パイロクロアネットワークの d^2 三量体とd^3 四量体

[1] 要旨

スピネル型の結晶構造を持つ AlV_2O_4 では、平均価数+2.5 の V が三量体と四量体を形成する特異な格子変形が報告されて注目を集めてきたが、その起源は未解明であった。本研究において、AlV_2O_4の電子状態を硬X線光電子分光で調べたところ、V が+2 価と+3 価に価数分離していることが判明した。三量体および四量体の V-V 結合を形成する V の 3d 軌道を解析することによって、d^2 電子配置となる+3 価の V が三量体を形成し、d^3 電子配置の+2 価の V が四量体を形成することで AlV_2O_4の格子変形が説明できることがわかった。

[2] 本文

遷移金属化合物の遷移金属 d 軌道が電子で完全に満たされていない場合、電子格子相互作用や電子間相互作用によって、様々な電荷秩序や軌道秩序が発現する。特に、通常は立方晶のスピネル型構造において、特定の d 軌道のみが電子で占められて秩序化するという軌道秩序に伴って、正方晶や三方晶へと対称性が低下する物質群が盛んに研究されてきた。それらの中で、AlV_2O_4 では平均価数+2.5 の V が三量体と四量体を形成して三方晶となる特異な格子変形が報告された。この複雑な格子変形は軌道秩序だけで説明することができず、その微視的な機構は謎として残されていた。

最近、早稲田大学先進理工学部、東京理科大学先進工学部、SPring-8 のメンバーを中心とする研究グループは、AlV_2O_4 の電子状態を硬 X 線光電子分光(HAXPES)で測定し、V の価数が+2 と+3 に分離していることを発見した。三量体および四量体の V-V 結合を形成する V の 3d 軌道を解析することによって、d^2 電子配置の+3 価と d^3 電子配置の+2 価がそれぞれ三量体と四量体を形成するモデルを提案し、AlV_2O_4 の格子変形を微視的に説明することに成功した。この成果はJPSJの 2024 年 7 月号に掲載された。

AlV_2O_4 では V の平均価数が+2.5 であり、V あたりの 3d 電子数は整数ではない。+2 価の V^{2+}は 3 個の 3d 電子（d^3 電子配置）、+3 価の V^{3+}は 2 個の 3d 電子（d^2 電子配置）を持ち、5 種類の 3d 軌道のうち、低エネルギー側にある d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道のいずれかにこれらの電子が収容される。図 1(a)に、AlV_2O_4 の V $2p_{3/2}$（スピン軌道結合によって分裂した j=3/2 の 2p 電子）内殻電子を 7.94 keV の硬 X 線で励起した HAXPES スペクトルを示す。514 eV 付近と 517 eV 付近に 2 つの成分が観測されており、状態が異なる 2 種類の V サイトの存在が示唆される。V $2p_{3/2}$ 内殻の結合エネルギーは、V の 3d 電子の遮蔽効果によって低下し、3d 電子数の多い V^{2+}の方が V^{3+}よりも低エネルギー側に出現する。また、V^{2+}と V^{3+}のそれぞれの成分は高エネルギー側に裾を引いた左右非対称な形状になることが知られている。2 個の Voigt 関数という関数を用いて非対称な形状を表現しながら、実験結果の V^{2+}と V^{3+}の成分をフィッティングすることで、V^{2+}と V^{3+}の V サイトの比率が 1:1 に近く、平均価数の+2.5 価と矛盾しないことが確認できる。

スピネル型結晶構造では、V サイトが正四面体を形成し、その正四面体が各頂点を共有しながらパイロクロアネットワークとよばれる配列を形成する。図 1(d)では、各 V サイトはd_{xy}, d_{yz}, d_{zx} を表す四葉型の電子軌道あるいは黒丸（軌道無秩序サイト）で示されている。図中に示されたようにx, y, z 軸を定義すると、正四面体の稜線に沿った(1,1,0), (0,1,1), (1,0,1), (1,-1,0), (0,1,-1), (-1,0,1)の 6 方向に V サイトが一列に並んでいることがわかる。d_{xy} 軌道は(1,1,0)と(1,-1,0)方向に、d_{yz} 軌道は(0,1,1)と

(0,1,-1)方向に、d_{zx} 軌道は(1,0,1)と(-1,0,-1)方向に軌道が重なり、図 1(b), (c)に赤線で示すような 1 次元バンドを形成する。また、(1,1,1)面に垂直な(1,-1,0), (0,1,-1), (-1,0,1)の 3 本の直線のうち 2 本の交点にある V サイトはカゴメネットワークを形成する。2 個の d 電子を持つ V^{3+}をこのカゴメネットワークに配置すると、3 方向の 1 次元バンドの半分が 3 個の電子で占有され [図 1(b)]、V-V 間距離が長短を交互に繰り返す 2 倍周期の変形をすることでバンドギャップが形成され安定化する。実空間では、お互いに向き合った d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道のいずれかが太線で示す短い V-V 結合を形成し、橙色で示した三量体が完成する。この状況から半数の V サイトはさらに余分な 3d 電子を獲得して V^{2+}となることが期待できる。その電子は(1,1,0), (0,1,1),(1,0,1)方向の 1 次元バンドの 1/4（電子 2 個分）を占有する [図 1(c)]。このとき、4 倍周期で V-V の二量体が形成される変形によってバンドギャップが形成され安定化する。上記の三量体にこの V-V 結合を付加すると、図中に紫色で示した V^{2+}による四量体が得られる。カゴメネットワーク上にない三角配置の V が 4 倍周期の二量体形成に寄与するために増える d 電子は 1 個であり、(111)方向に V^{2+}（カゴメ）-V^{2+}（三角）-V^{3+}（カゴメ）-V^{3+}（三角）と配置となる[図 1(d)]。

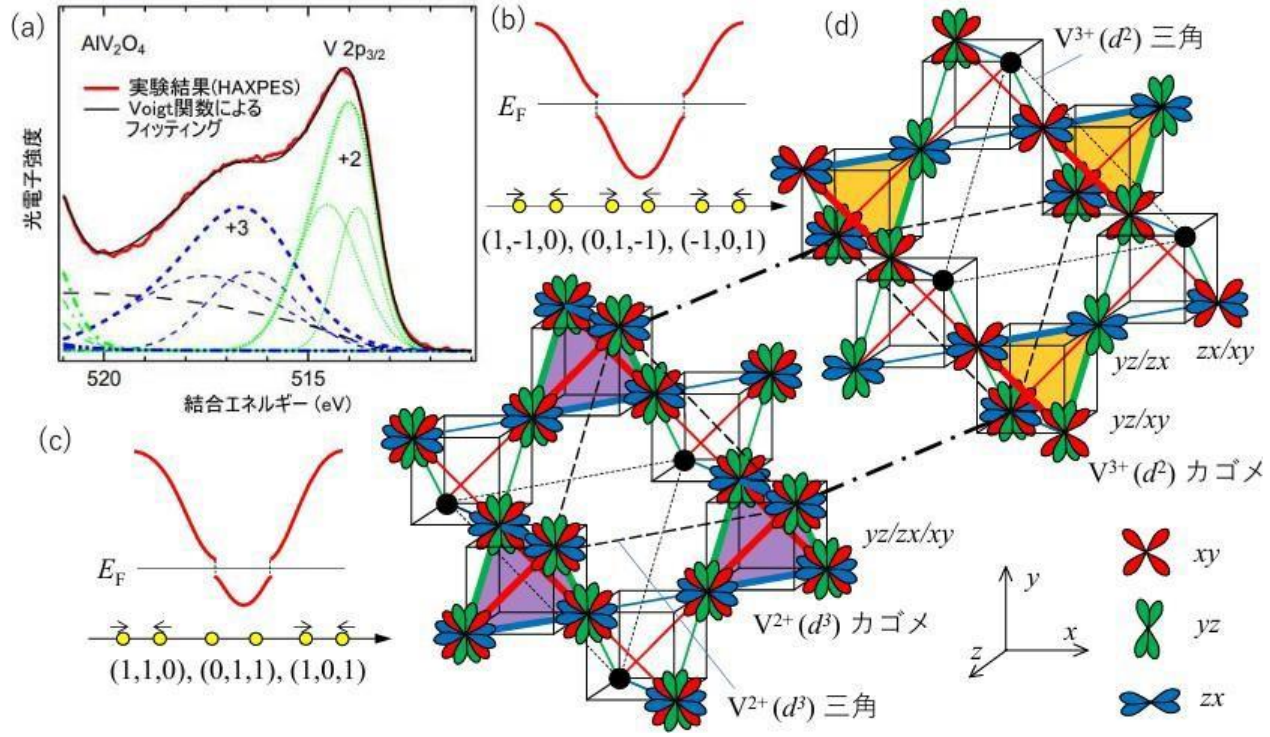

図 1. (a) V $2p_{3/2}$ 内殻の HAXPES の実験結果とフィッティングによる解析。緑線が価数+2 の V^{2+}サイト、青線が価数+3 の V^{3+}サイトの成分を示し、それぞれ 2 個の Voigt 関数で非対称な形状を表現している。(b) V サイトが(1,-1,0), (0,1,-1), (-1,0,1)の 3 方向に形成する V の 3d バンドの 2 倍周期の二量体化。(c) V サイトが(1,1,0), (0,1,1), (1,0,1)の 3 方向に形成する V の 3d バンドの 4 倍周期の二量体化。三量体と合わせて四量体となる。(d) V のパイロクロアネットワークでの電荷軌道モデル。(111)方向に垂直な平面内で三量体化する層（右上）と四面体内で四量体化する層（左下）に分かれる。

原論文（2024 年 6 月 28 日公開済）

Charge Disproportionation for Trimerization and Tetramerization in Spinel-Type AlV_2O_4

M. Okawa, R. Shimoyama, R. Takayanagi, A. Yasui, E. Ikenaga, T. Katsufuji, T. Saitoh, and T. Mizokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 074709 (2024).

＜情報提供：溝川貴司（早稲田大学 先進理工学部）
齋藤智彦（東京理科大学 先進工学部）＞