

氏 名 垣内 徹

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1039 号

学位授与の日付 平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 放射光 X 線回折による低次元分子性伝導体の電荷秩序の研究

論文審査委員 主 査 教授 門野 良典  
教授 河田 洋  
教授 那須 奎一郎  
助教授 足立 伸一  
教授 澤 博  
主任研究員 加藤 礼三（理化学研究所）

## 1. 序

固体中では、多数の電子が相互作用しながら存在している。近年、銅酸化物超伝導体や巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物のような物質群では、この電子間相互作用が非常に強いため無視できず、強相関電子系として注目されている。これらの物質中では電子の電荷、スピン、軌道といった自由度が複雑に絡み合っ多様な物性を示しており、現在の物性物理の分野では、理論的、実験的にその物性発現機構を解明することが1つの重要なテーマである。分子性伝導体は有機低分子が結晶構造や電子構造の構成単位となっており、対イオン(対分子)との間で電子が供受されることにより、電気伝導性を示す物質群である。これらの有機材料においても強相関電子系物質とみなせるものが数多く見つかっている。元来対称性が低い有機孤立分子では軌道の自由度がそもそも凍結しているために、電荷の自由度が特に際立つ。このためこの系では、結晶内で電子密度の疎密を形成する"電荷秩序"において電子間クーロン斥力がその本質を担っている。

本論文では、1/4-filled 分子性伝導体に対して、放射光を用いたX線回折実験による研究を行った。対象とした物質は、擬二次元系の $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>と、擬一次元系の(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Agである。いずれも電子相関が比較的強い系で、基底状態は電荷秩序状態にあることが提案されているが、両者とも結晶内での3次元的な電荷秩序構造の詳細は現在も議論が続いている。これらは、低次元強相関電子系物質として注目されており、実験的にその基底状態の構造を明らかにすることは系の本質を理解する上で重要である。

## 2. 実験

実験は高エネルギー加速器研究機構 放射光施設のBL1A、1B、4Cで行った。X線構造解析には、BL1A、1Bに設置されているIPワイセンベルグカメラを使用した。回折プロファイルなどの測定には、BL4Cに設置されている4軸回折計を使用した。

## 3. $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の電荷秩序

$\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>は、擬二次元系に分類される、典型的な分子性伝導体のひとつである。電気伝導度は135Kで顕著な1次転移の金属-絶縁体転移を示し、基底状態は非磁性絶縁体である。この転移は電荷秩序に起因すると、まず理論的に予測され[1]、その配列パターンは“横ストライプ型”と予測されている。電荷秩序形成に起因するシグナルは、核磁気共鳴(NMR)[2]やラマン散乱[3]などの実験によって観測がなされているものの、正確な配列パターンを実験的に直接観測した例は無い。本研究では、放射光X線回折実験により対称性の変化を正確に捉え、構造解析により電荷秩序の3次元構造を直接的に決定した。

まず、金属-絶縁体転移に伴う反転対称性の消失をBragg反射強度の温度依存性から直接決定した。フリーデルペアと呼ばれる回折強度 $I(hkl)$ と $I(-h-k-l)$ は、反転対称性を有する場合は $I(hkl)=I(-h-k-l)$ が成立するが、反転対称性を持たない場合は $I(hkl)\neq I(-h-k-l)$ となる。この反射強度の差が低温相で大きく0から外れることを観測し、転移に伴い空間群はP-1からP1となることを結論付けた。次に構造解析を行い、BEDT-TTF分子内の結合長から電荷配列を考察した。室温では、ユニットセル中の4分子の結合距離は誤差の範囲内で等しく同じ電荷を持つと結論付けられた。一方、低温相では二種類に分かれ、低温相で価数の異なる二種類の分子の存在が観測され、電荷秩序パターンが決定された。得られたパターンは理論的な予測と一致し、実験的に直接この系の電荷秩序構造を明らかにした。

#### 4. (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag の電荷秩序

分子性導体 (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-DCNQI)<sub>2</sub>Agは擬一次元系に分類される典型物質群のひとつであり、サイト間Coulomb相互作用と、分子二量化の強さによって基底状態が変化する物質のモデルケースとして注目されている。分子置換基R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup>がCH<sub>3</sub> (メチル)の場合には、基底状態はDimer Mott Spin-Peierls と呼ばれる分子が鎖方向に四量体化した非磁性状態となる。一方、置換基がI(ヨウ素)の場合の(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Agは、サイト間Coulomb斥力によって二量化せずに電荷秩序状態をとり、基底状態は反強磁性絶縁体となる事がNMR[4]や理論計算[5]によって提案された。電荷秩序構造は、隣り合うサイトで電荷が 大-小-大-小 と配列するタイプで、これは1次元鎖上のWigner結晶として注目を集めている。しかしながら、赤外吸収、ラマンスペクトルの測定結果[6]では、分子の二量化や異なる電荷秩序構造の提案がなされており、系の電子状態は未だ明らかではない。本研究では、放射光X線回折実験により、(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Agの電荷秩序構造を明らかにし、この系の転移が単純な擬一次元伝導体の電荷密度波では記述できないことを明らかにした。

まず、室温から1次元鎖方向2倍周期に対応する波数に弱い散漫散乱が観測された。この散漫散乱は温度低下とともに凝縮し、NMRでスペクトル変化が報告されている200K以下でブラッグ点となり3次元秩序化する。そこで、50Kで超格子反射を含めた構造解析を行った。低温相ではc軸2倍のユニットセルをとり、空間群はP2/aと決定した。解析の結果、大きな銀イオンの変位が観測され、その変位パターンにより分子の電荷配列を定性的に決定する事ができた。また、結晶中において分子の変位を伴わない電荷秩序を形成した1次元鎖と、分子が2量体を形成した1次元鎖、さらにその中間状態にある1次元鎖の共存状態が明らかになった。1物質中でこのような共存状態が実現している例はこれまでに報告例が無い。この共存状態は、隣接1次元鎖間で位相がπ異なる電荷密度波の配列として考えられ、これは鎖間Coulomb相互作用を得するよう電子が最も離れて配置したWigner結晶型の電荷秩序構造と考える事が出来る[7]。

#### 5. まとめ

二つの分子性伝導体の電荷秩序について研究した。一次転移の金属絶縁体転移のα-ET2I3の詳細な構造情報を得ることによって今後、この転移の理論的な解釈が進むと考えている。一方、Wigner結晶化というエキゾチックな転移であると考えられていた(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Agの電荷秩序相は、複雑な構造であるにもかかわらず解かれた電荷の空間配置は自然であり、構造解析による電子状態の理解がいかに重要であるかを改めて明らかにすることが出来た。

- [1] H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1877 (1995), H.Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 805 (2000).
- [2] Y. Takano et al., *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 393 (2001).
- [3] R.Wojcechowski et al., *Phys. Rev. B* **67**, 224105 (2003).
- [4] K. Hiraki and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4737 (1998).
- [5] H. Seo and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1249 (1997).
- [6] K.Yamamoto et al., *Phys. Rev. B* **71**, 045118 (2005).
- [7] T. Kakiuchi et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 066402 (2007).

出願された論文は、1/4-filled 分子性伝導体の電荷秩序状態について、放射光X線回折実験により行なわれた研究の報告である。対象とした物質は、擬二次元系の  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> と、擬一次元型の (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag である。いずれも電子相関が比較的強い系で、基底状態は電荷秩序状態にあることが、理論的、実験的に報告されている。一方で、両者とも結晶内での3次元的な電荷秩序構造を直接観測した例はなく、現在も議論が続いていた。これらは、低次元強相関電子系物質として注目されており、実験的にその基底状態の構造を明らかにすることは重要であると考えられる。

$\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は、擬二次元系に分類される典型的な分子性伝導体であり、135Kで顕著な金属-絶縁体転移を示すことが電気伝導度から知られている。絶縁体相で電荷秩序が形成されることは核磁気共鳴やラマン散乱などの実験によって観測されているが、その詳細は明らかになっていなかった。本研究では、転移に伴う対称心の消失を放射光X線回折実験で正確に捉え、これで絞り込まれた構造モデルによる精密構造解析により電荷秩序の3次元構造を初めて直接的に決定し、それが理論的な研究から予想されていた横ストライプといわれる構造であることを明らかにした。

(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag は、擬一次元系に分類される分子性伝導体の中でも最も強相関を狙って開発された物質である。室温から絶縁体で、磁化率は局在スピン系の振る舞いを示す。<sup>13</sup>C-NMR実験では約200K以下の温度で分子上の電荷に不均衡が起こるウィグナー結晶型の電荷秩序の形成が示唆される一方で、ラマン散乱や赤外吸収スペクトルなどからは格子変形を伴う異なる電荷秩序構造が提案されている。本研究では、低温で一次元鎖方向に2倍の長周期構造が形成されることを放射光X線回折実験により確認し、それに伴う微弱な超格子反射を含めて構造解析を行った結果、らせん構造における鎖間のフラストレーションに起因する新しい電荷秩序構造を明らかにすることに成功した。この結果を報告した論文はPhysical Review Letters誌に受理・掲載も決まっており、国際的にも高い評価を得つつあるといえる。

このように、放射光を用いた構造解析的な手法により今まで解けなかった強相関係の電荷秩序を決定できたこと、その背後に隠れていた新しい物理現象について議論していることから、本論文について審査員一致で理学博士の学位にふさわしい内容を持つとの結論に至った。