypothesis that the competitive interactions between Ising spins may result from the Ising spin-phonon coupling.