〔最近の研究から〕

モリブデン酸化物及びブロンズの超伝導と
電荷密度波

分子科学研究所 佐藤正俊

Masatoshi Sato : CDW and Superconductivity in Molybdenum Oxides and Bronzes.

Results of the experimental studies mainly from the structural view point on the electron-phonon interaction in various molybdenum oxides and bronzes are reported. The Peierls transition and the CDW sliding motion in blue bronzes are studied by neutron and X ray techniques and NMR. A competition between CDW and superconductivity in $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ and molybdenum purple bronzes are observed. The anomalous resistivity upturn followed by the occurrence of the superconductivity with decreasing temperature observed in $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ is discussed in relation to Anderson localization.

1. はじめに

厳密ではないが三元の最高級遷移金属酸化物 A_xTO_y (A, Tはそれぞれアルカリ金属等, 遷移金属元素) をブロンズと呼ぶ. A_xWO_3 の色相から名付けられたいが現在では一般的名称になってきた. このブロンズや Magnéli 相酸化物シリーズ TO_{y-3} ではそれぞれA原子や Crystal Shear (CS) 面の存在による酸素不足から伝導電子が TO_y バンド内に供給され電気伝導が生じる. 主たる構成要素は TO_6 八面体でその連結による骨格ができているので分子集合体のように見ることもできる. 又ブロンズ内のA原子配列に一見 graphite intercalation compounds と似た点もある^{1,2)} が特に電子格子相互作用が大きいという点でそれとは異質の物性研究対象である. 即ち超伝導や電荷密度波 (CDW) の研究領域で興味深い性質を示す.

今日の超伝導研究には, 密接に関連した二つの方向があるように見える. 一つは初めから high-T_s (T_s は超伝導転移温度) を念頭においたもので種々の物質系, 例えば heterogeneous 構造の物質, 低次元 (有機) 導体, よく知られた式 $T_s \sim \omega \exp \{-1/N(o)V\}$ の pre-factor ω の大きな物質等, の導入の試みがそれに当たり, 第二の方向は, いわゆる弱結合 BCS 理論の枠外の物質を探索するもので, 電子局在³⁾, CDW-超伝導競合⁴⁾, A15型化合物⁵⁾ や f 電子の heavy fermion 超伝導系⁶⁾ の問題等が関連している. いずれにせよ実験的には「新しい特徴ある物質系」を導入して地道な努力を進めることが肝要であろう. このような認識から筆者はブロンズや類似系をこの新しい対象として取り上げてみた.

第1図は Chakraverty によって示された超伝導とCDWの相図である. これは種々の要因を度外視した簡単なもので問題も多いが, 簡単にいえば電子格子結合定数 λ が大きくなっていくと物質はCDW相になり超伝導転移温度 T_s がどこまでも大きくなることはないということになる. λ が大きい極限でのCDWは局在性が強くなるので, シングレット電子対 (バ

イボーロン) という描像で見ることでもある。図中にブロンズ系物質をあてはめて示してみた。5d→4d→3d 元素へとうつるにつれ電子波動関数が縮小するため T-O-T を介した電子トランスファーエネルギーが小さくなる。これに伴ってこれらの系の安定相は通常の超伝導体 A_xWO_3 ²⁾ から局在電子秩序相をもつ Ti_4O_7 ⁷⁾ や $A_xV_2O_5$ ⁸⁾ まで、即ち図の左から右へと移行する(但し後述するように x にも依存する)。種々問題があるにしても、とにかくこの相図の移り変わりの見える系が本稿で述べる系ということになろう。この図の金属・絶縁体 (M・I) 転移領域付近でどこまで λ の大きな金属相が実現するのか、そしてその領域の超伝導体はどんな特徴をもっているのか、等々を見出ししていきたいというのが直接の動機であった。

現在までのところ多くの物質例をひとつひとつ評価してきたという状況であり未だ上述の目的で満足すべき結果が出たとは言えないが、個々の物質の最近のトピックスを以下に記す。 A_xWO_3 の超伝導については以前の解説にあるので興味のある方はお読みいただくとして、ここでは主に Mo 系のいくつかの例を取りあげる。

2. 構造上の特徴

TO_6 八面体や TO_4 四面体連結による骨格と間隙の A 原子配列の例として第 2 図に (A) $K_{0.3}MoO_3$ ¹⁰⁾, (B) $K_{0.9}Mo_6O_{17}$ ¹¹⁾, Mo_nO_{3n-1} ¹²⁾ の模式的構造を示す。電気伝導は T-O-T という径路を通るが、T-O の距離があるしきい値を越すとおこらなくなる。Mo 化合物では実際の距離とこのしきい値の大小関係が微妙で構造のわずかな差異が伝導の性質に重要な意味をもつ。見方をかえれば、歪みと電子分布が密接に関係しているとも言える。このための電子偏在とスクリーニング効果の関係なども興味がわく。構造のわずかな異方性の反映による 1 次元的伝導性も多くの化合物に見られる。低次元伝導性自身はフェルミ面のネスティングを通して CDW 相を安定化しやすいので λ の大きな金属相実現には不利であるが逆につきない興味もある。第 2 図の (B),

第1図 超伝導と CDW の相図、図中にブロンズ系物質をあてはめてみた。

第2図 $K_{0.3}MoO_3$ (A), $K_{0.9}Mo_6O_{17}$ (B), Mo_nO_{3n-1} (ここでは $n=8$) の模式図。(B) の小さい丸は Mo 原子、酸素は多面体の頂点にある。他の丸は K 原子、模様のちがいは高さのちがいをあらわす。

(C)では八面体の頂点が連結したいわゆる ReO_3 型の pseudo cubic 構造をもつ層が形成されている。似た構造をもち、しかも $\text{M} \cdot \text{I}$ 転移近傍にある high- T_c 超伝導体 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ¹³⁾ との類似性からも注目される。以上のような種々の特徴が Mo 化合物の物性を多彩にしている。

3. $\text{A}_{0.3}\text{MoO}_3$ の Peierls 転移と CDW 滑り運動

ブルーブロンズ $\text{A}_{0.3}\text{MoO}_3$ に関しては以前一部を紹介させていただいた¹⁴⁾ ので詳細は省略する。 $\text{A}_{0.3}\text{MoO}_3$ が擬一次元導体であり、 $T_c=180\text{ K}$ の $\text{M} \cdot \text{I}$ 転移がパイエルズ転移であることは Travaglini 達によって指摘された¹⁵⁾。その後 Dumas と Schlenker¹⁶⁾ により非線型伝導の存在も発表された。非線型伝導は格子と整合性をもたない CDW があるしきい電場 E_{th} (E_{th} は 1 v/cm のオーダー) より大きい電場下で、不純物等によるピン止めをはずして滑り運動をはじめ余剰の電流として寄与するために起る。これは昔、Fröhlich が超伝導現象を説明するために導入したので Fröhlich 機構の伝導と呼ばれる。筆者は A_xWO_3 ^{1,2,9)} の研究と同様、中性子散乱実験を念頭に彼らとほぼ同時期に十分大きな試料の作成をはじめ、それを使って種々の実験を行ってきた。

よく知られたように Peierls 転移では 1 次元的フェルミ面のさし渡し距離 $2k_F$ の波数をもった格子歪みが同じ波数の CDW を伴って安定化する。このときこの格子歪みに対応するフォノンが $T \rightarrow T_c$ でソフト化する (giant Kohn anomaly)。第 3 図に中性子非弾性散乱によって観測された giant Kohn anomaly を示す¹⁷⁻¹⁹⁾。矢印の点に対応する波数の点である²⁰⁾。又そのフォノンエネルギーの温度依存性も同時に示した。この実験結果は簡単な平均場理論から予測されるもので他に CDW の高調波成分がない事等から $\text{A}_{0.3}\text{MoO}_3$ では電子相関効果は重要ではないようである。低温相では CDW の振巾の変化に対応する amplitude mode も観測された¹⁸⁾。又最近の冷中性子線による実験で CDW の位相の歪みに対応する Phase mode も見られている²¹⁾。

第 4 図に CDW 相での Mo 原子のおおまかなシフトのパターンを示した^{18,19)}。1 次元軸 (b 軸) に走るサイン波的シフトの振巾の b 面内成分のみを示したが、実際にも稜が連なった 4 つの八面体のうちの内側の 2 個の Mo のみが b 軸方向に同程度のシフトをもつだけで大体 b 面内に偏る横波である。これは超格子反射強度の強い約 220 点のデータを用いて決定された。八面体の連なった面内では同位相、面間では逆位相である。その面内でも隣接したクラスターの位相が逆な方がクーロン

第3図 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ に観測された giant Kohn 異常とソフトフォノンの温度変化

エネルギーが下がるという予想とは合っていないがこれには Pouget があるモデルを用いた考察をしている²²⁾。

上述の中性子実験から筆者らはこの CDW が低温まで格子と不整合 (incommensurate = IC) であると指摘した¹⁸⁾。Dumas と Schlenker¹⁶⁾ らは E_{th} の鋭いピークが 110 K 付近に出るとして、CDW の波数 q_b が室温での値 0.71 から commensurate (=C) の 0.75 に十分に近づくこの温度で IC→C のいわゆるロックイン転移があると考え、又 Fleming らの U.S.A. グループもその存在を主張した²³⁾。これは CDW の整合性と E_{th} の関係を考えるうえで重要である。筆者は都立大・久米研究室に依頼して野村一成氏 (現北大理) の力で $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ 単結晶中の Rb NMR line shape を見ると共に q_b の精密な測定を行ってみた。第 5 図にそれらの結果を示す²⁴⁾。 q_b の値は極めて $3/4$ に近いが、NMR line shape は 77 K においても明らかに IC 構造による 4 重極分裂形を示す。CDW が格子と整合性をもつな

第4図 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の CDW 相における Mo 原子のシフトパターン。b 面にプロジェクトされた波の振幅 δ_{0j} 、相対的長さのみが意味をもつ。j-th 原子のシフトを $\delta_j = \delta_{0j} \cos[q_b(nb + y_j) + \varphi]$ とした。

第5図 $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ 中の $\text{Rb}(-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2})$ NMR line shape と CDW の波数 q_b の温度変化

ら NMR line は CDW の新しい単位格子内の独立なサイトに対応する数本の離散したピークを与えねばならない。1984 年の Budapest の国際会議とはちがい今年の河口湖における Yamada Conf. では低温まで IC であることが受け入れられたようである。第 6 図に 77 K における電流下での NMR line shape の変化を示す²⁵⁾。この変化は CDW の滑り運動による Rb サイトでの電場勾配の時間変化から生ずるいわゆる motional narrowing である。このことは時間変化の周波数 $f = v/\lambda_0$ (v, λ_0 はそれぞれ CDW の滑る速さと波長) と電流密度のチェックによって確認された。但し電流密度の空間的不均一性が問題で定量性まで議論するのは難しい。この不均一性は電場による X 線超格子反射位置の変化を説明する際に明瞭に顔を出した¹⁴⁾。いずれにせよ

第 6 図 Rb ($-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$) NMR line shape の電流による変化

このような電子の巨視的コヒーレント相が滑るのを直接確認した意義は大きく 1985 年秋の Zagreb²⁵⁾ での発表が世界初のデータとなった。後、他の 2 つのグループでも同様の結果が得られている^{26, 27)}。この滑り運動を中性子スピンエコー法という特殊な非弾性散乱法で、より直接的に観測しようという試みを L. Mehály と F. Mezei が行った。これも大結晶のあるブロンズならのであるが電流による発熱のために、滑り速度を 0.1 cm/sec 以上にはできない。これがスピンエコー法の分解能ぎりぎりでも結局成功はしなかった。

以上擬一次元導体の典型例として $A_{0.3}MoO_3$ の CDW の振舞を主として構造面から眺めてきた。筆者は他の擬一次元導体 $(MSe_4)_2I$ ($M=Ta, Nb$) についても物性研藤下豪司氏らと共に構造面からの研究を行ってきた。ここではそのレビューを含むものとして Yamada Conf. の報告²⁸⁾ をあげておきたい。

4. Mo_nO_{3n-1} 及び $A_{0.9}Mo_6O_{17}$ の CDW-超伝導競合

第 2 図の通り Magnéli 相酸化物 Mo_nO_{3n-1} ($n \geq 8$) とパープルブロンズ $A_{0.9}Mo_6O_{17}$ は共に MoO_6 八面体の連結による ReO_3 型 pseudo cubic 層をもつことが特徴である。概してブロンズ内の A 原子は伝導電子放出が主な役割で、物性を決定するのは T と O による骨格の方である。 $A_{0.9}Mo_6O_{17}$ の場合にもつい最近まで構造が知られていたのは $K_{0.9}Mo_6O_{17}$ のみであり他はそれと isostructural であると信じられてきた。1 Mo 原子あたりの伝導電子数がそれぞれ $2/n, 2.9/6$ しかないこれらの化合物は M・I 転移近傍の電子格子相互作用研究の立場から興味深いうえ ReO_3 型 pseudo cubic 層をもつので、ペロフスカイト型の $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ の high- T_c ¹³⁾ の原因を研究するうえでも興味をそそる。

第 7, 8 図に $A_{0.9}Mo_6O_{17}$ ²⁹⁾ と Mo_nO_{3n-1} ^{30, 31)} の抵抗の振舞を示す。全て異方向伝導を示すが特に測定方向の示されていないものは伝導度の大きな軸方向での測定結果である。抵抗の異常な振舞が目につくが、特に $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ では温度下降の際抵抗の異常上昇のあと超伝導に転移する。 $K_{0.9}Mo_6O_{17}$ と $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$ の抵抗異常は CDW 転移による。この C

第7図 $A_{0.9}Mo_6O_{17}$ の電気抵抗の温度依存性，化合物間の相対的大きさは意味がない

DWと $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ の超伝導の競合をしらべるため $(Li_{1-x}K_x)_{0.9}Mo_6O_{17}$ と $(Li_{1-x}Na_x)_{0.9}Mo_6O_{17}$ を作成してみたが，この試みでその競合を見ることはできなかった²⁹⁾。即ち x の値により結晶構造が不連続的に変化し，且つおのおのの相で CDW 又は超伝導の転移点が一定であった。これはそれまでの予想に反し Li の化合物と K, Na の化合物とでかなりの構造差があることを示唆する（後述）。

Mo_nO_{3n-1} シリーズでは構造相転移を示す超格子反射が $n=8, 9, 10$ でおのおの $T_c=315$ K, 500 K, 612 K から出現する（第9図）³¹⁾。

第8図 Mo_nO_{3n-1} の電気抵抗 ($Mo_{0.88}W_{0.12})_{10}O_{29}$ では結晶を安定化させるために W を混入した。図中に大まかに決定された比抵抗値を示す。

第9図 Mo_nO_{3n-1} ($n \geq 8$) の超格子反射強度

このうち Mo_8O_{23} の超格子反射ははじめ incommensurate 波数 $q=(0.195, 0.5, 0.12)$ をもっているが 285 K 付近でロックイン転移をおこして $q=(0.0, 0.5, 0.0)$ となる³⁰⁾. $n=9, 10$ の化合物はそれぞれ $(0.5, 0.5, 0.0)$, $(0.0, 0.5, 0.0)$ に超格子反射をもつ. 低温相の構造の特徴は超格子反射強度の分布を眺めるとすぐに想像がつく. 即ち ReO_3 型 pseudo cubic 構造の M_3 -モードの凍結した構造である. このモードは同型結晶の R_{25} -モードと共に, 頂点連結構造を保ったままの八面体回転モードとしてよく知られている. 第10図に Mo_9O_{26} の回転形を示す. 上下隣の層の回転方向は逆位相をもつ. この図からは M_3 -モードの特徴が一目でわかる. $n=8, 10$ の場合にも同様である.

第10図 Mo_9O_{26} の八面体の回転パターン.
上下隣の層は逆位相をもつため b 軸は2倍となる. a 軸は $n=\text{odd}$ のときのみ2倍となる.

この転移の特徴は, 高温相ではほぼ均一に分布していた伝導電子が低温相でくっきりとした濃淡をもち, いわゆる Mo 原子の valence ordering になっていることである. 言いかえると CDW と M_3 -like の回転モードが結合している^{28,30)} ことになる. Mo_8O_{23} の場合, T_c 直下で IC 構造をとり図の抵抗異常も IC 波数に関連した $q=0.195 a^*+0.12 c^*$ 方向で最大となる. これはこの転移がもともとフェルミ面の関与した CDW 転移であり, $q=0.195 a^*+0.5 b^*+0.12 c^*$ から ReO_3 型 pseudo cubic 構造の逆格子ベクトルに比べ十分小さな距離しか離れていない $q=0.5 b^*$ へとロックイン転移をおこしているといえる. $n=9, 10$ ではこの波数の凍結がはじめて起こる. 但し n が奇数の場合は回転方向の順逆ともとの単位格子の周期のつじつま合わせの関係で a 軸も2倍となる. さてこのような CDW (valence ordering) と回転モードの結合が $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ との違いである. $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ではこのような回転モードの凍結が伝導電子には大きな影響を与えない. 事実超伝導のおこる x の領域で R_{25} モードが凍結している³²⁾. このため事実かどうかはともあれ Rice と Sneddon³³⁾ が提唱したような $\text{Pb}(\text{Bi})\text{O}_6$ 八面体の比較的高いエネルギーをもつ膨張・収縮モード (breathing mode) と局在した valence ordering (シングレット電子対形成) がリアリティを持った. 即ち $M \cdot I$ 転移に relevant なのは λ の大きなところまで凍結しない breathing mode でこれが high- T_c の原因かもしれない. こうしてみると高エネルギーモードを high- T_c 実現のために使用する場合には, 低エネルギーモードの凍結の排除に十分留意しなければいけないことがわかる.

第1表に $\text{A}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ と $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ の CDW 転移点 T_c と超伝導転移点 T_s を伝導電子濃度とともに示す. これらは明確な相関—伝導電子濃度が減ると T_c が上昇する—をもつ. $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ の凍結モードが M_3 -like モードであることは既に述べた. $\text{A}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ では凍結モードの同定は未だ行われていない. しかし超格子点は pseudo cubic 層の M 点と考えて説明できる. そのため M_3 -like モードの凍結である可能性が高い. こうして電子と M_3 -like モードとの結合が伝導電子濃度が小さいほど増加するように見えてくる. $\text{A}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ では T_c が A 原子にも依存し, 物性が Mo_6O_{17} の骨格のみで決るとする従来の考え方から少々ずれ

第1表 $A_{0.9}A_6O_{17}$ と Mo_nO_{3n-1} の CDW 転移点 T_c と超伝導転移点 T_s

	電子密度 (1/Mo)	T_c (K)	T_s (K)	
$Mo_{10}O_{29}$	0.20	~610	—	Magnéli 相
Mo_9O_{26}	0.22	500	—	"
Mo_8O_{23}	0.25	315	—	"
$K_{0.9}Mo_6O_{17}$	0.48	105	—	P.B. Trigonal
$Na_{0.9}Mo_6O_{17}$	0.48	70	—	P.B. Monoclinic Slightly distorted
$Li_{0.9}Mo_6O_{17}$	0.48	—	2	P.B. Monoclinic distorted

P.B.= purple bronze

る。しかしこれは詳細な構造解析の結果解決された^{35,36)}。それによると $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$ は monoclinic ではあるが, $K_{0.9}Mo_6O_{17}$ (trigonal) からの構造の歪みは微少でほぼ同一の物性が期待される。ただ歪みの分だけ八面体の回転モードの凍結が遅れ T_c が下がると思われる。一方 $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ は第11図に示すとおり MoO_6 八面体の配列が大きく異っている。このずれはA原子のイオン半径の差によると思われる。この構造差が前述の $(Li_{1-x}K_x)_{0.9}Mo_6O_{17}$, $(Li_{1-x}Na_x)_{0.9}Mo_6O_{17}$ シリーズで CDW-超伝導競合を実現できなかった原因であろう。いずれにせよこの歪みのため回転モードの凍結がおくれ超伝導が実現する(後述のとおり $T \sim 25$ K 付近からの抵抗の急激な上昇は CDW 形成によるものではない)。

このような種々の原因が絡んだ結果、この章で扱った物質のうち $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ のみが第1図相図の超伝導相内に含まれ、他は CDW 相に属する(伝導電子密度が小さいほど右側に位置する)。CDW が起こる直前での λ は前述のとおり $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ほど大きくはならないと思われるが、 $Mo-O$ の結合の長さの解析から見積った Mo_8O_{23} 内の Mo 原子の価数は、高温相での +5.75 (伝導電子の一様分布) 近傍の値に対し、低温相では伝導電子のいない +6 から伝導電子が1個存在する +5 まで大きく変わっており、少なくとも CDW の振巾はかなり大きくなっていることがわかる。

さて $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ は M・I 転移に極めて近い超伝導体である。最も奇妙だったことは Greenblatt の最初の論文³⁷⁾に示された抵抗値があまりにも大きい事である。福山³⁸⁾の指摘のように電子の拡散の小さな系ではクーロン相互作用を正しく考慮すれば超伝導は期待できない。筆者らはこの物質の特異性に注目して種々の実験を行ってきた^{29,39)}。帯磁率 χ の測定結果は $T \sim 25$ K での抵抗異常が CDW 形成によるものではないことを示し、比熱の結果はこの物質の超伝導が intrinsic であることを示す。又 H_{c2} の測定からこの物質がかなり強い1次元

第11図 $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ の構造。第2図(B)に比較して八面体の連結が歪んでいる

的異方性をもつことが知れ、比抵抗の測定から大まかに推測していた各軸方向の伝導度比 $\sigma_b : \sigma_c : \sigma_a \approx 200 : 15 : 1$ が確認された。この pseudo cubic 層面内までを含めた異方性は 2 章で述べた Mo 酸化物の性質の微妙さを端的に物語っているが、これは、構造解析における結合の長さの解析から期待されたことでもある³⁵⁾。実験的に比抵抗を正しく求めることはこのような異方的伝導体では極めて困難である。今の場合ロジウムメッキ法によって工夫された電極を用いた末、 H_{c2} から期待される値より factor 4 だけ大きく比抵抗を決めることができた（室温での実測値 $\rho \approx 1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ）。この結果と、上述の種々の測定結果を使って Anderson 局在における randomness を表わすパラメーター $\epsilon_F \tau$ (ϵ_F : フェルミエネルギー, τ : 電子散乱時間) を見積ると $\epsilon_F \tau \sim 1$ となり、25K 以下での抵抗異常が Anderson 局在によりおこっていると見て良さそうである。即ち $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ は Anderson 局在による抵抗上昇と超伝導の共存が極めてはっきりと見える特殊な系らしい。

5. おわりに

いわゆる強結合超伝導物質を探索するためブロンズや類似酸化物系をとり上げ、M・I 転移近傍での電子の振舞を研究し続けてきた。これが低次元導体の典型例となったブルーブロンズをはじめ多くの特色ある物質系とつきあう事であった。これらの化合物には実に多様な構造をもつ物質系が存在し、しかも物性が知られているとは言い難いものばかりである。又一見複雑そうでも意外に単純な物理的見方で理解できる場合が多いので今後も活発な研究が期待される系といえよう。

謝 辞

本研究中多くの人々の御協力とアドバイスをいただきました。藤下豪司氏（物性研）には $(\text{MSe}_4)_2\text{I}$ の研究を含め長い間御協力いただきました。野村一成氏（北大理）には $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ の NMR 測定を全面的におんぶし大変負うところが大きいと感じております。物性研 福山秀敏先生にはいろいろな助言をいただきました。畏友、稲垣睿（明大工）、栗原進（NIT）、那須奎一郎（分子研）3 氏との議論は極めて有意義でした。又中尾公一氏、佐藤昭一氏（ともに物性研）小野田雅重・松田祐司両氏（ともに分子研）の御協力もなくてはならぬもので、ここに感謝申し上げます。又本研究中いただいた種々の便宜に対し星埜禎男先生（物性研）に深く感謝致します。

付 記

本稿は1986年8月に提出したものであることをお断りしておく。その後種々の進展があったが、その中で特に酸化物高温超伝導体がここに取り上げられた系と似た系で発見されたことは周知のとおりである。

文 献

- 1) M. Sato, H. Fujishita, A.R. Moodenbaugh, S. Hoshino and B.H. Grier : Physica B 120, 275 (1982).
- 2) M. Sato, B.H. Grier, H. Fujishita, S. Hoshino and A.R. Moodenbaugh : J. Phys. C 16, 5217 (1983).
- 3) 例えば, H. Fukuyama : Proc. LT 17 Karlsruhe (1984).
- 4) B.K. Chakraverty : J. Physique Lett. 40, L 199 (1979).

- 5) P.W. Anderson and C.C. Yu : *Highlight of Condensed Matter Theory* Proc. Int. School of Physics 'Enrico Fermi' ed. F. Bassani, F. Fumi and M.P. Tosi, North Holland (1985).
- 6) F. Steglich, C.D. Bredl, W. Lieke, U. Rauchschwalbe and G. Sparn : Proc. LT 17 (1984).
- 7) S. Lakkis, C. Schlenker, B.K. Chakraverty, R. Buder and M. Marezio : Phys. Rev. B **14**, 1429 (1976).
- 8) 長沢 博 : 固体物理 **21**, 187 (1986).
- 9) 佐藤正俊 : 物理学会誌 **38**, 290 (1983).
- 10) J. Graham and A.D. Wadsley : Acta Cryst. **20**, 93 (1966).
- 11) H. Vincent, M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier and C. Schlenker : J. Solid State Chem. **47**, 113 (1983).
- 12) A. Magnéli : Acta Chem. Scand. **2**, 501 (1948).
- 13) T.D. Tanh, A. Koma and S. Tanaka : Appl. Phys. **22**, 205 (1980).
- 14) 為ヶ井強, 堤登喜美, 鹿児島誠一, 佐藤正俊 : 固体物理 **19**, 416 (1984).
- 15) G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus and C. Schlenker : Solid State Commun. **37**, 599 (1981).
- 16) J. Dumas and C. Schlenker : Solid State Commun. **45**, 885 (1983).
- 17) M. Sato, H. Fujishita and S. Hoshino : J. Phys. C **16**, L 877 (1983).
- 18) M. Sato, H. Fujishita, S. Sato and S. Hoshino : J. Phys. C **18**, 2603 (1985).
- 19) M. Sato : *Charge Density Waves in Solids* ed. Gy Hutiray and J. Solyom (Springer Verlag) p.7 (1984).
- 20) J.P. Pouget, S. Kagoshima, C. Schlenker and J. Marcus : J. Physique Lett. **44**, L 113 (1983).
- 21) C. Escribe-Filippini, J.P. Pouget, B. Hennion and M. Sato : Proc. Int. Conf. Synthetic Metals, Kyoto (1986).
- 22) J.P. Pouget, C. Noguera, A.H. Moudden and R. Moret : J. Physique **46**, 1731 (1986).
- 23) R.M. Fleming, L.F. Schneemeyer and D.E. Moncton : Phys. Rev. B **31**, 899 (1985).
- 24) K. Nomura, K. Kume and M. Sato : Solid State Commun. **57**, 611 (1986).
- 25) K. Nomura, K. Kume and M. Sato : J. Phys. C **19**, L 289 (1986) ; European Workshop on charge Density Waves in Solids, Zagreb (1985).
- 26) J.H. Ross, Jr. Z. Wang and C.P. Slichter : Phys. Rev. Lett. **56**, 663 (1986).
- 27) P. Ségransan, A. Janossy, C. Berthier, J. Marcus and P. Butaud : Phys. Rev. Lett. **56**, 1854 (1986).
- 28) M. Sato : Proc. 15-th. Yamada Conf. Lake Kawaguchi (1986).
- 29) Y. Matsuda, M. Sato, M. Onoda and K. Nakao : J. Phys. C (in press).
- 30) M. Sato, H. Fujishita, S. Sato and S. Hoshino : J. Phys. C **19**, 3059 (1986).
- 31) M. Onoda, H. Fujishita, Y. Matsuda and M. Sato : Proc. Int. Conf. Synthetic Metals, Kyoto (1986).
- 32) D.E. Cox and A.W. Sleight : Proc. Conf on Neutron Scattering, Gatlinburg, Tennessee, ed. R.M. Moon. p.45 (1976).
- 33) T.M. Rice and L. Sneddon : Phys. Rev. Lett. **47**, 689 (1982).
- 34) C. Escribe-Filippini, K. Konate, J. Marcus, C. Schlenker, R. Almairac, R. Ayroles and Roucau : Phil. Mag. B **50**, 321 (1984).
- 35) M. Onoda, K. Toriumi, Y. Matsuda and M. Sato : J. Solid State Chem. (in press).
- 36) M. Onoda, Y. Matsuda and M. Sato : J. Solid State Chem. (submitted).

- 37) M. Greenblatt, W.H. McCarrol, R. Neifeld, M. Croft and J.V. Waszcsak : Solid State Commun. **51**, 671 (1984)
- 38) 福山秀敏 : 私信
- 39) Y. Matsuda, M. Qnoda and M. Sato : Proc. 15-th. Yamada Conf., Lake Kawaguchi (1986).