

氏 名 田崎 遼子

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大乙第 159 号

学位授与の日付 平成 18 年 3 月 24 日

学位授与の要件 学位規則第 6 条第 2 項該当

学位論文題目 放射光 X 線回折による分子性結晶の電荷秩序に関する研究

論文審査委員 主 査 助教授 澤 博
教授 河田 洋
教授 那須 奎一郎
教授 門野 良典
助教授 足立 伸一（高エネルギー加
速器研究機構）

論文内容の要旨

近年、分子性結晶の研究の中で特異な物性を示す物質が注目されている。特に機能性を有する分子の開発は生態関連研究や材料科学研究に新しい分野を切り開く鍵となるために応用面での期待が大きい。分子開発において分子に内在する性質を解き明かすことは重要であり、結晶構造を観測することのできる X 線構造解析は強力な手段である。特に放射光を用いた構造研究では精密な原子構造や電子密度分布を観測可能なことから、物性と構造の関係を知るためには不可欠な手法として認識されている。本研究では放射光 X 線を用いて複数の自由度を有する系での電子状態を精密に議論した。研究対象とした物質群は電荷移動錯体 TTF-CA 及び 1/4 filled 系分子性導体である(EDO-TTF)₂PF₆と π -d 相互作用系の(DBr-DCNQI)₂Cu である。これらの系では複数の自由度が関係する相転移の転移温度近傍で外場を変化させることにより励起状態が誘起されやすいことから非平衡状態の研究対象として注目されており、動的構造解析の手法開発が望まれている。このような背景を踏まえ TTF-CA と (EDO-TTF)₂PF₆ に対しては通常の X 線構造解析を行うとともに、光照射による励起状態を放射光パルス X 線による時間分解 X 線回折実験により観察を試みた。一方、 π -d 相互作用による特異な金属-絶縁体転移を示す(DBr-DCNQI)₂Cu に対しては通常の X 線構造解析と放射光共鳴 X 線散乱実験の手法を組み合わせることで電荷秩序構造を含めた低温構造を初めて明らかにした。以下に論文の概要を述べる。

TTF-CA は約 82K で中性-イオン性転移 (N-I 転移) を示す物質である。中性相における電荷移動量は 0.3 であるが、イオン性相では 0.7 となっている(すなわちイオン性相では TTF^{0.7+})。加えてイオン性相では分子の積層方向に 2 量体化が生じ、反転対称性が破れて強誘電体となっている。この N-I 転移がフェムト秒レーザーによる励起によっても可逆的に発生することが報告されている。光照射下での構造解析結果は既に報告されているが、この動的現象を電子密度レベルで観測した例はまだない。我々は時間分解電子密度解析を最終目標とした測定を KEK PF-AR NW2 において行っている。本研究ではまず中性相とイオン性相について放射光による通常の X 線構造解析を行ったところ、過去の報告に矛盾しない構造が得られた。次に時間分解 X 線回折実験のシステムを新規に立ち上げ、実験を行った。レーザー照射下の X 線回折反射の強度変化を調べたところ、光誘起相生成による映進の対称性を破る強度変化などが観測された。

(EDO-TTF)₂PF₆ は約 280K でパイエルズ転移、およびアニオン秩序-無秩序転移を伴った金属-絶縁体転移を示す。一次的に積層した構造をとる EDO-TTF 分子は金属相では平均価数 +0.5 価であり、PF₆ 分子は -1 価の閉殻イオンとなっている。絶縁相では EDO-TTF 分子は 0 価 +1 価の電荷秩序を示し、同時に分子の積層方向に 00+1+1 の価数配列を形成する。最近、光の反射率の時間分解実験によってフェムト秒オーダーの高速な光誘起相転移が発見され注目されている。相転移が室温付近で生じること、高速なスイッチングであることから応用面での注目度も高い。本研究では光照射前の金属相と絶縁相の構造解析を行い、基礎データの収集を行った。レーザー照射下の X 線回折反射の強度変化を調べたところ光誘起相生成による強度変化が観測された。

(DBr-DCNQI)₂Cu は約 160K で金属-絶縁体転移を示す。この系の特徴は Cu の 3d 軌道がフェルミエネルギー付近に位置するために DCNQI 分子の一次的な p π 軌道と π -d 相互作用を有することである。良く知られた 2:1 塩の分子性伝導体が 1/4 filled であるのに対し、伝導バンドは DCNQI 分子の LUMO と Cu の d_{xy} 軌道で構成されており、系全体としては 1/2 filled である。金属相では一次元カラム構造の DCNQI 分子上の π 電子と、3 次的に配位した Cu の価数揺動でよく説明される。絶縁相

では Cu の電荷秩序 ($\text{Cu}^{2+}:\text{Cu}^+=1:2$) と DCNQI 分子による 3 倍周期の電荷密度波が観測されているが、低温構造の詳細については不明であった。放射光 X 線回折による通常の構造解析を行ったが、他の実験データと矛盾しない低温構造は得られなかった。そこで放射光 X 線による共鳴散乱実験の手法を用い、DCNQI 分子の電荷密度波と Cu の電荷秩序構造を独立に観測することにより低温構造の解析を行った。共鳴散乱の手法を用いると Cu の電荷秩序構造を直接決定することも可能となる。共鳴散乱の結果から低温相の空間群に関する新しい知見が得られたので、再度放射光による単結晶 X 線構造解析を行ったところ、絶縁相における Cu の電荷秩序構造と DCNQI 分子の電荷密度波の関係を決定することが出来た。この低温相の解析結果から、本系のような一次元構造を有する物質で多く見られる、鎖間の相互作用の不整合に起因するフラストレーションが系を特徴付けると共に、Cu の電荷秩序と DCNQI 分子の電荷密度波の協力現象により、位相が局所的に整合することによってフラストレーションを解消していることが明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

提出された学位論文は、放射光 X 線回折実験により分子性物質の構造物性研究を行った内容であった。ここではその骨子と審査結果について述べる。

近年、分子性結晶に関する研究においては特異な物性を示す物質が注目されている。特に機能性を有する分子の開発は生体関連研究や材料科学研究において応用面での期待が大きい。分子及び物質開発において内在する性質を解明することは重要であり、結晶構造を観測することのできる X 線構造解析は有用な手法である。特に放射光 X 線を用いた回折実験は、精密な電子密度分布を観測可能なことから物質の構造と物性の関係を知るために不可欠な手法である。この論文では、1/4 filled 系と呼ばれる低次元物質、有機 π 電子が遷移金属の d 電子と相互作用するいわゆる π -d 相互作用系を取り上げて、各々の構造と物性の見地からの議論が展開されている。本審査では π -d 相互作用系の DCNQI₂Cu の電荷秩序について放射光を用いた構造研究の手法と結果・考察についての説明があり、質疑応答が行われた。

本審査で取り上げられた (DBr-DCNQI)₂Cu は室温から約 160K までは金属状態を示し、160K で一次相転移により絶縁相へ転移する。金属相では DCNQI 分子が積層した一次元カラム上の p 電子と Cu の d 電子が混成し、Cu は価数揺動状態にある。絶縁相では Cu の電荷秩序状態 ($\text{Cu}^{2+}:\text{Cu}^+=1:2$) と DCNQI 分子による積層方向に 3 倍周期の電荷密度波が観測されており、Cu の電荷秩序構造については過去に報告があるものの DCNQI 分子の電荷密度波については不明であった。放射光 X 線回折による通常の構造解析を行ったが、NMR や磁化率などの実験結果と矛盾しない電荷秩序構造を導けなかった。そこで放射光 X 線による共鳴 X 線散乱実験により、Cu のみの対称性を直接観測することで低温相の解析を行い、Cu の電荷秩序構造を導いた。この結果から、絶縁相の対称性に関して新しい知見が得られたため、再び構造解析を行ったところ Cu の電荷秩序構造と DCNQI 分子の電荷密度波を決定することができた。

この絶縁相の解析結果から、Cu の電荷秩序と DCNQI の電荷密度波が協力現象として生じていることがわかった。また、鎖間の相互作用の不整合に起因するフラストレーションを電荷密度波の位相の整合によって解消していることが明らかになった。

複数の自由度が縮退している系の相転移現象の機構の解明に、放射光の特性を生かした共鳴 X 線散乱と単結晶 X 線構造解析を相補的に用いた解析を適用したことは学位論文として十分評価に値する。