

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

垣内 徹

博士（理学）

総合研究大学院大学

高エネルギー加速器科学研究科

物質構造科学専攻

平成 18 年度

（2006）

目次

第1章 序論	3
1.1 序	3
1.2 分子性伝導体	3
1.2.1 分子性伝導体の特徴	4
1.2.2 分子性伝導体の電子状態	6
1.2.3 低次元有機導体の基底状態	7
1.3 本論文の目的と構成	12
1.3.1 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序構造	12
1.3.2 (DI-DCNQI) $_2$ Ag の電荷秩序構造	13
第2章 実験装置	14
2.1 BL1A 1B Rigaku 社製ワイセンベルグカメラ	14
2.2 BL1B マックサイエンス社製ワイセンベルグカメラ	16
2.3 BL4C Huber 社製 6 軸回折計	16
2.4 試料	18
第3章 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序	19
3.1 BEDT-TTF 塩	19
3.2 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の物性	19
3.2.1 結晶構造	19
3.2.2 物性	21
3.2.3 電荷秩序	21
3.2.4 過去の X 線回折実験、X 線構造解析	26
3.3 結果及び考察	27
3.3.1 試料準備	27
3.3.2 反転対称性の消失	29

3.3.3	室温構造解析結果	32
3.3.4	低温構造解析結果	35
3.3.5	電荷秩序構造の決定	41
3.4	電子密度分布解析による分子軌道直接観測の試み	44
3.5	まとめ	48
第 4 章	(DI-DCNQI)₂Ag の電荷秩序	60
4.1	DCNQI ₂ M	60
4.2	(DI-DCNQI) ₂ Ag の物性	63
4.3	結果	67
4.3.1	室温構造解析結果	67
4.3.2	SPD による回折実験結果	68
4.3.3	4 軸回折計を用いた回折実験	69
4.3.4	空間群の決定	69
4.3.5	構造解析結果	76
4.4	考察	83
4.4.1	CO と BOW の共存状態	83
4.4.2	幾何学的フラストレーション	85
4.5	(DMe-DCNQI) ₂ Ag の低温放射光実験	88
4.6	まとめ	91
第 5 章	総括	96
	謝辞	97
	参考文献	97
付 録 A	IP 検出強度の直線性について	104
付 録 B	放射光の揺らぎの影響	115
付 録 C	統計手法による反転対称性の判別	118

第1章 序論

1.1 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。半導体などでは、この電子間相互作用を無視した、電子の動きを独立に扱う一電子近似が物性の解釈に有効であった。近年、銅酸化物超伝導体や、巨大磁気抵抗を起こす Mn 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く無視できない。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て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の解明が重要なテーマのひとつとなっている。

分子性伝導体は、有機低分子が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。このためこの系は、電子間クーロン斥力が結晶内で電子密度の疎密を形成する”電荷秩序”の研究において、その中核を担っている。本論文では、このような分子性伝導体の中で電子間クーロン相互作用が重要な役割を果たす物質を取り上げる。この章では、まず、分子性伝導体の特徴と、低次元性の物理に関して述べ、最後に本論文の目的と構成について記述する。

1.2 分子性伝導体

分子性伝導体は、電子を供給 (または受容) しやすい分子同士、または対イオンとの組み合わせにより電気伝導を示す物質群である。この分野は 1973 年に一次元伝導体 TTF-TCNQ が発見されてから [1] 急速に発展し、以降さまざまな分子が設計、合成され、それらによる多数の塩が作成され今日に至っている。分子性伝導体の示す物性は多様で、金属、絶縁体、超伝導など多岐にわたる。近年では電子

相関が生み出す特異な物性も徐々に明らかになりつつあり、強相関電子系としても格好の研究ターゲットとなっている。

1.2.1 分子性伝導体の特徴

一般に、分子は異方的な対称性を持ち、平面的な構造を持っている。芳香族炭化水素 (ベンゼンなど) に代表されるように、有機分子は炭素同士が sp^2 混成軌道を作って結合し、分子平面に垂直に p_z 軌道が伸びている。分子性伝導体では、この p_z 軌道の、すなわち π 電子系の作るバンドが興味深い物性を担っている。

図 1.1 に代表的な分子の構造式の一例を示した。これらの分子には、電子を供給する分子 (ドナー分子) と、電子を受容する分子 (アクセプター分子) とがある。図 1.1 の TMTSF, BEDT-TTF などには前者に当たり、DCNQI, $M(dmit)_2$ などには後者にあたる。これらの分子は、一価のイオンと 2:1 の組成比で塩を作るものが非常に多く知られており、現在までの研究の基礎となってきた。そのような塩は、分子 1 個当たりの価数は ± 0.5 であるために、 π 電子系は $1/4$ filled のバンドを形成することになる。本研究で扱う分子性伝導体はいずれも $1/4$ filled の系である。分子性伝導体の主な特徴について、以下に簡単に述べる。

分子性伝導体の特徴としては、まず低次元性があげられる。上述したように、分子の多くは平面的な構造を持っている。この幾何学的な形状により、分子平面が重なり合う積層構造をとりやすい。このため、分子間の波動関数の重なりは基本的に p_z 軌道方向が最も大きく、したがって積層方向に一次元的な伝導を示しやすいことになる。

次に、化学的な修飾により、多彩な分子を設計、合成可能であることがあげられる。たとえば、図 1.1 で示された DCNQI の塩などは、 R_1, R_2 で示された置換基の部分をもっと大きなサイズの元素に置換し、そのサイズ効果 (格子定数が大きくなる) によって系に負圧をかけたことと同様の効果を得ることができる。また、分子に立体障害などを持たせることにより、分子軌道間の重なりを制御し、電子相関の強さを制御している例もある。[3, 4]。このように、化学的な操作により系の次元性や、バンド幅などの物理的なパラメータを直接制御できることを示しており、系統的な研究が可能である。

分子性伝導体の結晶内では、分子同士は弱いファンデルワールス力でパッキングされており、無機化合物などに比べて圧力や温度によって格子は容易に伸び縮みする。このやわらかさのために、分子は小さな外場による大きな運動が可能で、

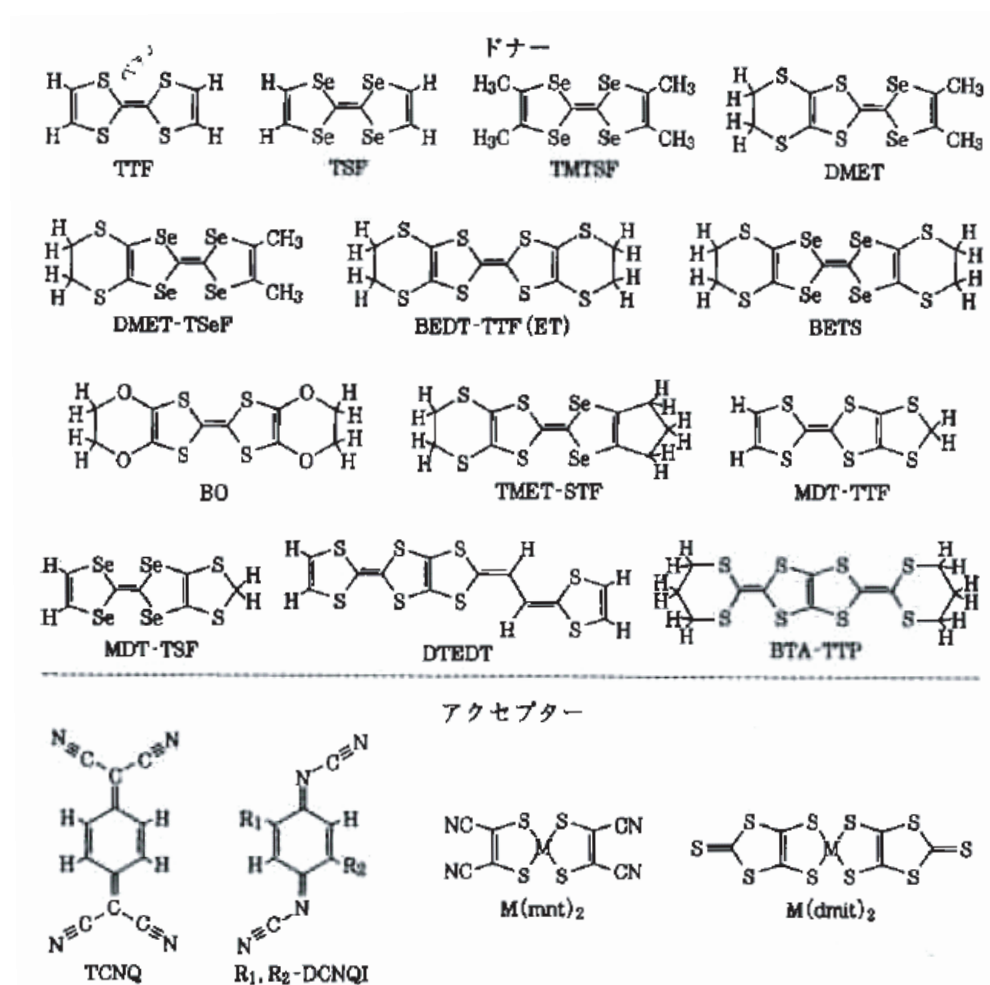


図 1.1: 典型的な分子の構造式 (文献 [2] より転載)

その結果、分子性伝導体は比較的大きな電子格子相互作用を持つことになる。

一般的に、分子は大きく広がった分子軌道のために、遷移金属酸化物などと比べて電子相関は小さいと考えられている。しかしながら、分子間の波動関数の重なりも小さいため、電子の運動エネルギーの寄与も小さい。したがって、相対的に電子間相互作用の寄与が大きく、強相関電子系とみなせる物質が多数存在する。

1.2.2 分子性伝導体の電子状態

分子性伝導体は、単位格子中に多数の原子が含まれているため、複雑な結晶構造に見える。しかし、分子が基本単位となった強結合近似で表せれる結晶であるとみなせるため、電子状態は無機物よりもむしろ単純である。

孤立分子では、分子軌道の最外殻である最高占有分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) に電子を2個持ち、そのひとつ準位の高い最低空電子軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) には電子が存在しない。一方、分子性伝導体は電荷移動型錯体であり、ドナー (アクセプター) 分子の場合は HOMO(LUMO) に電子が途中まで詰まることになり、それらの軌道が伝導バンドを形成する。分子性伝導体では構成分子を格子点と考えて、分子軌道をその格子点に局在した軌道と考えて実験をよく説明できるため、電子状態の単純化が可能である。一般的には、LCAO 近似に基づく拡張ヒュッケル法により分子軌道が計算され、電子状態は以下に示すような強束縛近似の枠組みでよく理解されてきた [5, 6]。

位置 \mathbf{r}_j の分子の分子軌道を $\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ とする。結晶中の波動関数は Bloch の定理を満たすため、この分子軌道の一次結合、

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (1.1)$$

で表される。エネルギーの期待値はハミルトニアン H を用いて、

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = N^{-1} \sum_j \sum_m \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)] \langle \phi_m | H | \phi_j \rangle \quad (1.2)$$

$$= \sum_m \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m) \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) H \phi(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

ここで、 $\mathbf{R}_m = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j$ とした。積分は、同じ分子と \mathbf{R} によって結ばれた再隣接間のもののみとすることとすると、

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -\alpha - t \sum_m \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m) \quad (1.4)$$

$$\alpha = - \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) H \phi(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

$$t = - \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) H \phi(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

となる。 α はクーロン積分と呼ばれ、 t は飛び移り積分と呼ばれる量である。実際の計算の際には、まず拡張ヒュッケル法などにより分子軌道を求め、分子間の重なり積分が t と比例関係にあるという近似を用いて、バンド構造を計算する。

1.2.3 低次元有機導体の基底状態

パイエルス不安定性と電荷密度波

一次元金属は、フェルミ準位にある伝導電子の波数 k_F の2倍の波数を持つ周期的なひずみに対して、不安定であることが知られている。これをパイエルス不安定性と言い、パイエルスが自著の中で予言した [7]。 $2k_F$ の周期を持つ格子ひずみが一次元金属に加わると、伝導電子のエネルギーバンドのフェルミ準位に禁制帯が生じる。図 1.2 は、簡単のため 1 次元 1/2-filled の場合を示している。このため、ひずみがないときに比べて電子系のエネルギーが下がる。一般的にこの $2k_F$ の周期的ひずみは、電子-格子相互作用を通じて結晶格子もひずませるために、結晶の弾性エネルギーは逆に増加する。したがって、現実には、電子系のエネルギー低下と格子系エネルギー増加の和が最小となるところで安定化する。この効果のために一次元金属は低温で絶縁体へと転移し、この転移をパイエルス転移と呼ぶ。純粋な一次元系は、有限温度で長距離秩序を持たないことが知られているが、現実の物質は多少の 3 次元性を持っている。このため、いくつかの擬一次元伝導体では有限の温度でこのパイエルス転移が報告されている。

上述したような、周期的な格子ひずみにより、系はポテンシャルエネルギーの変調を生じる。このとき、電子密度にはそのポテンシャル周期に対応した電荷密度の波が安定に存在し、その変調波の振幅 ρ_Q は、ポテンシャル V_Q に比例することが知られている。さらに V_Q は、周期的格子ひずみ u_Q の振幅と比例関係にある。したがって、パイエルス転移などによる格子ひずみが生じたときには、その変位の振幅と比例した振幅を持つ電荷密度波が誘起される。

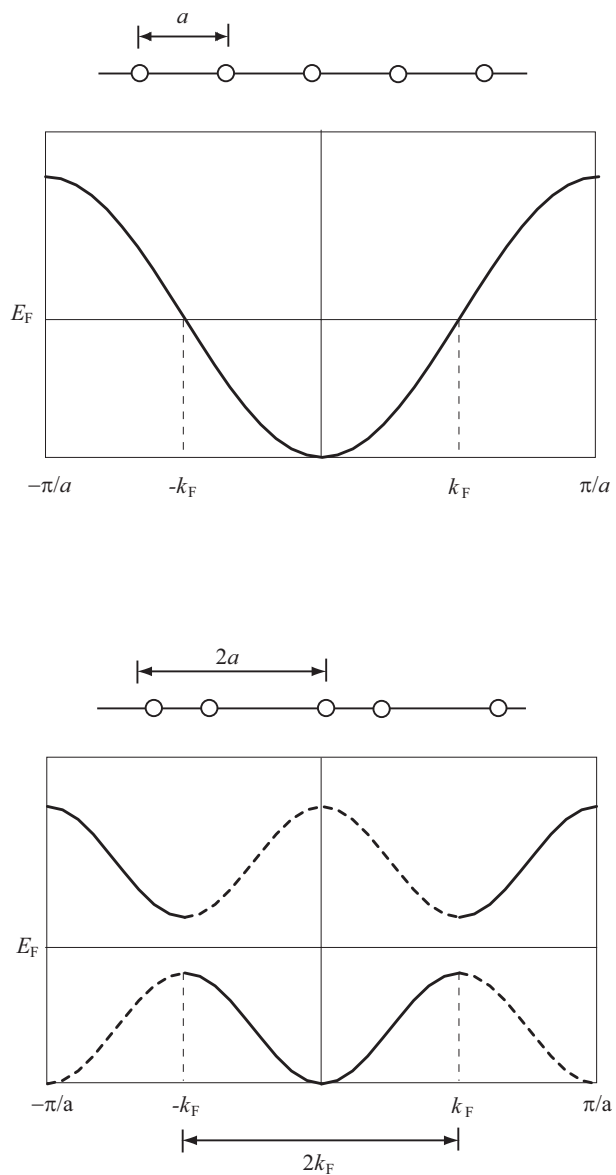


図 1.2: 一次元 1/2-filled の系におけるパイエルス不安定性。等間隔で並んだ 1/2-filled 一次元格子 (金属) に、自発的な $2k_F$ の周期を持つ格子歪が加わることでフェルミ準位に禁制帯が生じ電子系のエネルギーが下がる。

擬一次元分子性伝導体における電荷秩序

先に述べたように、分子性伝導体の多くは電子相関が比較的強く、単純なバンド理論のみでは電子状態を記述できない。これは、分子同士の波動関数の重なりが小さいため、系の運動エネルギーを決定づける飛び移り積分が小さく、結果、相対的な電子間相互作用が大きくなるためである。電子間クーロン斥力が、電子の運動エネルギーに比べて充分大きい時には、パリエルス転移が起こるよりも、クーロンポテンシャルの利得を得ようと、電子は互いに避けあって局在し、絶縁体となる。

電子相関を取り入れた理論的な研究は数多くなされているが、低次元分子性伝導体の電子状態は、主に拡張ヒュッケル法+強束縛近似に電子間相互作用を取り入れた、拡張ハバードモデルが用いられている [8]。これは、一般的なハバードモデルにサイト間クーロン反発の項を付け加えたものである。最も簡単な拡張ハバードモデルのハミルトニアンは、

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c.) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} n_i n_j \quad (1.7)$$

と記述される。 t_{ij} はサイト i, j 間の飛び移り積分、 $c_{i\sigma}^\dagger (c_{i\sigma})$ はサイト i にスピン σ を持つ電子の生成 (消滅) 演算子、 U はオンサイトクーロン、 V_{ij} は i, j サイト間クーロンエネルギーの項である。 $n_{i\sigma}$ は数演算子で、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ であらわされる。

このモデルを用いて得られる、 $1/4$ -filled 分子性伝導体の基底状態として典型的なものを [9, 10]、図 1.3 に示す。いずれも、電子相関が強い場合の極限として捉えることができる。ひとつは図 1.3(a) のように、サイト間のクーロンエネルギーを最も小さくするように、電子がなるべく離れて配置した状態である。このとき、電子の多く存在するサイトと、少ししか存在しないサイトが交互に配列するような、電荷不均衡状態が現れる。これが、電荷秩序状態であり、結晶格子上のウィグナー結晶とも言われている。この場合、電子密度は、 $4k_F$ の周期性を持つことになる。電荷秩序状態は、電子相関の長距離力が本質的に重要な役割を果たす。

もうひとつは図 1.3(b) のような、ダイマーモット絶縁体と呼ばれる状態である。これは、二つの分子が二量体を形成する。二量体をひとつのサイトと考えた場合に、サイトあたり 1 個の電子を持っており、そのため、実効的に $1/2$ -filled の系とみなすことも可能である。この状態では、強いオンサイトクーロン U のために、2 電子が同じ順位を占めることができずに局在し、いわゆるモット絶縁体を実現する。ダイマーモット絶縁体では、分子が二量体を形成するために、やはり $4k_F$ の周

期を持った電荷密度波が形成されるが、分子との位相関係において電荷秩序とは異なり、一般的に各分子上の電荷密度は、均一である。表 1.1 に、1/4-filled 擬一次元分子性伝導体における、電荷秩序とダイマーモット絶縁体の特徴を整理した。

理論的な研究 [11] によってえられた、擬一次元分子性伝導体の V/t と U/t に対する基底状態の相図の一例を図 1.4 に示す。 $U/t, V/t$ とともに大きい領域で、電荷秩序が安定で、それより弱相関の領域でダイマーモット絶縁体が安定である。

以上のような局在電子状態では、スピンの自由度が生き残っている。通常これらのスピン間には反強磁性的な相互作用が働くため、低温で反強磁性秩序を起こすことが多いと考えられる。ダイマーモット絶縁体では低温で改めて、4 量体を形成するスピンパイエルス転移を起こすことがある。この状態では、分子の 4 量体あたり 2 電子存在し、それがスピン一重項を形成して非磁性となる。これは、スピンの自由度に対してパイエルス転移と同様の事情が起こることに由来し、格子変形による弾性エネルギー増加に対して、スピン一重項の形成によるエネルギー利得が上回れば、スピンパイエルス転移が起こる。実際、擬一次元伝導体の典型物質である、 $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Ag}$ や、 $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Li}$ では、室温で金属であったのが、一度分子の二量体化を伴うダイマーモット絶縁体に転移し、それより低い温度で改めて四量体を形成するスピンパイエルス転移を示すことが報告されている [12, 13]。

式 1.7 で示された拡張ハバードハミルトニアン以外に、電子格子相互作用や、分子内振動を取り入れたモデルによる理論研究も数多くなされており、図 1.3 で示した電荷秩序、ダイマーモット絶縁体以外の基底状態も予測されている [14, 15]。

ここで、本論文における用語の定義を行う。図 1.3(a) のような、格子歪を伴わずにサイト上での電荷不均衡ができる、ある周期を持った電荷密度の変調構造を電荷秩序、もしくは CO(charge ordering) と呼ぶ。たとえば図 1.3(a) は、 $4k_F$ -CO である。次に、図 1.3(b) のようにある周期を持った格子変位の変調波を、BOW(Bond Order Wave)[14] と呼ぶことにする。BOW は格子の周期ポテンシャルに変調を与えるので、当然、電荷密度の変調波が形成される。最後に、電荷密度の変調波そのものを、電荷密度波及び CDW(Charge Density Wave) と呼んで区別することにする。

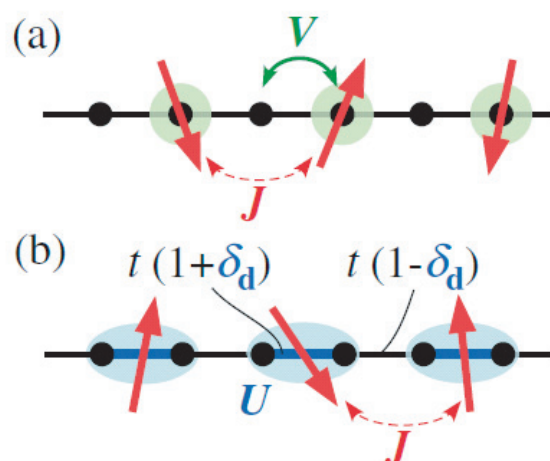


図 1.3: $1/4$ -filled 擬一次元分子性伝導体における基底状態例 (文献 [9] より転載)。
 (a) 分子上に電荷の粗密が形成される電荷秩序, (b) 二量体で 1 つの電子を有し、強い on-site-Coulomb 力により電子が局在化したダイマーモット絶縁体。

表 1.1: $1/4$ -filled 系における電荷秩序とダイマーモット絶縁体

	電荷秩序	ダイマーモット絶縁体
電荷密度波の周期	$4k_F$	$4k_F$
分子上電荷の変調	有	無
格子歪	無	有

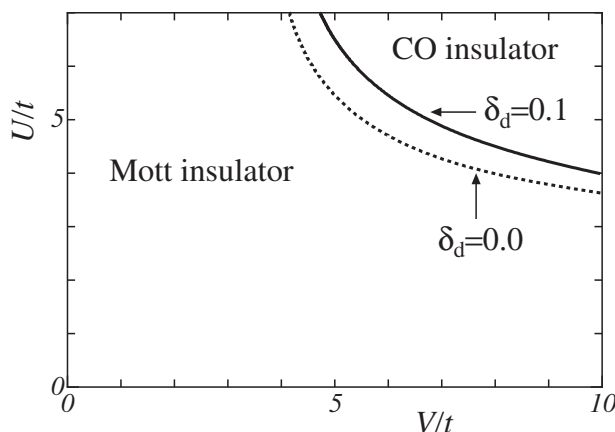


図 1.4: 擬一次元分子性伝導体における基底状態の理論的相図 (文献 [11] より転載)。 δ_d は二量化の強さを表すパラメータである。 V/t , U/t がともに大きい領域で電荷秩序が形成される。

1.3 本論文の目的と構成

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 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ と、擬一次元型の (DI-DCNQI) $_2$ 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重要である。

結晶の 3 次元的な性格を捉えるのに、回折実験は非常に強力な手法である。これは、NMR や Raman が注目原子周りの局所環境を敏感に捉えられる手法であることと相補的である。本研究では、主に X 線構造解析により、微小な構造変化から電荷秩序の 3 次元構造を直接明らかにした。以下、論文の概要を述べる。

1.3.1 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序構造

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 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 で顕著な金属-絶縁体転移を示し、低温相では非磁

性な電荷秩序状態を形成する。この電荷秩序の形成は、NMR、やラマン散乱などの実験によって観測がなされている。電荷秩序パターンは、金属-絶縁体転移温度での対称心の消失により、横ストライプといわれる配列を取ることが理論的な研究とともに提案されている。これまでに、反転対称性のある空間群での構造解析例は存在するがこのモデルは理論的な予測などと矛盾が生じる。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。

また、最小二乗法による X 線構造解析のみでは得られない、分子軌道を直接捉えるためにマキシマムエントロピー法 (MEM) を用いた電子密度分布解析も試みた。

1.3.2 (DI-DCNQI)₂Ag の電荷秩序構造

(DI-DCNQI)₂Ag 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塩である。室温から絶縁体で、磁化率も局在スピン系の振る舞いを示す。開らによる ¹³C-NMR 実験により、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報告された。対照的に、ラマン散乱や IR 吸収スペクトルなどからは、格子変形を伴う別の電荷秩序構造が提案された。本研究では、放射光 X 線回折実験により、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。その結果、従来の分子性伝導体ではみられなかった新しい電荷秩序構造を明らかにした。

第2章 実験装置

この章では、主に実験に使用した装置について述べる。本研究での実験は、すべて高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所 フォトンファクトリー (PF) で行われた。構造解析のためのワイセンベルグカメラ+IP を使用した実験は、BL-1A, 1B において、4 軸回折計+シンチレーションカウンタを用いた実験は、BL-4C において行った。試料の温度制御には、He 循環型冷凍機と、He-N₂ コールドガス吹き付け装置を、場合により使い分けた。

いずれのビームラインも、偏光電磁石による制動輻射を利用した放射光ビームラインである。白色 X 線は二平板 Si(111) モノクロメータで単色化された後、ロジウムがコーティングされたトロイダルミラーによって縦、横方向ともに集光され、試料直前でコリメータなどを用いてしかるべき大きさに切り出される。

2.1 BL1A 1B Rigaku 社製ワイセンベルグカメラ

本研究では主に、Imaging Plate (IP) を検出器に備えたワイセンベルグカメラを使用した。BL-1A, BL-1B は同様の回折計が設置されており、それぞれ SPD2 号 (single-crystal and powder diffractometer)、SPD1 号と呼ぶ。検出器 IP のサイズはそれぞれ、680mm×350mm (SPD2)、680mm×200mm (SPD1) で、いずれも半径 191mm の円筒形カメラに取り付けられている。いずれの装置も、赤道面内で $-60^\circ < 2\theta < 145^\circ$ の広い逆空間領域を測定できる。たとえば、構造解析に対する分解能は、18KeV、12.4KeV のときでそれぞれ、0.36Å、0.52Å である。測定条件にも依存するが、平均的な測定時間は半日から 1 日程度で、4 軸回折計による測定に比べ迅速である。IP のダイナミックレンジは 10^7 以上で、定量性も良いため、主反射とそれに対して $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度の微弱な超格子反射を一度に測定できる。一方、IP の分解能は 100 μ m 弱で、写真法自体、3 次元逆空間を 2 次元平面に投影する手法であるため、詳細な回折プロファイルを議論するような高分解能測定には向かない。図 2.1 に、SPD1 号 ワイセンベルグカメラの全体像を示した。

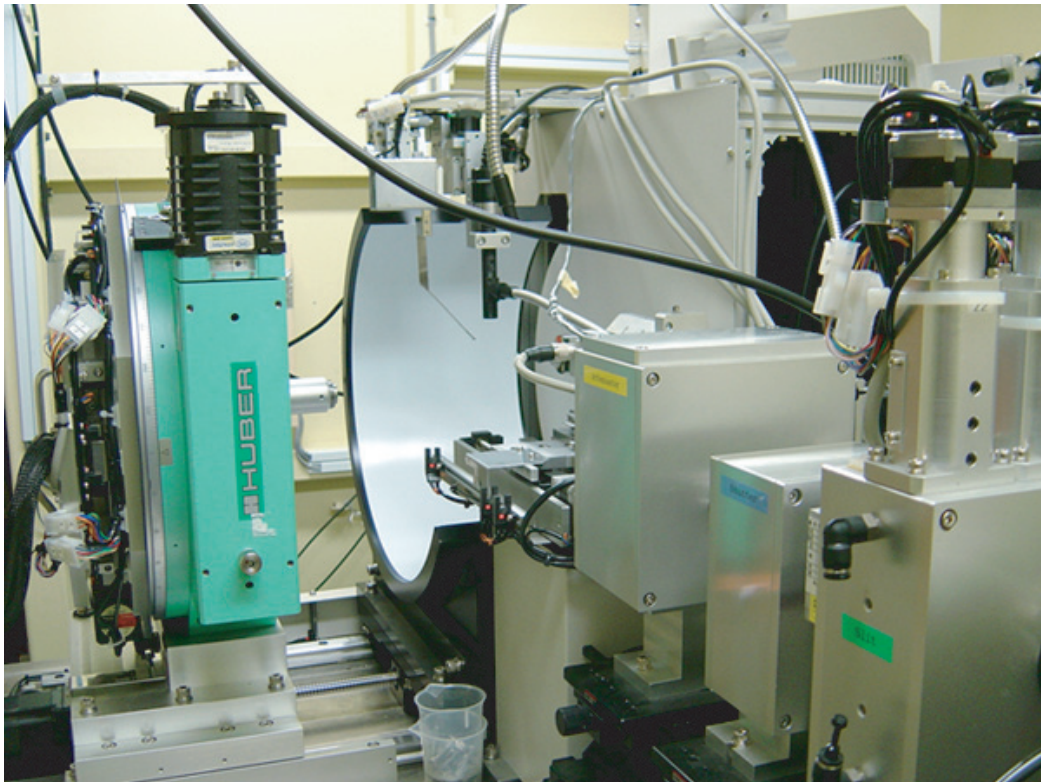


図 2.1: リガク社製ワイセンベルグカメラ SPD1 号の全体図。図中央の湾曲カメラに検出器として IP が取り付けられている。カメラ半径 191mm で、 $2\theta < 145^\circ$ までの広い逆空間領域を測定することができる。本研究では構造解析などに使用した。

本装置では温度制御に、バックグラウンド低減用アタッチメント付冷凍機が使用できる。冷凍機シェラウド内に取り付けられた窓材散乱遮蔽用のシールドは、冷凍機外部から磁気力で保持されているため、振動写真測定時（冷凍機は振動する）にも空間的に固定されている。これを用いることにより、シェラウド窓材である Be からの散乱を常に遮蔽することができ、良質なデータが測定できる。

以下 IP の特性について簡単に述べる。IP は、粉末結晶蛍光体 (BaFBr: Eu^{2+}) をプラスチックフィルム上に塗布したものである。試料により回折された X 線がこの蛍光体に照射されると、準安定な色中心を作る。この色中心は、赤色レーザー照射により輝尽性蛍光を発生して基底状態に戻る。このときの蛍光を、光電子倍增管で電気信号として取り出し、増幅し、アナログ/デジタル変換してイメージデータを得る。この輝尽性蛍光の強度は、照射された X 線強度にほぼ比例すると考えてよい。これら、IP 読み取りシステムの性能評価は、付録に記載してある。IP は上述した原理から分かるように、シンチレーションカウンタのような即時検出型ではなく、積分型と呼ばれる時間投影したデータが得られることにも注意が必要である。

2.2 BL1B マックサイエンス社製ワイセンベルグカメラ

2005 年 12 月までの BL1B における実験には、マックサイエンス社製ワイセンベルグカメラを使用した。装置構成は基本的に上述した SPD と同じである。検出器 IP のサイズは $440\text{mm} \times 200\text{mm}$ で、半径 150mm の円筒形カメラに取り付けられている。測定領域は、赤道面内で $-50^\circ < 2\theta < 125^\circ$ である。

2.3 BL4C Huber 社製 6 軸回折計

本研究では必要に応じて、ワイセンベルグカメラのほかに、6 軸回折計を用いた。BL-4C には大型の Huber 社製 5020 型の 6 軸回折計が設置されており、高角度分解能の測定が可能である。本研究では、検出器に NaI シンチレーションカウンタを用いた。放射光入射 X 線強度は、装置上流に設置されたイオンチェンバーで常にモニターされ、その出力をもちいて入射 X 線強度の減衰分を補正することが可能である。図 2.2 に回折計の写真を示した。入射 X 線は水平偏光であるため、回折計は、検出器が取り付けられた 2θ アームが縦振りとなるように設置されている。

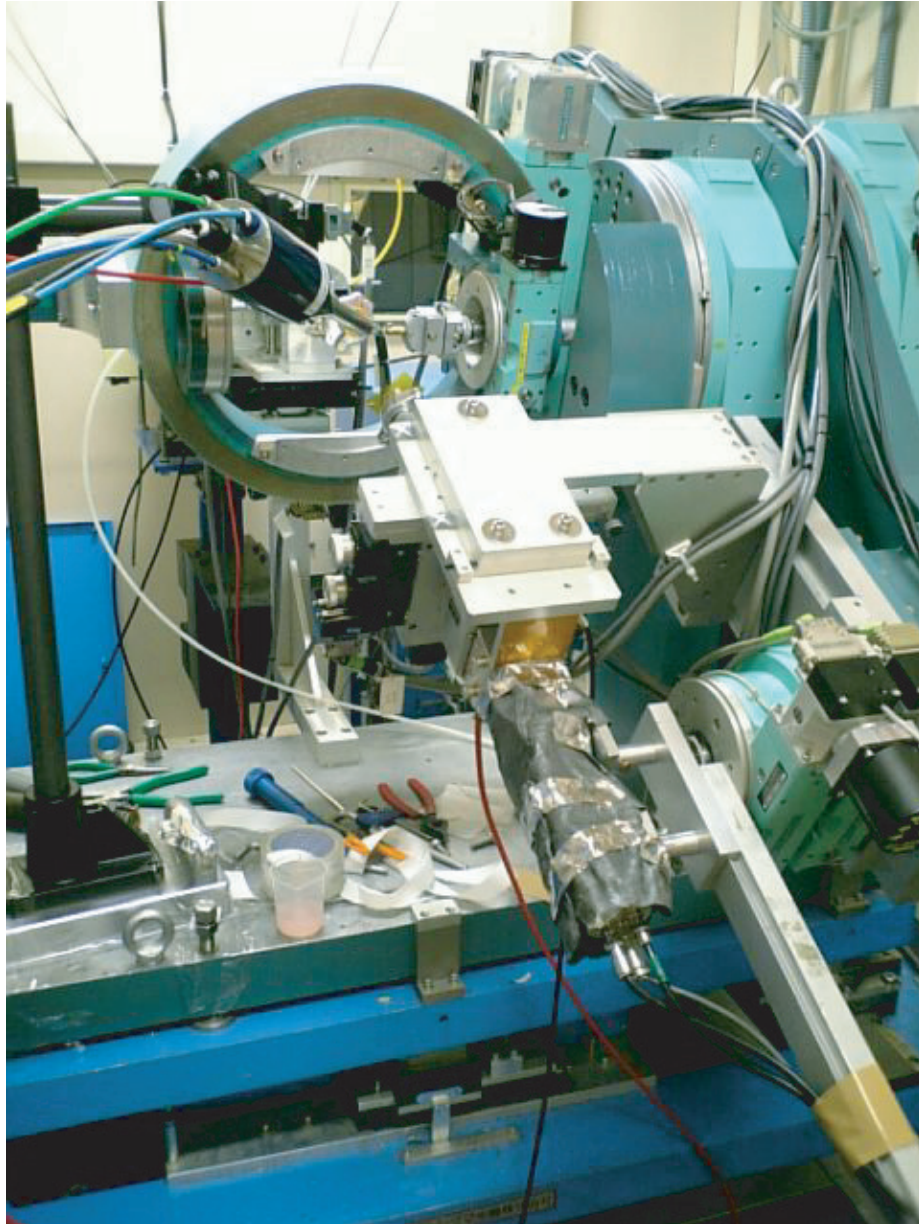


図 2.2: Huber 社製 5020 型 6 軸回折計。大型の回折計で高い角度分解能を有する。本研究では、回折プロファイルの測定や、少数の反射強度の温度依存性の測定などに使用した。

2.4 試料

実験で用いた試料は、 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$, $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Ag}$ 及び $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ である。 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ 及び $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Ag}$ は、東京大学工学部 鹿野田研究室より提供していただいたものを使用した。 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ は、学習院大学理学部 高橋研究室と、分子科学研究所 中村敏和先生より提供していただいたものを使用した。結晶の作成方法に関しては、文献 [16, 17, 18] 等を参照されたい。

第3章 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷 秩序

3.1 BEDT-TTF 塩

BEDT-TTF の 2:1 塩は、BEDT-TTF 分子からなる層と陰イオンとの層が交互に積層した構造を持つ。ほとんどの BEDT-TTF 塩は、2次元性を持っている [19]。分子骨格外側に張り出した硫黄原子の波動関数の広がりが比較的大きいため、カラム間の重なり積分も比較的大きくなるためである。伝導帯は主にこの硫黄原子の波動関数からなっていると考えられ、BEDT-TTF 分子層中で、かなり等方的である。

また、BEDT-TTF 系の物質は、多彩な結晶構造を持つことが知られている。これは、BEDT-TTF 分子層の配列の仕方が多数存在することに由来し、 α 、 β 等のギリシャ文字で区別されている。この系の詳しい分類は、森によってなされている [20]。BEDT-TTF 塩の代表的な配列構造を図 3.1 に示した。これらはいずれも平面的な分子配列をとるにもかかわらず、分子平面に対して斜め方向にも重なり積分が大きいため、2次元的な伝導層を形成する。

3.2 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の物性

ここでは、これまでに報告された α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電子状態について述べる。

3.2.1 結晶構造

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は、1984 年に初めて Bender らにより合成がなされた [18]。I $_3$ 塩は α 型のほかに、図 3.1 に示したような β 型や θ 型も存在する。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶構造を図 3.2 に示した。BEDT-TTF 分子で作られた伝導層と、I $_3$ で形成された絶縁層とが交互に積層した構造をとる。伝導層内での分子の配列は、

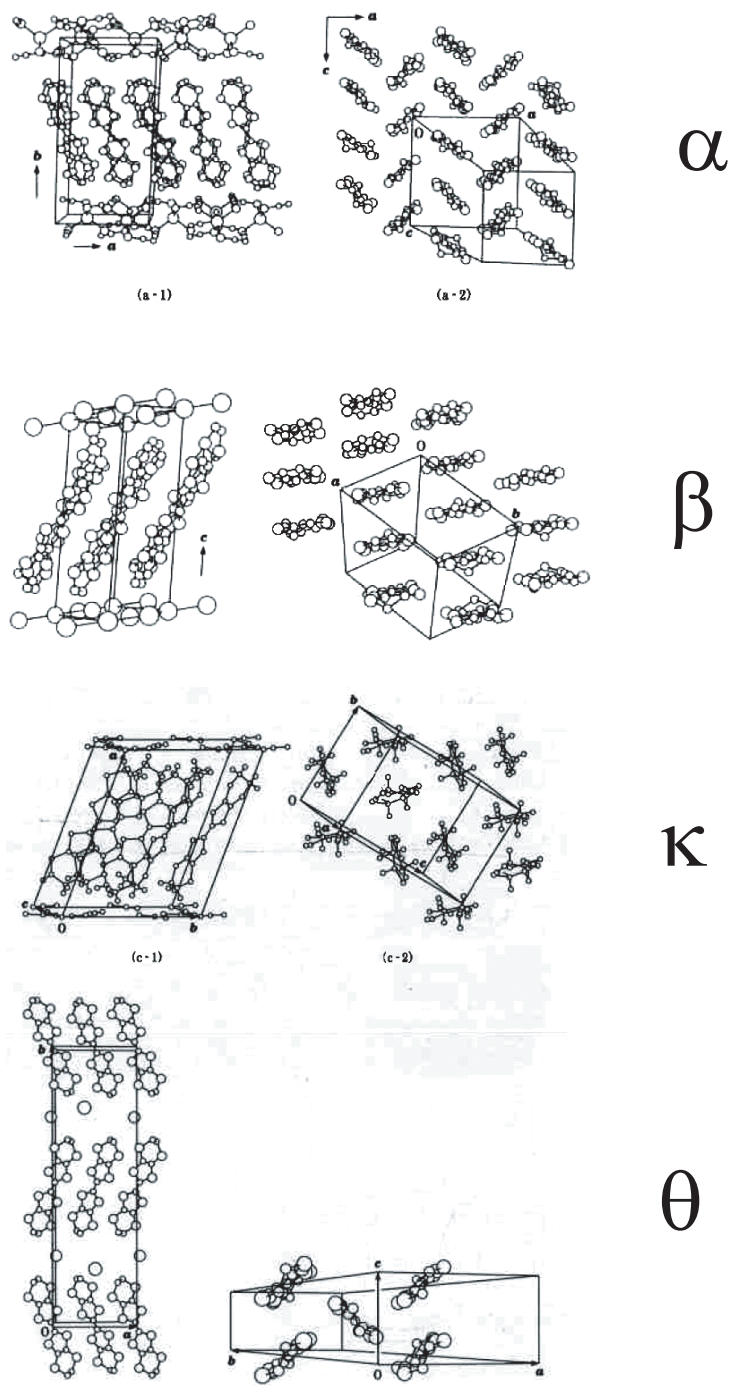


図 3.1: (BEDT-TTF) $_2$ X の代表的な構造 (文献 [19] より転載)。上から順に α 型の α -(BEDT-TTF) $_2$ KHg(SCN) $_4$, β 型の β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, κ 型の κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_4$, θ 型の θ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 。この系の詳細な分類は森によってなされている [20]。

分子平面の傾きが異なる2本のカラムで形成されており、カラム間での硫黄原子の波動関数の重なりが大きい、伝導帯は2次元である。室温における晶系は三斜晶で、空間群は $P\bar{1}$ である [18]。分子 A と A' は反転対称性の存在により等価で、分子 B, C 上に反転中心が存在することによりこれらの分子は、結晶学的に 1/2 分子独立である。

3.2.2 物性

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は、BEDT-TTF 分子と I $_3^-$ との 2:1 塩であるため、分子の平均価数は +0.5 価である。そのため、バンドは 3/4-filled (ホールで言うと 1/4-filled) の系である。ユニットセル中に BEDT-TTF 分子は 4 個含まれているが、複雑なエネルギーバンドの分散を持つためにフェルミ面は小さいホールポケットと電子ポケットを持っており、この物質は半金属である [21, 22]。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は室温から 135K まではほぼ金属的であるが、電気抵抗は 135K で不連続に増大してそれ以下の温度で絶縁体となる [18]。磁化率も 135K 以下の温度で急激な減少を見せ [23]、基底状態はスピン-重項状態を形成すると考えられる。(図 3.3)。この物質は、金属絶縁体のほかにもさまざまな興味深い物理現象が生じる。高圧下では、圧力の増加とともに金属-絶縁体転移は抑制され、約 1.5GPa 以上では低温まで金属的な状態となる。高圧下金属状態では、室温から極低温まで電気伝導度がほとんど変化しない。この原因は、実験的には田嶋らによるホール効果の測定から、キャリア密度が室温から低温に向かって 5 桁程も減少するのに対し、易動度が同程度増大し、結局両者が全温度領域で相殺しあうと説明された [21]。この現象は理論的には、高圧化ではブリルアンゾーン内のある点で、しかもちょうどフェルミ面のところで伝導バンドと価電子バンドが一点で縮退していることによると説明された [24, 25]。これは、質量ゼロのフェルミ粒子や、ゼロギャップ半導体などとして注目を集めている。これ以外にも、絶縁体状態での光照射による光誘起絶縁体-金属転移や [26]、一軸圧力化で超伝導 [27] を示すなど、きわめて特徴的な物質であるといえる。

3.2.3 電荷秩序

まず最初に、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の金属-絶縁体転移は、電荷秩序に起因するものであることが木野らによって理論的に指摘された [28]。木野らは、強結合近似にオ

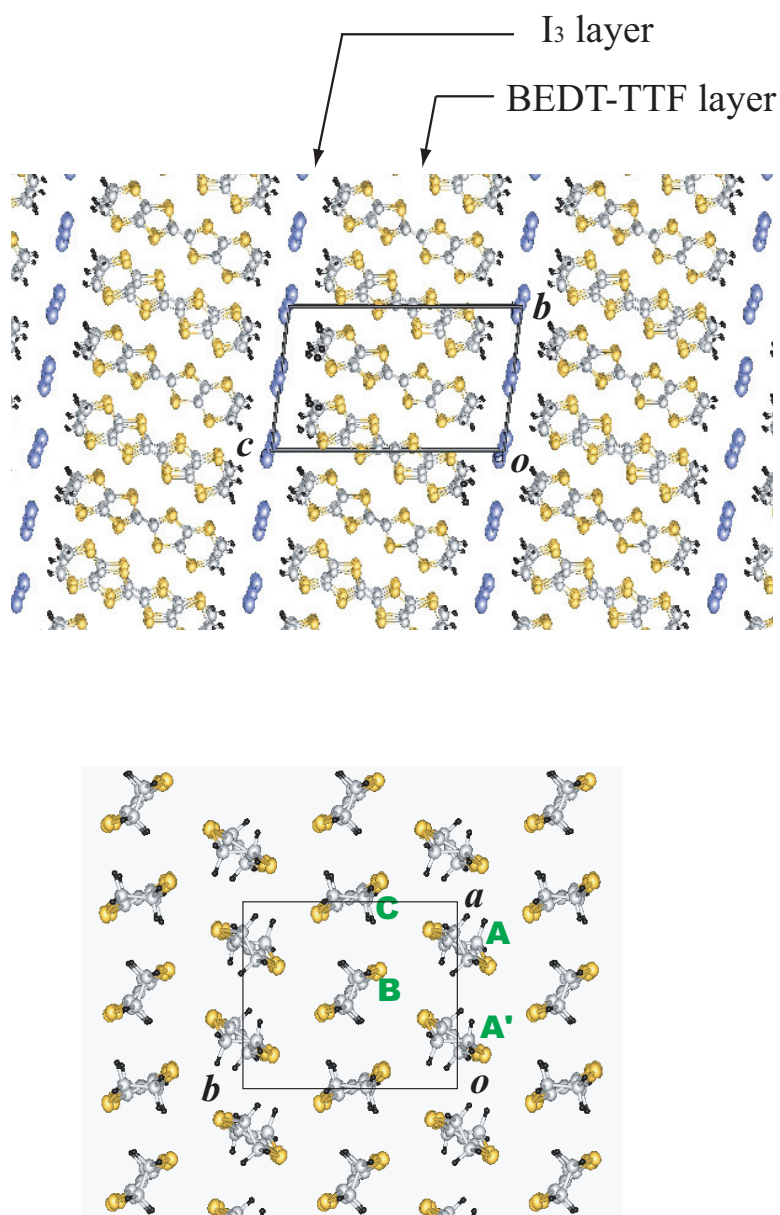


図 3.2: α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶構造。(上)BEDT-TTF からなる 2 次元伝導層と I $_3$ からなる絶縁相が交互に配列している。(下) 分子長軸方向から結晶を眺めた図。ユニットセル中には、A, A', B, C で示された 4 分子が存在する。室温の空間群は $P\bar{1}$ で、A と A' の中間に、B と C の分子上にそれぞれ反転中心が存在する。このため A と A' は結晶学的に等価である。

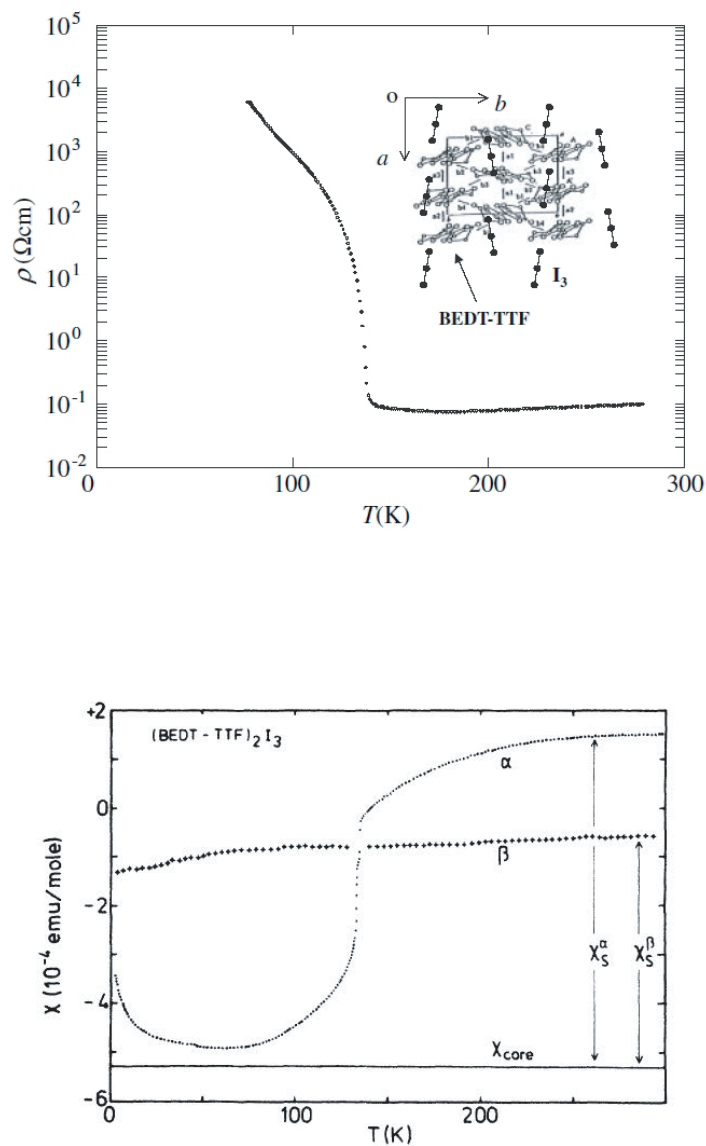


図 3.3: (上) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電気抵抗の温度依存性 (文献 [26] より転載)。 $T_{MI}=135\text{K}$ で明瞭な金属-絶縁体転移を示す。(下) 磁化率の温度依存性 (下: 文献 [23] より転載)。図中 α と記載されたプロットが α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のものである。金属-絶縁体転移を示す温度で、急激な磁化率の減少が見られる。基底状態は、非磁性絶縁体である。

ンサイトクーロン U を取り入れたハバードモデルを用いて、図 3.4 vertical(II) のような、積層方向に同じ価数を持った分子が配列する縦ストライプ型の電荷秩序を提案した。続いて、妹尾らはサイト間クーロン V を取り入れた拡張ハバードモデルによる平均場近似計算から、 t 、 U 、 V のパラメータ比により、様々な電荷秩序配列が実現することを予測した [29]。現実の系では、Alternate Anti-Ferro Heisenberg Model による磁化率との関連性から、図 3.4 の horizontal のような、横ストライプ型と呼ばれる電荷秩序が形成されていると提案されている。

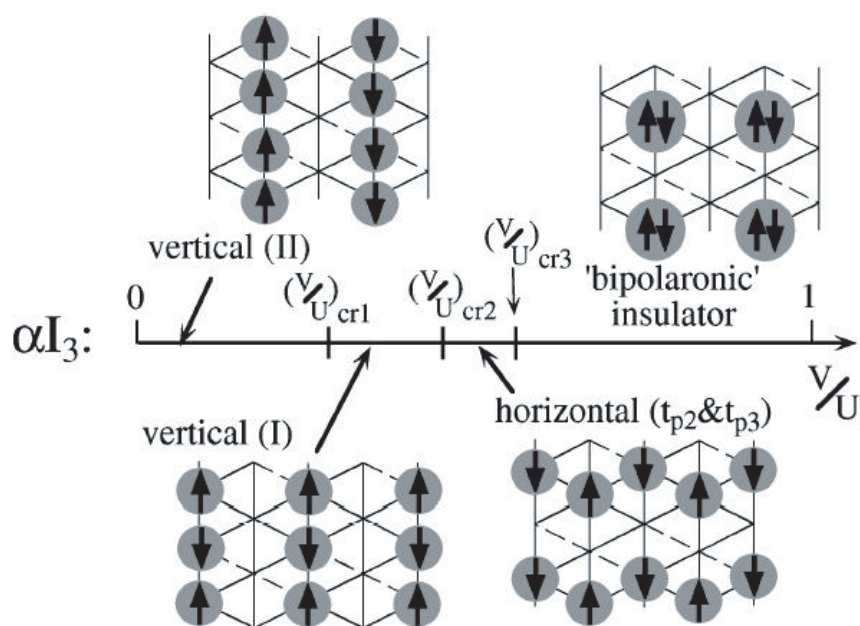


図 3.4: 理論で予測された α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序パターン (文献 [29] より転載)。 V/U のパラメータ比により様々なタイプのパターンが予測されている。磁化率との関連性から、現実の結晶では”horizontal”のタイプが実現していると予測されている。

絶縁相における電荷秩序形成の実験的な検証は、まず高野らによる ^{13}C -NMR により行われた [30, 31]。BEDT-TTF 分子中央、二重結合部分の炭素を同位体 ^{13}C に置換した単結晶を用いた NMR スペクトルから、低温では明瞭に環境の異なる 2 分子が存在することが分かった。電荷秩序の配列は、NMR スペクトルシフトの、結晶軸に対する磁場の角度依存性から求められ、分子 A(A'), C がチャージリッチなサイトとして報告されている [32, 33]。また、電荷の不均衡化は金属-絶縁体転移温度よ

り高温の、金属相においても既に起こっていると報告されている。Wojciechowski らによるラマン散乱の実験から [34] は、低温相での反転対称性の消失が確認された。これは、金属相では等価であった分子 A と A' が、絶縁相では非等価となることを意味し、絶縁相では横ストライプ型電荷秩序の形成が提案されている。しかしながら、正確な電荷秩序の配列構造を直接的に決定するまでには至っておらず、理論、NMR、ラマン散乱の結果に明瞭なコンセンサスが得られているわけではない。

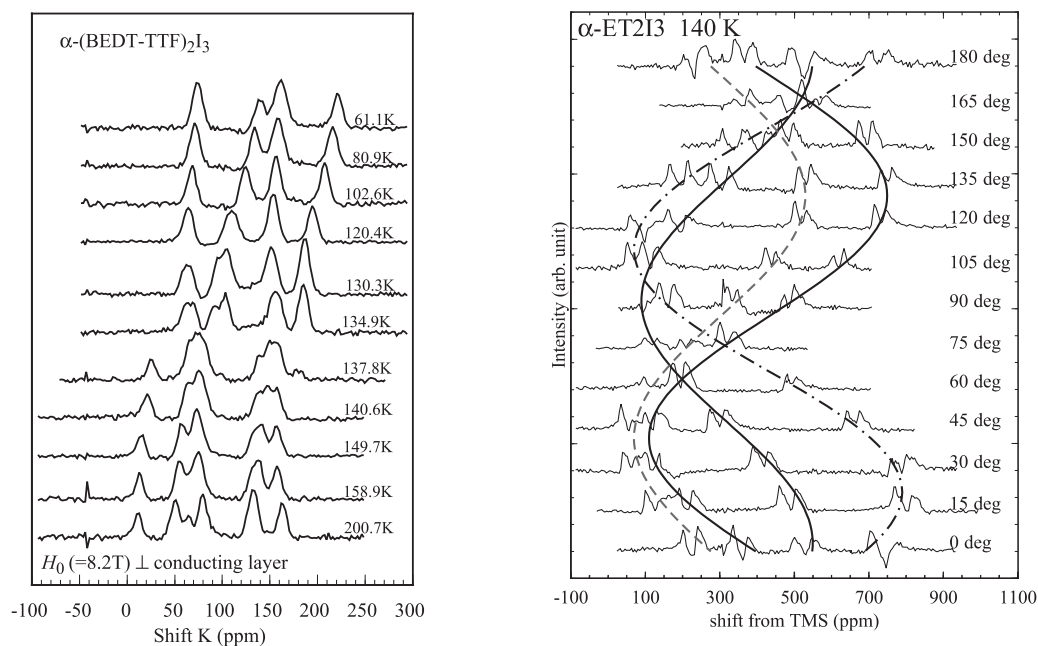


図 3.5: 単結晶を用いた ^{13}C -NMR スペクトル (いずれも文献 [32] より転載)。(左)NMR スペクトルの温度依存性。 $T_{MI}=135\text{K}$ 以下の温度で、電荷秩序に起因する大きなスペクトルのシフトが見られる。(右)140K における NMR スペクトルの、外部磁場の角度依存性。転移温度直上の温度で既に電荷不均衡が生じていると報告されている。

3.2.4 過去の X 線回折実験、X 線構造解析

α -(BEDT-TTF)₂I₃ の低温構造については、過去に X 線構造解析による報告がいくつかある。Endres らのグループ [35] 及び Emge らのグループ [36] は $P\bar{1}$ の空間群で構造解析を行い、低温相では僅かな分子配向の変化以外に大きな構造変化はないと報告している。一方野上らは、いくつかのブラッグ反射強度の温度依存性の測定を行い、135K で回折強度に不連続な変化が起こることを発見した [37]。数十点の反射に対する剛体モデル計算によって、分子 B, C が二量体を形成するような分子変位で回折強度変化を説明した。これは、金属-絶縁体転移に伴う反転対称性の消失を示しているものの、電荷秩序構造は得られていない。また、いずれの報告においても低温相での超格子反射などは見つかっていない。

これまで α -(BEDT-TTF)₂I₃ の電荷秩序が、X 線構造解析によって明らかにされてこなかった理由は、 $P\bar{1}$ と $P1$ の対称性の区別をつけるのが困難なことから、対称性低下による構造精密化パラメータの増大により、実験室系の X 線回折装置で得られる測定データの精度では、原子間結合距離を定量的に決めることが困難であることに起因すると考えられる。本研究では、放射光を用いた X 線構造解析により、 α -(BEDT-TTF)₂ の低温相での電荷秩序構造を直接的に決定することを目的とした。

3.3 結果及び考察

実験は、高エネルギー加速器研究機構 放射光施設 BL1A, 1B, 4C で行った。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 単結晶の外形は、平板晶 (2次元伝導層の方向に成長しやすい) のものが多い。このような異方的な形状を持つ試料は、回折データに与える吸収の影響が複雑になるため解析が困難になる。このため、試料はなるべくブロック状のものや柱状の物を選び出した。典型的な試料サイズは、 $50\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 角程度である。

3.3.1 試料準備

良質の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 結晶には、異なる方位関係にある双晶が多数見られた。これは、提供していただいた試料のいずれにも見られ、よく成長したサイズの大きな結晶はほぼ必ず双晶を形成していた。IP 振動写真に見られた双晶の様子の一例を図 3.6 に示す。黒い矢印で示された、基本晶 (結晶中の体積分率が大きい方) の反射の他に、白い矢印で示された副晶 (体積分率が小さい方) の反射が映っている。これは、結晶 ab 面を共有した方位の異なる双晶であると考えられる。図 3.6 の下側の図はおおよそ α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶軸長にあわせて書いた、ユニットセルと逆格子点の模式図である。簡単のため b 軸は無視している。この物質の場合 ab 面を共有した双晶であると、逆格子空間の $(1, 0, l)$ 線上には基本晶による反射のほぼ中間に副晶の反射が観測され、 $(2, 0, l)$ 線上では、基本晶の極近傍に副晶からの反射が観測されることになる。実際、上側に示された IP 振動写真では、そのような傾向が見て取れる。このような面 (及び軸) 共有した双晶の場合、両者の寄与が完全に重なる反射が存在するのと同時に、片方の晶からの寄与しか持たない反射が混在するために、定量的な解析は困難になる。そのため、4 軸回折計での実験も含めて本測定に用いた試料は事前に双晶では無いことを、放射光を用いた X 線振動写真により確認した。たとえば、ポイントディテクターのみを使用した単結晶の実験では、逆空間の様子を俯瞰することができないためにこの双晶成分を見逃す可能性が高く、注意が必要である。

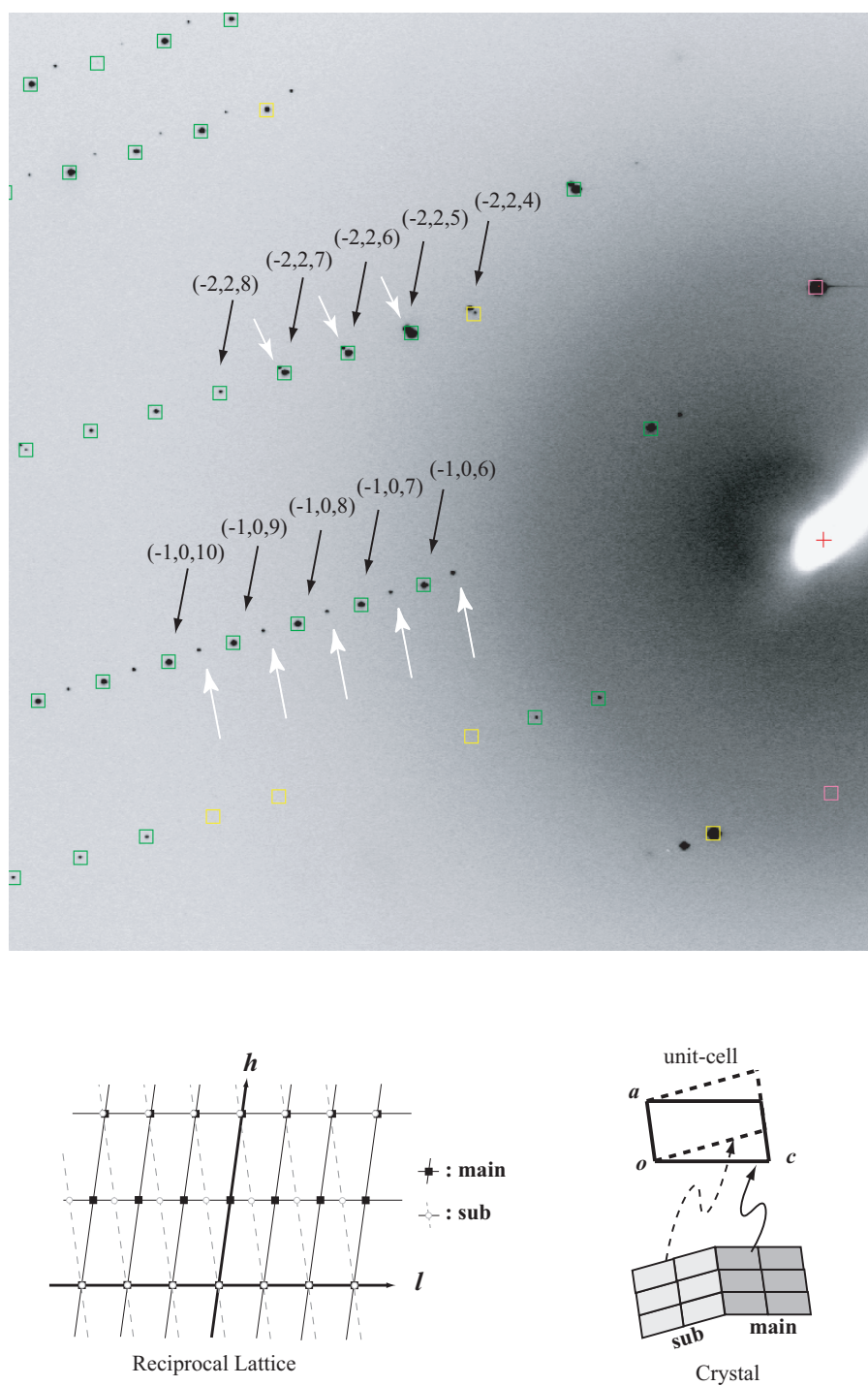


図 3.6: (上) 振動写真で見られた双晶の様子。このような結晶は構造解析に適さない。黒い矢印は基本晶からの反射を、白い矢印は副晶からの反射を示している。スポットを取り囲んでいる四角形は、基本晶に対するミラー指数の割り当てを表している。(下) ab 面を共有した双晶の逆格子模式図。格子の軸、角度は実際の格子定数を元にして描いている。

3.3.2 反転対称性の消失

構造解析に先立ち、4軸回折計を用いたX線回折実験により、金属-絶縁体転移に伴う反転対称性の消失を確認した。

以下、簡単に原理を述べる [38]。運動学的回折理論の範囲内では、結晶によるX線の回折強度 $I(hkl)$ は構造因子の絶対値の二乗で、

$$I(hkl) = \left| \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \right|^2, \quad (3.1)$$

と書かれる。ここで、構造因子以外の係数は1と仮定した。 (h, k, l) 及び (x_j, y_j, z_j) はそれぞれ、ミラー指数とユニットセル内の分率座標を表す。 f_j はユニットセル中 j 番目の原子の原子散乱因子で、和はユニットセル内のみで取る。原子散乱因子は、波数 K に依存する項とX線のエネルギー E に依存する項とに分けて、

$$f_j(K, E) = f_{j0}(K) + f'_j(E) + if''_j(E), \quad (3.2)$$

と記述される。第一項は電子密度分布のフーリエ変換部であるトムソン散乱項で、第二、第三項は原子によるX線の吸収や電子遷移に起因する項で異常分散項と呼ばれる。異常分散項を無視した場合、構造因子は原子座標と波数のみに依存し、 (h, k, l) と $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ の散乱強度はどのような結晶構造でも同じで、

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.3)$$

が成立する。これをフリーデル則といい、 (h, k, l) と $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ の組をフリーデルペアという。異常分散項を考慮した場合、反転対称性がある構造ではこのフリーデル則が成り立つが、反転対称性のない構造の場合は、一般にフリーデル則が成り立たず、

$$I(hkl) \neq I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.4)$$

となる。

反転対称性がある場合

反転対称性を有する結晶構造では、原子座標 (x_j, y_j, z_j) に対し $(-x_j, -y_j, -z_j)$ が必ず存在する。そのため、構造因子は $F(hkl)$ と $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ は、

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_j f_j \left[\exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \right. \\ &\quad \left. + \exp\{2\pi i(-hx_j - ky_j - lz_j)\} \right] \\ &= 2 \sum_j f_j \cos\{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = 2 \sum_j f_j \cos\{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (3.6)$$

となり、位相も含めて全く同一になる。このため、異常分散項が大きな比率を持つ場合でも両者全く同一の散乱強度が生じることになる。異常分散項を無視した場合、構造因子は常に実数である。

反転対称性がない場合

反転対称性がない場合、異常分散項をあらわに書くと

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_j (f_{j0} + f'_j) \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \\ &\quad + i f''_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \\ &= \sum_j (f_{j0} + f'_j) (\cos \phi + i \sin \phi) + f''_j (i \cos \phi - \sin \phi) \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_j (f_{j0} + f'_j) (\cos \phi - i \sin \phi) + f''_j (i \cos \phi + \sin \phi) \quad (3.8)$$

となる。ここで $\phi = 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$ とした。 f''_j が寄与する第二項を無視した場合、 $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ である。第二項が無視できない多原子結晶の場合は、構造因子の実部、虚部が両者で異なるため一般に $|F(hkl)| \neq |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ となる。

以上の様に、反転対称性が存在する場合は、フリーデルペアの強度差は常に0であるのに対し、反転対称性がない場合はフリーデル則が破れ、強度差は有限の値を持つ。

結果

実験は、BL-4Cにおいて4軸回折計を用いて行った。測定したフリーデルペアは、 $(-2 \ -8 \ 6)$, $(2 \ 8 \ -6)$ のペア (A) 及び、 $(-1 \ 1 \ -8)$, $(1 \ -1 \ 8)$ のペア (B) で、それらの強度

差の温度依存性を測定した。フリーデルペアの強度差を、 $\Delta I = (I_1 - I_2)/(I_1 + I_2)$ で定義する。ここで、 I_1, I_2 は各ペアの反射強度である。温度制御には窒素吹き付け装置を使用し、95K - 175K の範囲で測定を行った。試料は、200 μ m 程度のものを使用し、ガラスピンにエポキシ接着剤で固定した。使用した放射光のエネルギーは、12.4KeV である。12.4KeV のエネルギーを使用した理由は、比較的大きな異常分散項の寄与の効果を狙ったためである。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ を構成する元素の異常分散項は、表 3.1 のとおりである。参考までに構造解析データ取得時の X 線エネルギーである 18KeV の値もあわせて表記した。12KeV におけるこの物質の吸収係数は、 $\mu = 96.26\text{cm}^{-1}$ と比較的大きく、たとえば $r = 50\mu\text{m}$ のパスを考えると、 $\mu r = 0.48$ となり、強度は 6 割ほどに減衰する。

表 3.1: 12.4KeV, 18KeV における異常分散項

元素	$f'_{12.4}$	$f''_{12.4}$	f'_{18}	f''_{18}
C	0.0064	0.0035	0.0019	0.0015
S	0.1933	0.2439	0.1051	0.1168
I	-0.2874	3.2952	-0.7712	1.7243

まず図 3.7 に、(2 8 -6) 反射の 2θ 値の温度依存性を示す。横軸は測定温度である。130K と、125K の間に大きな変化が見られる。文献や、過去の実験データによると転移温度は 135K であるから [18]、測温と実温には 5K 程の違いがある。今回の実験では、130K 以上が高温相、125K 以下が低温相である。

各反射の積分強度は、シンチレーションカウンターによるステップスキャン法により得られた測定強度を、入射 X 線強度モニタ用のイオンチェンバー強度で規格化して単純積算し、その後バックグラウンドを差し引いて見積もった。バックグラウンドは、 ω -scan の始点と終点の平均値を使用して定数を仮定した。また、高温相の空間群は $P\bar{1}$ であるから、その温度でのペアの反射の強度は理想的にはまったく等しい。そのことから、高温相でのペアの強度のずれは、吸収によるものと仮定して、175K ~ 155K のデータで、フリーデルペアの強度が同等になるようにスケールファクターを計算した。図 3.8 に、フリーデルペアの強度差測定結果を示す。(-2 -8 6) のペアの ΔI が低温相で急に大きくなっていることが分かる。一方で (-1 1 -8) の ΔI はそれほど大きく変わっていない。図中の実線は、後述する低温構造解析によって得られた原子座標を基にした、 ΔI の計算値である。低温相における ΔI の計算値は、(-2 -8 6)、(-1 1 -8) の両反射に対して、それぞれ、0.1070、-0.0006 であ

り、実験事実をよく反映している。

$P\bar{1}$ から $P1$ への対称性の低下は、絶対構造に対して二つのドメインを作る可能性がある。その場合、トムソン散乱項のみを考えると、両者はまったく同じ回折パターンを与える。一方で、異常分散項とトムソン散乱項の位相関係は両者異なるため、フリーデルペアの強度の大小関係は、両ドメインで逆転する。ドメイン比が 1:1 のときは、フリーデルペアの強度は等しくなるため、 ΔI は常に 0 となる。
(-2 -8 6) フリーデルペアの強度差の実験値と計算値の若干の相違は、このドメイン構造によるものだと考えられる。

以上の測定結果から、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の金属-絶縁体転移に伴う反転対称性の破れを確認した。

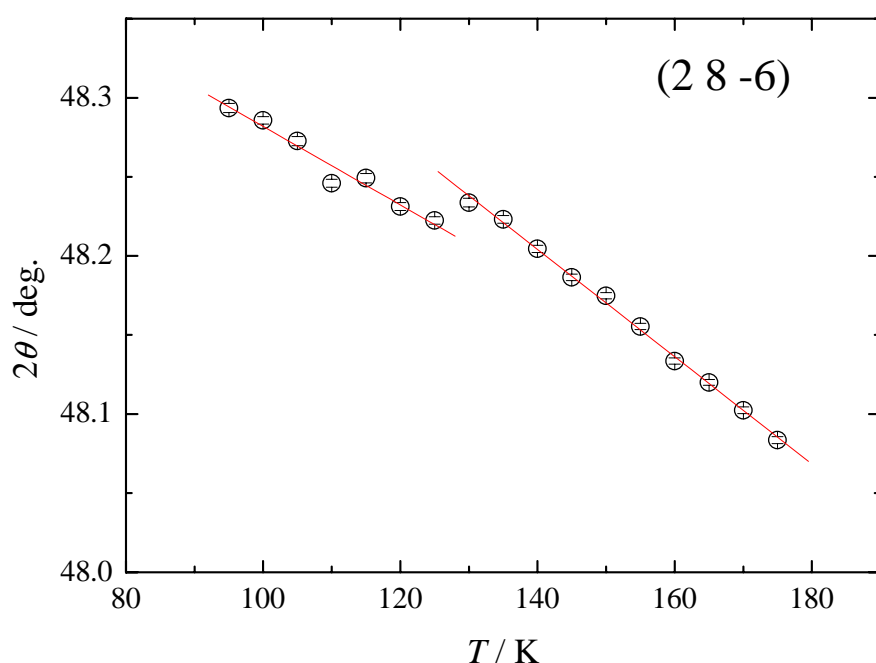


図 3.7: (2 8 -6) 反射 2θ の温度依存性。130K 付近において相転移に伴う格子定数の変化を捉えている。

3.3.3 室温構造解析結果

室温構造解析に使用する回折データは、BL1A に設置された SPD2 を用いて振動写真法によって測定した。使用した X 線の波長は、 0.687\AA である。測定した IP 振動

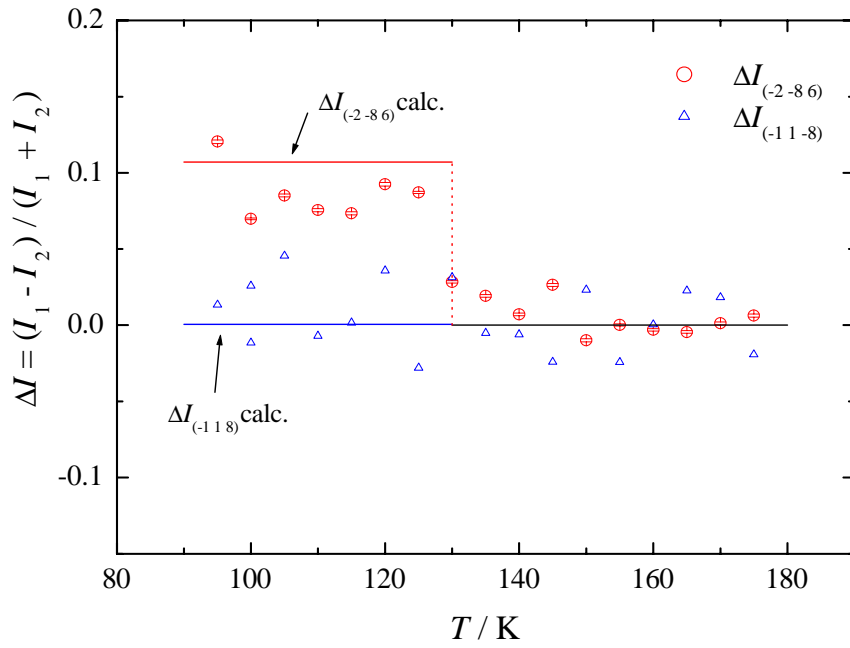


図 3.8: Friedel Pair の強度差の温度依存性。実線は後の低温構造解析結果を元にした計算値。 $\Delta I_{(-2 -8 6)}$ の値は T_{MI} を境に低温相で大きく 0 からはずれ、相転移に伴う反転対称性の消失を示している。 $\Delta I_{(-1 1 -8)}$ は計算値から期待されるように大きな変化を示さない。

写真は35枚で、全測定振動角範囲180°の逆空間領域を測定した。2次元データ画像処理には、ソフトウェア Rapid を、構造精密化にはソフトウェア CrystalStructure を使用した。室温における空間群は $P\bar{1}$ を指定し、水素原子を除きすべての原子に対して異方的原子変位パラメータを指定した。主な条件と解析結果を表3.2に、原子座標と原子変位パラメータを章末の表3.7 - 3.11に示す。格子定数の値は過去の文献値とほぼ同等の値である [35]。

表 3.2: 室温における構造解析条件と結果

晶系	triclinic
空間群	$P\bar{1}$
波長 (Å)	0.6876
a (Å)	9.1946(6)
b (Å)	10.8079(7)
c (Å)	17.422(1)
α (°)	96.979(3)
β (°)	97.963(4)
γ (°)	90.762(4)
V (Å ³)	1701.1(2)
独立な反射数	19848
$2\theta_{max}$ (°)	90.0
パラメータ数	419
全反射 R_{all}	0.051
$I > 2\sigma$ $R_{I>2\sigma}$	0.033
全反射 R_w	0.043
全反射 Goodnes of fit	3.866
ソフトウェア	CrystalStructure

3.3.4 低温構造解析結果

BL1A に設置されている SPD2 を用いて、低温 X 線回折実験を行った。図 3.9 に格子定数の温度依存性を示す。図の値は 300K の値で規格化したもので、200K 以下の温度のみ表示している。金属-絶縁体転移温度の 135K 付近で、格子定数に不連続なとびが見られる。この格子定数の傾向は過去に報告されたものと基本的に同じである [39]。図 3.10 のように、転移温度近傍でのみダブルピークが観測された。これは、高温相と低温相の共存状態で、過去の比熱測定 [40] の報告で提案されているように金属-絶縁体転移が一次転移であることを反映していると考えられる。

約 20K において、構造解析に使用する回折データを測定した。使用した波長は、0.6868Å である。測定した IP 振動写真は 108 枚で、全測定振動角範囲 321° の逆空間領域を測定した。2 次元データ画像処理には、ソフトウェア Rapid を、構造精密化にはソフトウェア CrystalStructure を使用した。空間群は $P1$ を指定し、ヨウ素原子のみ異方的原子変位パラメータを指定した。主な条件と解析結果を表 3.3 に、原子座標と原子変位パラメータを章末の表 3.12 - 3.17 に示す。

構造解析結果を元に、再度低温での反転対称性の消失を確認した。図 3.11 は、前述したフリーデルペアの強度差を、縦軸に観測値、横軸に構造解析結果を元にした計算値をとってプロットしたものである。異常分散項の影響は、一般に強度の絶対値が小さい反射によく現れる。そのため、全反射中最大強度の 0.25% 以下の強度のものを、プロットに用いた。高温相の計算値は、本来すべて 0 であるが比較のために低温構造を元にした計算値を横軸にとってある。低温相でのみ正の相関を持っており、金属絶縁体転移に伴う反転対称性の消失を良く反映している。低温相のプロットが $y = x$ の直線に乗っていない理由は次のように説明される。

一般に、 $P\bar{1}$ から $P1$ への反転対称性の消失に伴う対称性の低下は、右手系、左手系のドメイン構造を作る。両者の違いは構造因子に対する異常分散項の寄与の仕方のみで、トムソン散乱項は全く同じで逆空間上に同じ回折パターンを作る。このドメイン構造が存在する場合には、フリーデルペアの強度の観測値は理想的な場合よりも小さくなる。ドメイン比を得るためには、構造精密化の際には、Flack パラメータ x という量を用いて [41]、

$$|F(\mathbf{h}, x)|^2 = (1 - x)|F(\mathbf{h})|^2 + x|F(-\mathbf{h})|^2 \quad (3.9)$$

に従って精密化を行う。左辺が観測量で、 $F(\mathbf{h})$ 、 $F(-\mathbf{h})$ の組は、あるミラー指数 \mathbf{h} のフリーデルペアである。構造精密化により得られた Flack パラメータは $x = 0.30(2)$

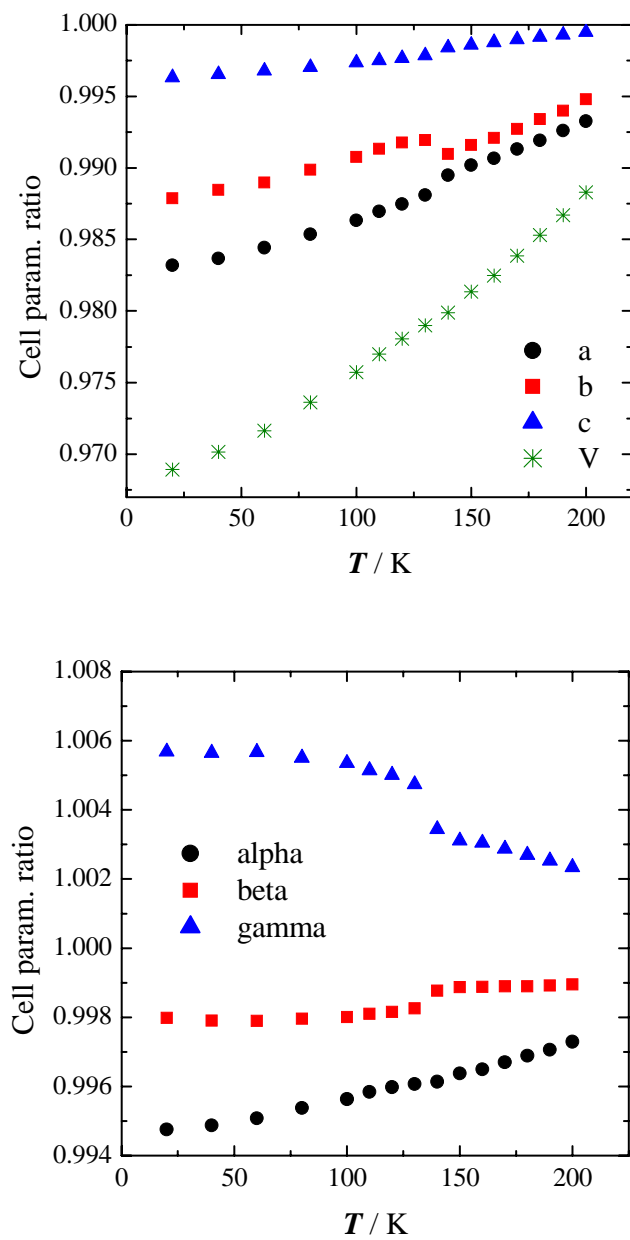


図 3.9: α -(BEDT-TTF)₂I₃ の格子定数の温度依存性。室温での値を 1 とした。
 $T_{MI}=135\text{K}$ で格子定数にとびが見られた。

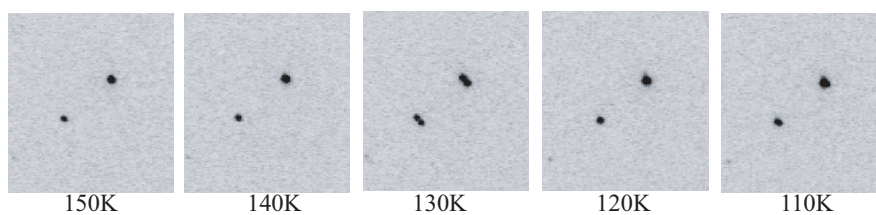


図 3.10: 転移温度近傍での振動写真の一部。130K で高温相と低温相の共存が見られた。測定は昇温過程で行った。

表 3.3: 20K における構造解析条件と結果

晶系	triclinic
空間群	$P\bar{1}$
波長 (Å)	0.6868
a (Å)	9.0162(4)
b (Å)	10.6695(6)
c (Å)	17.3242(7)
α (°)	96.536(3)
β (°)	97.758(4)
γ (°)	90.198(4)
V (Å ³)	1639.5(1)
独立な反射数	39705
$2\theta_{max}$ (°)	115.0
パラメータ数	345
全反射 R_{all}	0.056
$I > 2\sigma$ $R_{I>2\sigma}$	0.054
全反射 R_w	0.061
全反射 Goodnes of fit	5.672
ソフトウェア	CrystalStructure

で、右手系の構造と左手系の構造がおよそ 7:3 の比率で存在していることになる。このとき、図 3.11 のプロットの傾きは 0.4 となり、1 よりも小さくなる。

室温及び、低温で得られた原子座標を元に、拡張ヒュッケル法 [5] による分子間の重なり積分を求めた。表 3.4 に、値を示した。参考までに、過去に報告されている室温の値もあわせて記載した。表 3.4 下側の図には、各重なり積分の定義を示した。

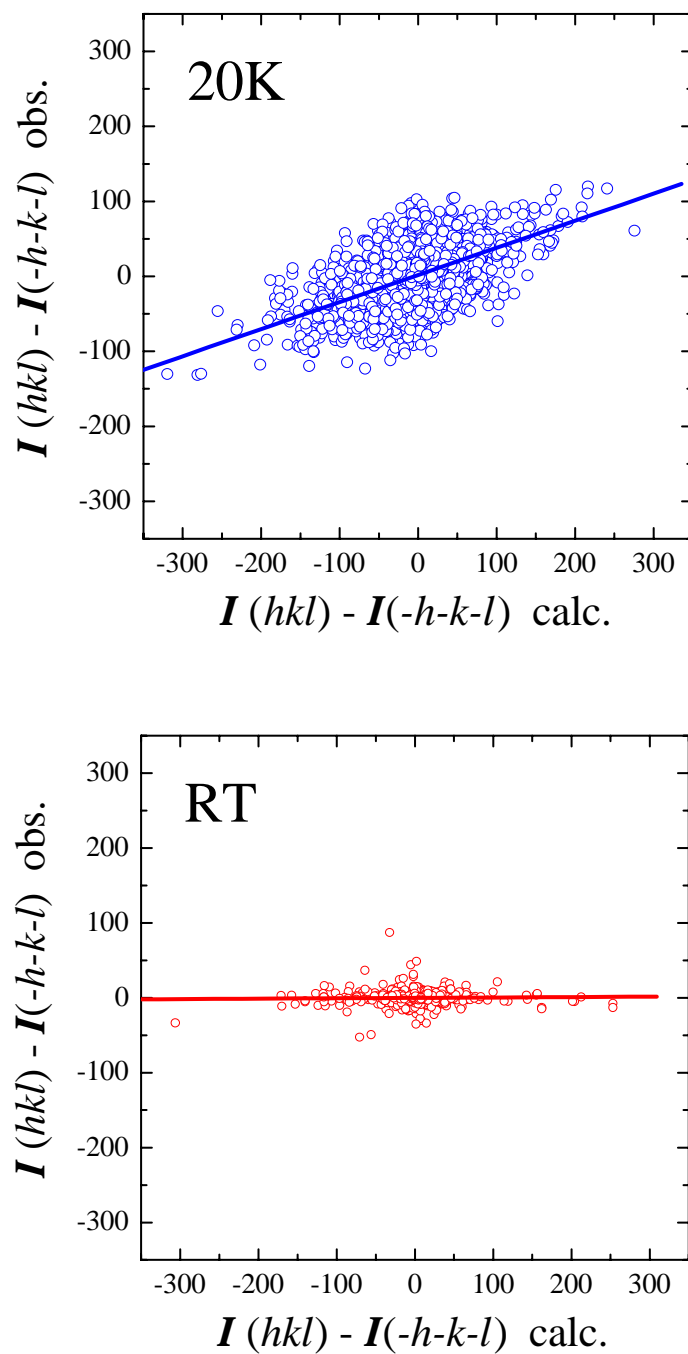
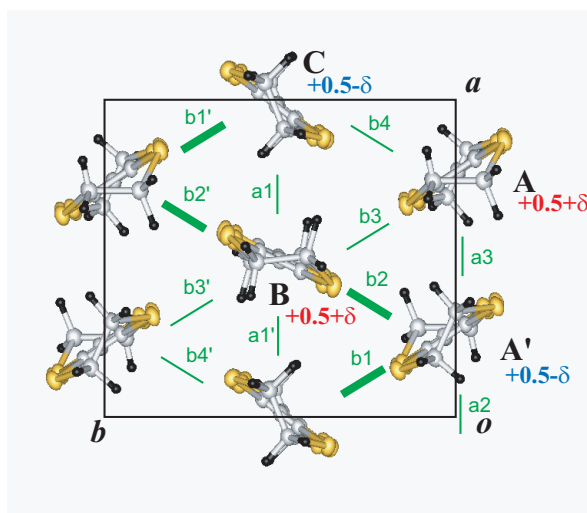


図 3.11: 低温相の構造を元に計算したフリーデルペアの強度差と、実測値との散布図。室温における計算値は本来常に 0 であるが、比較のために低温相の構造を元にした計算値を横軸にとっている。この結果からも低温相では、反転対称性が消失している事が分かる。

表 3.4: 構造解析結果を元にした拡張ヒュッケル法による α -(BEDT-TTF)₂I₃ の重なり積分 S の計算値。参考のため、過去の文献値も記載してある。結晶中での重なり積分の定義は下の図のとおりである。

Direction	RT(文献値 [42])	$S / \times 10^{-3}$	
		RT	20K
a1	3.0	3.5	3.1
a2	4.9	4.6	5.4
a3	-1.8	-1.8	-3.3
b1	-12.3	-12.7	-12.1
b2	-14.2	-14.5	-15.8
b3	-6.2	-6.2	-6.7
b4	-2.3	-2.5	-0.4
a1'			5.0
b1'			-16.5
b2'			-17.7
b3'			-6.6
b4'			-3.2



3.3.5 電荷秩序構造の決定

得られた低温構造の原子間距離を元に、電荷秩序パターンを見積もった。BEDT-TTF 分子は、模式的に図 3.12 で示されたような HOMO の分布と位相を持っている [20]。円の大きさが分子軌道係数の大きさを表し、白もしくは黒の色が位相をあらわしている。これから分かるように、C=C 二重結合部は両者の π 軌道が同位相で結合性軌道を作るのに対し、C-S 結合部は半結合性軌道を作る。このため、電荷秩序により電子が多く存在する分子の C=C 結合は短く、C-S 結合は長くなる。また、図から HOMO の分布の割合は分子中央部で大きく、末端部ではかなり小さいために、価数の変化は主に分子中央部付近の結合に大きく影響すると考えられる。



図 3.12: BEDT-TTF 分子の HOMO の模式図 (文献 [20] より転載)。円の大きさ、色はそれぞれ分子軌道係数の大きさと位相を示している。分子の価数に関しては、分子中央 C=C 二重結合距離の大きさが最も敏感である。

表 3.5 に、室温及び 20K における BEDT-TTF 分子の原子間距離を示す。アルファベットで示された各ボンドの定義は図 3.13 のとおりである。BEDT-TTF 分子はほぼ左右対称な分子であるために、 a で示されたボンド以外は複数個存在する。それらは、平均値を記してある。図 3.14 は、最も電荷不均衡による影響が大きいと思われる、分子中央 C=C 二重結合部の結合長を、各々のサイトに対してプロットしたものであり、室温ではエラーバーの範囲内で一種類であった結合長が、20K では明瞭に二つに分かれている。この結果から、分子 A、B が電子が少ない charge-rich ($+0.5+\delta$) なサイトで、A'、C が charge-poor ($+0.5-\delta$) なサイトであると結論付けられる。

原子間結合長から、P. Guionneau らの方法 [43] による BEDT-TTF 分子の価数を計算した。この方法は、多数の価数の異なる BEDT-TTF 塩の構造解析の結果を元に、経験的に得られた関係式を用いる。図 3.13 の a, b, c, d を用いて、BEDT-TTF

表 3.5: BEDT-TTF 分子の原子間距離

								(Å)
分子	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	
20K	A	1.379(7)	1.732(4)	1.748(3)	1.361(8)	1.745(3)	1.815(3)	1.506(8)
	A'	1.358(7)	1.750(4)	1.759(3)	1.340(8)	1.754(3)	1.813(3)	1.516(9)
	B	1.378(7)	1.731(4)	1.749(3)	1.349(8)	1.748(3)	1.812(3)	1.513(10)
	C	1.357(7)	1.753(4)	1.762(3)	1.343(8)	1.752(3)	1.811(4)	1.516(6)
RT	A	1.359(3)	1.742(1)	1.751(1)	1.346(2)	1.747(1)	1.806(6)	1.511(3)
	B	1.362(3)	1.742(1)	1.752(1)	1.349(4)	1.748(1)	1.805(2)	1.512(4)
	C	1.361(3)	1.746(2)	1.753(1)	1.346(4)	1.748(1)	1.810(1)	1.502(5)

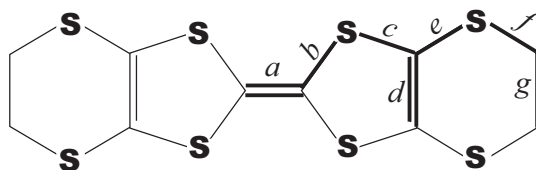


図 3.13: BEDT-TTF 分子の原子間距離の定義。

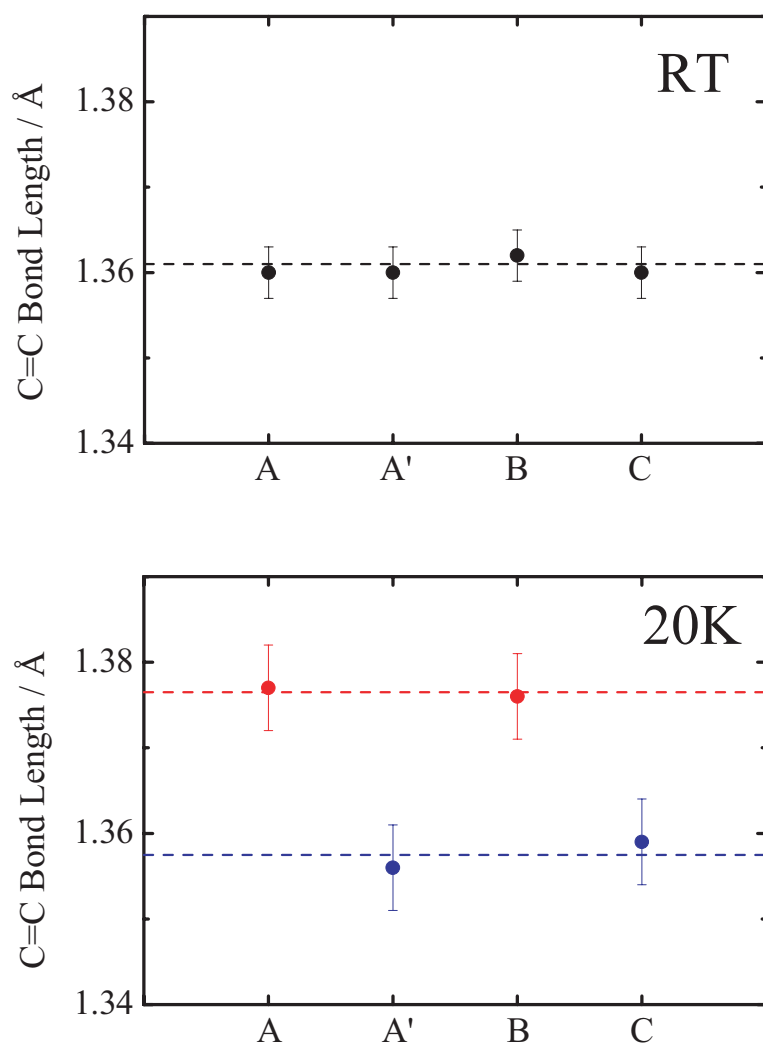


図 3.14: 各分子における、BEDT-TTF 分子中央部の C=C 結合長。横軸は各分子サイトをあらわす。室温では、誤差の範囲内ですべて等しい値であるが、低温では明瞭に二種類に分かれる。この結果から、低温相では、A, B が価数大 ($+0.5+\delta$), A', C が価数小 ($+0.5-\delta$) と結論付けられる。

分子の価数 Q は

$$\begin{aligned} Q &= 6.347 - 7.463p, \\ p &= (b + c) - (a + b), \end{aligned} \quad (3.10)$$

で与えられる。得られた価数は、表 3.6 のとおりである。この値は、Raman 散乱などで見積もられている +0.8 と +0.2 の電荷不均衡 [34] に近い値となっている。

この結合長から見積もられた電荷秩序の配列を重なり積分が大きいところとともに模式的に、図 3.15 にまとめた。この電荷秩序パターンは、いわゆる横ストライプパターンといわれる配列で、電荷配列と重なり積分の関係を含めて、妹尾らにより理論的に予測されたものと完全に一致する [29]。ホールリッチなサイト間の b_2' で特に重なり積分が大きく、いわゆる二量体となってスピンー重項状態を形成すると考えられる。このように、低温構造解析によって直接的に α -(BEDT-TTF)₂I₃ における電荷秩序配列を決定した。

表 3.6: 経験的な方法による価数の見積もり

	分子	価数
20K	A	0.82(9)
	A'	0.29(9)
	B	0.73(9)
	C	0.26(9)
RT	A	0.47(3)
	B	0.50(4)
	C	0.44(4)

3.4 電子密度分布解析による分子軌道直接観測の試み

通常、最小二乗法による構造解析に用いられる原子散乱因子は、ハートリーフォック近似で得られた電子密度分布のフーリエ変換の近似値として与えられる。実際の結晶中の異方的な電子密度分布は、高次の熱振動パラメータを用いて解析される場合もあるが、一般的に回転楕円体近似が用いられる。

一方で、実験で得られた回折強度は結合電子など、回転楕円体近似では表現できない異方的な電子密度分布も含んでいる。近年、放射光による高精度な回折デー

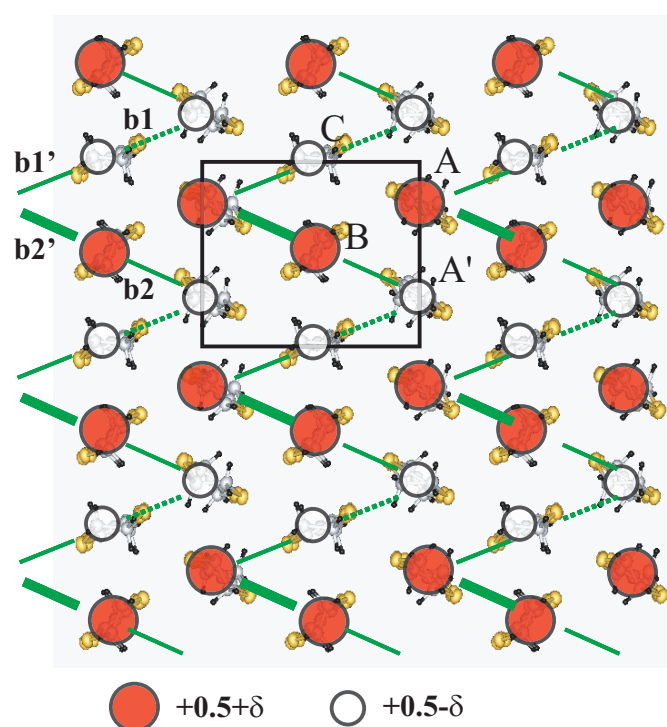


図 3.15: 低温構造解析により決定された電荷秩序パターン。理論的に予測された”horizontal”型の電荷秩序パターンを実験的に直接決定した。図中の実線、点線は、重なり積分の大きい箇所を示している。

タと情報論を元にしたマキシマムエントロピー法 (MEM) により、それらの情報を精度よく抽出する手法が確立されてきた [44]。この方法は、情報論に基づいて、統計精度の範囲内で結晶中のもっともらしい電子密度を推定していく手法であるため、フーリエ打ち切り誤差などの影響がなく低電子密度領域の評価に有利である。

ところで、この MEM による電子密度分布解析は単結晶の回折データに対する報告数よりも、粉末回折データに対する報告数のほうがかなり多い。これは、単結晶では常に問題となる、低角大強度反射の消衰効果、試料外形による吸収補正、系統誤差などの影響が、粉末回折データではそれほど深刻な問題にならず、より正確な相対構造因子が得られるためだと考えられている。

一方、金属-絶縁体転移など相転移が起きるときには、構造変位により微弱な超格子反射が出現する場合が多い。一般に、放射光といえども主反射に対して $10^{-3} \sim 10^{-5}$ も小さい超格子反射を粉末回折実験で捉えることはかなり困難である。このような事情から、相転移現象を精密構造解析で扱おうとする場合、今後、単結晶による解析が重要になる。

本研究では、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の単結晶回折データに対して、MEM による電子密度分布解析を行った。入力構造因子データは、異常分散項の寄与を差し引き、ソフトウェア Enigma[45] によって解析した。図 3.16 に、BEDT-TTF 分子の等電子密度面と分子平面でスライスした等高マップを示した。C-S 一重結合部分と比べて、C=C 二重結合部分の電子密度が大きいのが分かる。これをさらに強調するために、観測データを用いて得られた電子密度分布から、回転楕円体近似での計算値による電子密度分布を差し引いた。これを示したのが図 3.17 である。やはり分子中央に C=C 二重結合部の中央で電子密度分布が大きく、 σ 結合の様子を良くあらわしている。一方で、回転楕円体による異方的熱振動パラメータが π 電子による異方的電子密度を反映するため、 π 軌道成分は差分電子密度分布には顕著に現れない。

また、本研究の範囲では電子密度分布解析によって、低温相における電荷不均衡の定量的な抽出は不可能であったが、これは 0.5 電子以下の成分を決定しなければならないために非常に困難であり、上述した系統誤差、吸収補正、消衰効果等の影響を充分排除した測定が今後必要である。

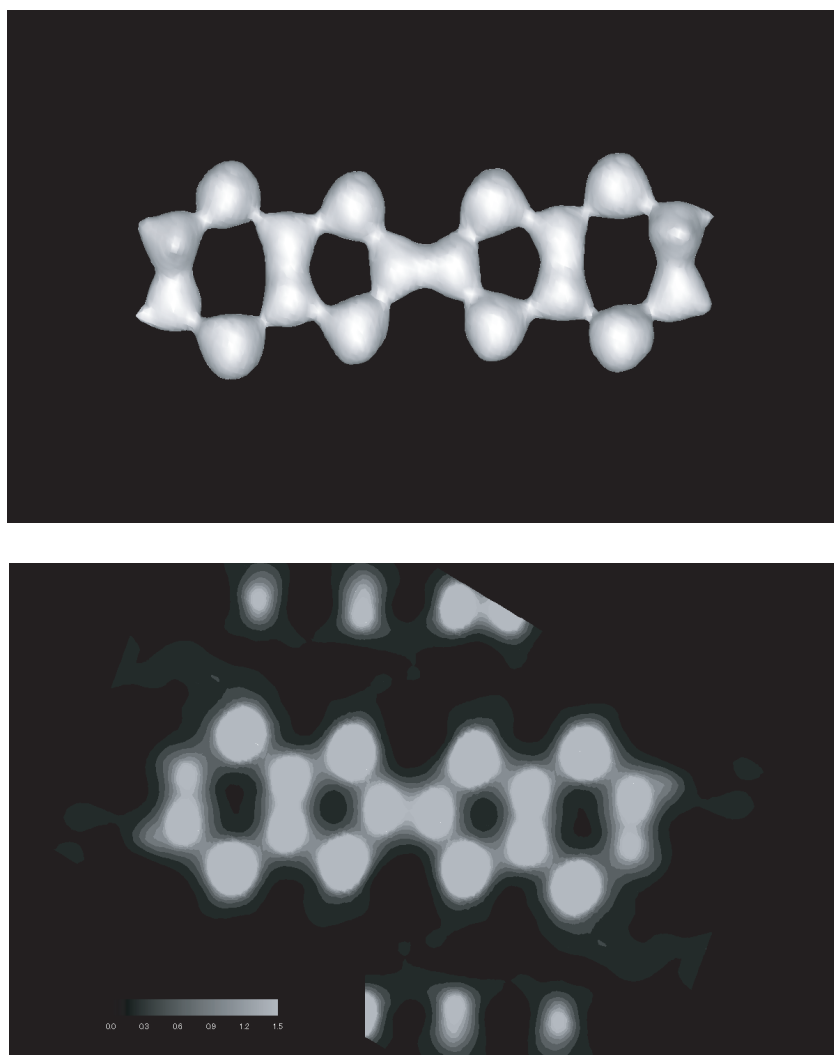


図 3.16: 室温における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の等電子密度面と等高マップ。等電子密度面は、 $1.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ で表示してある。

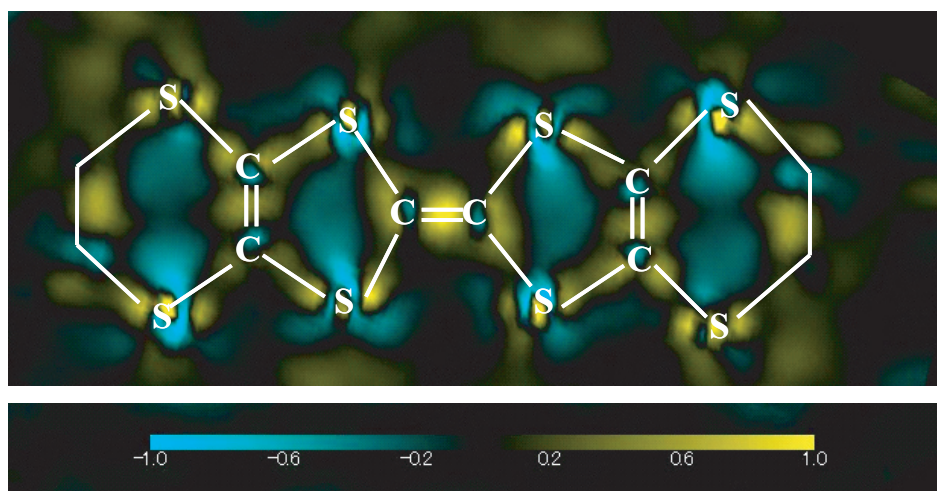


図 3.17: 観測値を用いた電子密度分布から、回転楕円体近似に基づく計算値による電子密度分布を差し引いたもの。結合電子の情報が見える。図から C=C 結合部に多く電子が存在することが見て取れる

3.5 まとめ

本研究では、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の低温 X 線回折実験により、絶縁状態では反転対称性が消失していることを正確に捉え、横ストライプ型と呼ばれる電荷配列パターンが形成されていることを直接的に明らかにした。これは、妹尾らにより予測されているモデルと一致し、実験的に系の基底状態が正確に決定された。このように古くから知られていたこの系の絶縁化を、放射光を用いれば極めて精密に解析可能であることが示された。

表 3.7: 室温における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その 1

atom	x	y	z	B
I1	0.50000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)	3.450(6)
I2	0.00000(0)	0.50000(0)	0.00000(0)	3.586(6)
I3	0.19131(3)	0.06846(3)	-0.01192(1)	4.727(6)
I4	0.30655(3)	0.57121(3)	-0.00603(1)	4.766(6)
S5	0.59644(10)	-0.07209(7)	0.22034(4)	3.256(14)
S6	0.88725(10)	-0.05782(7)	0.61285(4)	3.195(14)
S7	0.94190(11)	0.04356(7)	0.78076(4)	3.425(15)
S8	0.64491(10)	0.01480(7)	0.38989(4)	3.337(14)
S9	0.70119(11)	0.14663(8)	0.56584(4)	3.493(15)
S10	0.83147(10)	-0.19197(7)	0.43217(4)	3.278(14)
S11	0.72252(11)	0.28872(7)	0.72024(4)	3.415(15)
S12	0.58466(11)	0.67651(7)	0.56651(4)	3.491(15)
S13	0.92314(11)	0.47280(7)	0.61027(4)	3.266(15)
S14	0.81066(10)	-0.32317(7)	0.27397(4)	3.395(15)
S15	0.96445(11)	0.56718(7)	0.77890(4)	3.379(15)
S16	1.11680(11)	0.66507(8)	0.56715(4)	3.391(16)
S17	0.44854(11)	0.45418(7)	0.61220(4)	3.490(15)
S18	1.18043(11)	0.80387(7)	0.72367(4)	3.275(15)
S19	0.48360(12)	0.54517(7)	0.78086(4)	3.834(17)
S20	0.64456(12)	0.81162(7)	0.72350(4)	3.556(16)

表 3.8: 室温における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その2

atom	x	y	z	B
C1	0.82697(42)	0.27643(28)	0.81412(15)	3.463(60)
C2	0.82881(43)	0.14533(32)	0.83660(16)	3.609(65)
C3	0.77495(35)	0.15573(23)	0.66434(13)	2.673(46)
C4	0.85913(36)	0.06206(23)	0.68636(13)	2.734(47)
C5	0.77966(36)	0.00552(25)	0.53786(13)	2.858(49)
C6	0.75588(37)	-0.05020(25)	0.46276(13)	2.873(49)
C7	0.67807(34)	-0.09705(23)	0.31334(12)	2.618(45)
C8	0.76235(35)	-0.19249(24)	0.33332(13)	2.692(46)
C9	0.59576(39)	-0.22842(26)	0.16975(15)	3.133(55)
C10	0.74541(40)	-0.28465(29)	0.17743(15)	3.366(59)
C11	0.60157(40)	0.66525(29)	0.84034(15)	3.299(60)
C12	0.57981(40)	0.79314(27)	0.81451(15)	3.202(56)
C13	0.51063(37)	0.57383(25)	0.68719(14)	2.872(50)
C14	0.57184(37)	0.67595(24)	0.66555(13)	2.847(48)
C15	0.50691(38)	0.52735(26)	0.53771(13)	3.061(53)
C16	1.16488(41)	0.76590(31)	0.82062(15)	3.454(62)
C17	1.01375(38)	0.72086(25)	0.82982(15)	3.098(54)
C18	1.09085(35)	0.67447(24)	0.66550(13)	2.670(47)
C19	1.00384(35)	0.58603(24)	0.68546(13)	2.680(47)
C20	1.00833(37)	0.52902(26)	0.53731(13)	2.913(51)

表 3.9: 室温における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その3

atom	x	y	z	B
H1	0.74663(40)	-0.35583(29)	0.13580(15)	4.014(104)
H2	0.81061(40)	-0.22865(29)	0.15528(15)	4.010(104)
H3	0.55055(39)	-0.22503(26)	0.11654(15)	3.632(100)
H4	0.51558(39)	-0.27889(26)	0.18435(15)	3.648(100)
H5	0.71526(43)	0.10785(32)	0.83916(16)	4.366(110)
H6	0.87651(43)	0.14383(32)	0.88524(16)	4.364(109)
H7	0.92696(42)	0.29832(28)	0.82020(15)	4.038(106)
H8	0.78241(42)	0.32633(28)	0.86145(15)	4.049(105)
H9	0.47029(40)	0.81028(27)	0.81252(15)	3.763(101)
H10	0.64423(40)	0.85739(27)	0.85825(15)	3.754(100)
H11	0.57931(40)	0.65692(29)	0.88757(15)	3.912(102)
H12	0.72039(40)	0.64126(29)	0.84914(15)	3.925(102)
H13	0.93208(38)	0.77399(25)	0.81577(15)	3.695(101)
H14	1.01063(38)	0.70975(25)	0.88466(15)	3.693(100)
H15	1.19809(41)	0.84203(31)	0.85898(15)	4.069(103)
H16	1.24569(41)	0.70887(31)	0.83955(15)	4.066(104)

表 3.10: 室温における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の異方的原子変位パラメータ その1

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	0.0520(2)	0.0516(2)	0.0264(1)	0.0053(1)	0.0037(1)	0.0018(1)
I2	0.0572(2)	0.0499(2)	0.0273(1)	0.0003(1)	0.0024(1)	0.0016(1)
I3	0.0508(2)	0.0888(2)	0.0371(1)	0.0126(1)	0.0001(1)	0.0022(1)
I4	0.0583(2)	0.0825(2)	0.0373(1)	-0.0071(1)	0.0083(1)	-0.0051(1)
S5	0.0614(6)	0.0336(3)	0.0249(2)	0.0088(3)	-0.0052(3)	0.0003(2)
S6	0.0583(5)	0.0363(3)	0.0245(2)	0.0110(3)	0.0010(3)	-0.0012(2)
S7	0.0658(6)	0.0344(3)	0.0254(2)	0.0090(3)	-0.0067(3)	-0.0003(2)
S8	0.0624(6)	0.0388(3)	0.0237(2)	0.0142(3)	0.0025(3)	-0.0012(2)
S9	0.0625(6)	0.0451(4)	0.0227(2)	0.0157(4)	-0.0005(3)	0.0005(2)
S10	0.0597(5)	0.0385(3)	0.0234(2)	0.0111(3)	-0.0025(3)	0.0007(2)
S11	0.0659(6)	0.0356(3)	0.0272(3)	0.0127(3)	0.0053(3)	-0.0001(2)
S12	0.0681(6)	0.0404(3)	0.0227(2)	-0.0025(4)	0.0044(3)	0.0005(2)
S13	0.0569(6)	0.0401(3)	0.0251(2)	-0.0073(3)	0.0039(3)	-0.0008(2)
S14	0.0608(6)	0.0364(3)	0.0288(3)	0.0150(3)	0.0004(3)	-0.0029(2)
S15	0.0688(6)	0.0329(3)	0.0278(3)	-0.0027(3)	0.0149(3)	-0.0002(2)
S16	0.0600(6)	0.0438(4)	0.0244(2)	-0.0070(4)	0.0071(3)	0.0012(2)
S17	0.0679(6)	0.0361(3)	0.0255(2)	-0.0038(3)	0.0015(3)	-0.0022(2)
S18	0.0545(6)	0.0389(3)	0.0289(3)	-0.0074(3)	0.0027(3)	0.0003(2)
S19	0.0827(7)	0.0361(3)	0.0266(3)	-0.0078(4)	0.0114(3)	-0.0006(2)
S20	0.0693(6)	0.0361(3)	0.0277(3)	-0.0078(4)	0.0058(3)	-0.0020(2)

表 3.11: 室温における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の異方的原子変位パラメータ その2

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.0579(22)	0.0414(13)	0.0283(10)	0.0083(14)	0.0021(11)	-0.0079(9)
C2	0.0593(23)	0.0529(17)	0.0258(10)	0.0064(16)	0.0064(11)	0.0075(10)
C3	0.0475(18)	0.0314(10)	0.0213(7)	0.0040(11)	0.0027(9)	-0.0001(7)
C4	0.0504(18)	0.0296(9)	0.0218(8)	0.0034(11)	0.0001(9)	-0.0001(7)
C5	0.0493(19)	0.0366(11)	0.0211(8)	0.0050(12)	0.0031(9)	-0.0010(7)
C6	0.0500(19)	0.0358(11)	0.0217(8)	0.0048(12)	0.0025(9)	-0.0005(7)
C7	0.0450(17)	0.0316(10)	0.0210(7)	0.0038(10)	0.0010(8)	-0.0003(7)
C8	0.0459(18)	0.0315(10)	0.0228(8)	0.0049(11)	0.0012(9)	-0.0015(7)
C9	0.0529(21)	0.0355(12)	0.0269(9)	-0.0011(12)	-0.0023(10)	-0.0023(8)
C10	0.0590(22)	0.0423(14)	0.0254(9)	0.0076(14)	0.0063(11)	-0.0020(9)
C11	0.0499(21)	0.0464(15)	0.0274(10)	0.0007(14)	-0.0003(11)	0.0045(10)
C12	0.0536(21)	0.0369(12)	0.0283(10)	0.0006(13)	0.0042(11)	-0.0054(9)
C13	0.0509(19)	0.0331(11)	0.0236(8)	0.0028(11)	0.0036(9)	-0.0008(7)
C14	0.0514(19)	0.0331(10)	0.0217(8)	0.0047(11)	0.0022(9)	-0.0016(7)
C15	0.0529(20)	0.0382(12)	0.0222(8)	0.0038(12)	-0.0004(10)	-0.0024(8)
C16	0.0541(22)	0.0480(15)	0.0263(10)	-0.0006(15)	-0.0013(11)	0.0015(10)
C17	0.0549(21)	0.0336(11)	0.0284(10)	0.0058(12)	0.0078(11)	-0.0021(8)
C18	0.0448(18)	0.0326(10)	0.0227(8)	0.0041(11)	0.0023(9)	0.0002(7)
C19	0.0458(18)	0.0320(10)	0.0232(8)	0.0041(11)	0.0037(9)	0.0009(7)
C20	0.0488(19)	0.0383(12)	0.0217(8)	0.0028(12)	0.0011(9)	0.0004(8)

表 3.12: 20K における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その1

atom	x	y	z	B
I1	0.80443(4)	-0.07693(8)	1.01514(2)	0.277(2)
I2	0.18336(4)	0.07646(8)	0.98987(2)	0.269(2)
I3	0.68941(4)	0.41875(8)	1.00788(2)	0.302(2)
I4	0.49352(5)	-0.00066(9)	1.00175(3)	0.228(2)
I5	1.31054(4)	0.57204(8)	0.99466(2)	0.310(2)
I6	1.00006(5)	0.49595(9)	1.00077(3)	0.247(2)
S7	0.59347(15)	-0.07289(26)	0.22165(8)	0.379(13)
S8	0.81288(15)	0.19401(25)	0.27831(8)	0.374(13)
S9	0.88533(14)	-0.06555(24)	0.61600(8)	0.332(13)
S10	0.29721(14)	-0.14977(25)	0.43439(8)	0.345(13)
S11	1.18070(15)	0.80701(25)	0.72747(8)	0.377(13)
S12	0.70018(14)	0.14138(25)	0.56700(8)	0.360(13)
S13	0.34706(15)	0.18325(26)	0.27767(8)	0.417(13)
S14	0.82917(14)	-0.20099(25)	0.43353(8)	0.340(13)
S15	0.09972(14)	0.05515(24)	0.38860(8)	0.329(13)
S16	0.57955(14)	0.67751(25)	0.56767(8)	0.370(13)
S17	0.27158(15)	-0.29252(26)	0.27914(8)	0.381(13)
S18	0.40686(15)	0.32151(26)	0.43451(8)	0.393(13)
S19	0.40033(15)	0.07019(26)	0.78254(8)	0.357(13)
S20	0.64354(14)	0.01034(25)	0.39206(8)	0.340(13)
S21	0.80455(14)	-0.33308(24)	0.27446(8)	0.374(13)
S22	0.35657(14)	-0.01619(25)	0.61145(8)	0.339(13)

表 3.13: 20K における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その2

atom	x	y	z	B
S23	1.11495(14)	0.67077(24)	0.56928(7)	0.335(12)
S24	0.15832(14)	0.18965(25)	0.56891(8)	0.347(13)
S25	0.96028(15)	0.56383(26)	0.78203(8)	0.384(13)
S26	1.03694(15)	0.43270(26)	0.22149(8)	0.421(13)
S27	0.43888(14)	0.45253(25)	0.61309(8)	0.416(13)
S28	0.51052(14)	0.45453(24)	0.21826(8)	0.433(13)
S29	0.63794(15)	0.81462(26)	0.72509(8)	0.414(13)
S30	0.04419(14)	-0.04582(24)	0.21944(8)	0.344(13)
S31	0.17743(14)	0.32103(24)	0.72743(8)	0.356(13)
S32	0.54340(14)	0.54692(24)	0.38778(8)	0.371(13)
S33	1.07579(14)	0.53136(24)	0.39056(8)	0.343(13)
S34	0.94081(14)	0.03836(25)	0.78461(8)	0.359(13)
S35	0.87103(14)	0.33878(24)	0.43414(8)	0.370(13)
S36	0.91110(14)	0.47584(24)	0.61130(8)	0.353(13)
S37	0.71837(15)	0.28608(26)	0.72111(8)	0.379(13)
S38	0.46750(14)	0.54415(24)	0.78234(8)	0.423(13)

表 3.14: 20K における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その3

atom	x	y	z	B
C1	0.40113(55)	0.22928(100)	0.83223(30)	0.424(47)
C2	0.24682(53)	0.28551(97)	0.82519(29)	0.428(46)
C3	0.31678(52)	0.09497(98)	0.68821(29)	0.376(44)
C4	0.22884(49)	0.18894(93)	0.66847(27)	0.325(42)
C5	0.23777(51)	0.04739(94)	0.53862(28)	0.352(43)
C6	0.21346(50)	-0.00899(94)	0.46345(28)	0.332(42)
C7	0.21767(51)	-0.15854(95)	0.33539(28)	0.346(43)
C8	0.12850(49)	-0.06556(94)	0.31432(28)	0.327(42)
C9	0.16840(57)	-0.27702(102)	0.18371(32)	0.503(50)
C10	0.16452(56)	-0.14329(101)	0.16317(31)	0.486(49)
C11	0.82254(55)	0.14131(100)	0.83903(31)	0.455(48)
C12	0.82132(53)	0.27340(98)	0.81687(30)	0.407(45)
C13	0.85869(50)	0.05651(94)	0.68911(28)	0.333(42)
C14	0.77347(51)	0.15242(95)	0.66583(28)	0.336(42)
C15	0.77841(51)	-0.00086(95)	0.54056(28)	0.353(43)
C16	0.75425(50)	-0.05819(93)	0.46427(28)	0.316(41)
C17	0.75917(51)	-0.20073(94)	0.33415(28)	0.366(43)
C18	0.67387(51)	-0.10204(96)	0.31477(28)	0.325(42)
C19	0.58793(54)	-0.23062(99)	0.17014(30)	0.410(47)
C20	0.73841(52)	-0.29105(96)	0.17721(29)	0.409(45)

表 3.15: 20K における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その 4

atom	x	y	z	B
C21	1.00506(56)	0.72094(102)	0.83291(31)	0.453(48)
C22	1.16075(54)	0.76891(97)	0.82501(29)	0.442(47)
C23	0.99888(53)	0.58711(99)	0.68795(29)	0.395(45)
C24	1.08880(50)	0.67658(94)	0.66865(27)	0.317(42)
C25	1.00277(51)	0.53353(91)	0.53845(27)	0.365(43)
C26	0.98556(50)	0.47495(90)	0.46388(27)	0.357(43)
C27	0.90387(50)	0.32640(95)	0.33589(28)	0.330(43)
C28	0.99493(51)	0.41483(97)	0.31552(28)	0.332(43)
C29	0.82723(54)	0.23322(98)	0.18062(29)	0.441(46)
C30	0.98418(57)	0.27738(103)	0.17080(32)	0.472(49)
C31	0.59704(55)	0.66068(99)	0.84168(31)	0.479(49)
C32	0.57658(56)	0.79262(103)	0.81820(31)	0.462(48)
C33	0.49787(48)	0.57376(87)	0.68820(26)	0.370(42)
C34	0.56184(48)	0.67725(89)	0.66671(26)	0.364(43)
C35	0.49757(48)	0.52906(86)	0.53865(26)	0.362(42)
C36	0.48259(49)	0.47260(87)	0.46225(26)	0.397(43)
C37	0.41940(48)	0.32062(88)	0.33471(26)	0.330(40)
C38	0.48176(49)	0.42485(88)	0.31272(26)	0.385(43)
C39	0.41617(55)	0.20205(101)	0.18637(31)	0.441(47)
C40	0.39234(53)	0.33009(97)	0.15883(30)	0.416(47)

表 3.16: 20K における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その5

atom	x	y	z	B
H1	0.43717(55)	0.22776(100)	0.88623(30)	0.512(97)
H2	0.46636(55)	0.28148(100)	0.80990(30)	0.509(97)
H3	0.25167(53)	0.36139(97)	0.86007(29)	0.515(96)
H4	0.17843(53)	0.22672(97)	0.83998(29)	0.516(96)
H5	0.21373(57)	-0.32741(102)	0.14520(32)	0.607(99)
H6	0.06827(57)	-0.30717(102)	0.18297(32)	0.604(99)
H7	0.12830(56)	-0.14506(101)	0.10894(31)	0.584(99)
H8	0.26341(56)	-0.10714(101)	0.17348(31)	0.585(99)
H9	0.72296(55)	0.10666(100)	0.82875(31)	0.548(97)
H10	0.85788(55)	0.14436(100)	0.89344(31)	0.548(97)
H11	0.92193(53)	0.30189(98)	0.81711(30)	0.486(96)
H12	0.77703(53)	0.32592(98)	0.85484(30)	0.492(96)
H13	0.51972(54)	-0.28185(99)	0.19123(30)	0.493(96)
H14	0.55378(54)	-0.22667(99)	0.11617(30)	0.494(96)
H15	0.80971(52)	-0.23328(96)	0.16388(29)	0.493(96)
H16	0.73135(52)	-0.36567(96)	0.14113(29)	0.490(96)

表 3.17: 20K における α -(BEDT-TTF)₂I₃ の原子座標 その6

atom	x	y	z	B
H17	0.93456(56)	0.77727(102)	0.81178(31)	0.542(98)
H18	0.99798(56)	0.71921(102)	0.88700(31)	0.549(98)
H19	1.22934(54)	0.70558(97)	0.83777(29)	0.527(96)
H20	1.18450(54)	0.84289(97)	0.86100(29)	0.533(96)
H21	0.79862(54)	0.16053(98)	0.14419(29)	0.531(96)
H22	0.76086(54)	0.29895(98)	0.16978(29)	0.531(96)
H23	0.98928(57)	0.27879(103)	0.11649(32)	0.571(99)
H24	1.05302(57)	0.21904(103)	0.19102(32)	0.567(99)
H25	0.58208(55)	0.66188(99)	0.89500(31)	0.576(98)
H26	0.69639(55)	0.63703(99)	0.83612(31)	0.576(99)
H27	0.63202(56)	0.85085(103)	0.85773(31)	0.558(98)
H28	0.47315(56)	0.80999(103)	0.81487(31)	0.557(98)
H29	0.52063(55)	0.18820(101)	0.19297(31)	0.532(97)
H30	0.36643(55)	0.14032(101)	0.14702(31)	0.531(97)
H31	0.29062(53)	0.35032(97)	0.16047(30)	0.501(96)
H32	0.41333(53)	0.32627(97)	0.10635(30)	0.504(96)

第4章 (DI-DCNQI)₂Agの電荷秩序

4.1 DCNQI₂M

本研究で扱う、 R_1, R_2 -DCNQI は、最初 Aumüller らによって合成された。この分子は、図 4.1 の化学式に示されるようにシアノ基を二つ含む平面的な分子である。これまでに、金属イオン M ($= \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}$ 等) との 2:1 塩 $(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2M$ が多数作成され、精力的に研究が続けられてきた。 R_1, R_2 は置換基と呼ばれ、メチル基、塩素、臭素、ヨウ素などによる化学置換が可能で、この置換基の交換効果により、系の次元性、構造パラメータ、バンド幅を制御して、興味深い物性が多数報告されている。

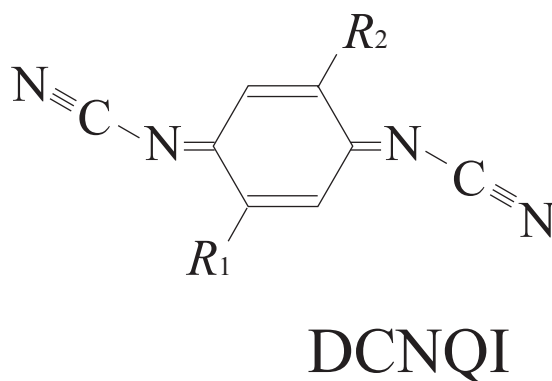


図 4.1: R_1, R_2 -DCNQI 分子。 R_1, R_2 は置換基と呼ばれ、 $\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 等の元素により化学置換が可能である。

室温における結晶構造は置換基の種類によらずおなじで、正方晶、空間群 $I4_1/a$ (#88 origin choice 2) で記述される [47, 17]。ここで、室温構造の特徴及び対称性について述べる。図 4.2 に、結晶構造を示した。 c 軸にそって DCNQI 分子が積層構造をとっている。分子平面に垂直に伸びた $p\pi$ 軌道の重なりが大きいために、この積層構造は 1 次元的な伝導バンドを形成する。(DCNQI-1 次元鎖) 後述するよ

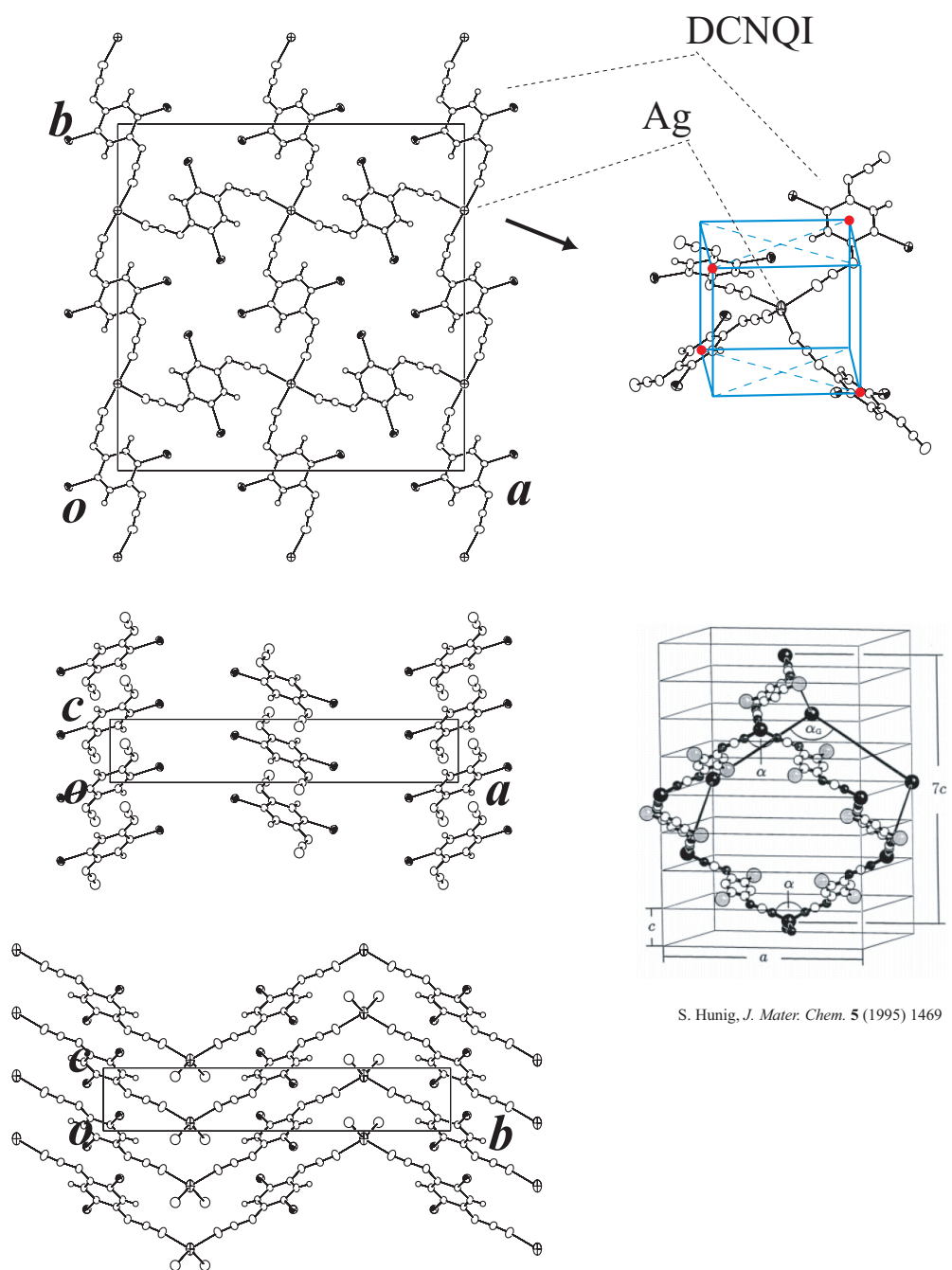


図 4.2: 室温における DCNQI_2M の結晶構造。空間群は $I4_1/a$ である。 c 軸方向に分子が積層構造を作り、一次元鎖を形成する。室温では、分子はすべて 4 回らせん対称性でつながれており、分子上と積層 2 分子間の midpoint に反転中心が存在する。

うに、隣接する1次元鎖間の分子間では、飛び移り積分の大きさは、鎖内分子間のものに比べてかなり小さい。 M イオンはDCNQI 末端の窒素と、正四面体が上下に押しつぶされた対称性の点群 D_{2d} の配位をしており、 $\bar{4}$ (4 回回反) の対称点に位置している。4つの置換基の中央に4回らせん ($4_1, 4_3$) 軸が通っており、すべての分子はこのらせん対称性でつながれている。 $z = 0, z = 1/4$ の面にそれぞれ映進面が存在している。反転中心はすべてのDCNQI 鎖上に存在し、分子の重心位置及び、積層2分子の中間に位置している。過去にも指摘があるように、DCNQI 分子を M 原子間の結合と考えると、 c 軸方向への7倍周期のユニットセルで、DCNQI₂ M の構造は、ダイヤモンド構造となる[48, 49]。このように、DCNQI₂ M は多くの有機導体に比べて対称性が高く、結晶学的に見ても特徴的で興味深い結晶構造を有している。

表 4.1 に、これまでに報告されいてる、典型的な塩の格子定数と分子間の飛び移り積分の値を表に示す。飛び移り積分の値はすべて、ref.[50] によるものである。たとえば Cu 塩に注目すると、置換基が CH₃, Br, I とサイズの大きなものになるにつれて、ユニットセルの体積が大きくなっていく。そのため、鎖内の飛び移り積分の値 (\propto バンド幅) は、小さくなっていく。また、置換基のところでの分子の最低非占有軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) の割合は、CH₃ に比べて、Br, I のほうが大きい。そのため、鎖間の飛び移り積分は、置換基が大きくなるに従い大きくなっていく。この傾向は、他の金属イオンの塩に関しても基本的に同じと考えられ、CH₃ \rightarrow I の交換で、系はより電子相関の影響と、3次元性が大きくなる。

金属状態の Cu の系では、Cu の平均価数は +4/3 付近であることが確かめられており、DCNQI 分子は平均で -2/3 の価数を持つ (フィリング 1/3)[17, 51]。Cu の 3d 軌道のバンドが、フェルミ面に十分な大きさの状態密度を持つ[50, 52]。そのため、DCNQI の $p\pi$ バンドと、Cu の 3d バンドが混成し、系は3次元的な伝導を示す。

一方、 $M = \text{Li, Ag}$ の時、それらは閉殻+1 価のイオンとみなせ、それらの軌道はフェルミ面にほとんど影響しない[52, 53]。そのため、バンドはほとんどDCNQI 鎖の電子状態で決まり、擬一次元電子系であるとみなせる。 M^{1+} であるため、分子は平均-0.5 価で 1/4-filled のバンドを形成する。

(DMe-DCNQI)₂Li, (DMe-DCNQI)₂Ag は室温では金属で、低温で絶縁化する[54]。磁化率の測定では金属-絶縁体 (M-I) 転移後に非磁性への転移も見られるため[12, 55]、これらは1次元系に特徴的なスピンパイエルス (SP) 転移だと考えられている。X 線回折実験においても、M-I 転移を起こす温度で、 c 軸 2 倍周期に対

表 4.1: $(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2M$ の基本パラメタ [17, 50]。 a, c, V は格子定数と体積をあらわす。 t_{\parallel}, t_{\perp} はそれぞれ分子積層方向の飛び移り積分と、鎖間の飛び移り積分である。

salt	R_1, R_2	a	c	V	t_{\parallel}	t_{\perp}
DMe-Cu	CH ₃	21.548(5)	3.871(1)	1797.4	0.25	0.01
DBr-Cu	Br	21.558(10)	3.896(1)	1810.7	0.18	0.02
DI-Cu	I	21.721(3)	4.096(8)	1932.7	0.14	0.03
DMe-Li	CH ₃	21.901	3.788	1816.9	-	-
DI-Li	I	21.961	3.991	1924.8	-	-
DMe-Ag	CH ₃	22.348	3.818	1906.8	0.22	0.01
DI-Ag	I	22.378	4.055	2030.6	-	-

応する $4k_F$ の超格子反射、SP 転移を起こす温度で、 c 軸 4 倍周期に対応する $2k_F$ の超格子反射の出現が確認されている [12, 13] (Li 塩の場合は散漫散乱となる)。これはまず、M-I 転移の温度では、DCNQI 鎖は、分子の 2 量体を形成して系は実効的 $1/2$ filled になり、強い "on site Coulomb repulsion" により絶縁体となった、いわゆる "ダイマーモット絶縁体" として理解されている。その後、さらにスピンの自由度が消失する 4 量体を形成して、非磁性なスピンパイエルス状態になる。一方、(DI-DCNQI)₂Ag は、そのような振る舞いを示さない。

4.2 (DI-DCNQI)₂Ag の物性

ここでは、これまでに報告されている (DI-DCNQI)₂Ag の物性について述べる。(DI-DCNQI)₂Ag は、開、鹿野田らによって初めて作成され、その物性が詳しく調べられた [16]。比較的大きなサイズのヨウ素を置換基に持つことにより、次元性の向上とバンド幅を小さくした、より強相関を狙った物質である。電気伝導度は、図 4.3 のように室温から半導体的挙動を示し、磁化率は低次元ボナーフィッシャー型の局在スピン系の振る舞いを示す。また、5K 以下の温度で反強磁性秩序を示すことが NMR [16]、ESR [56] の測定から明らかにされている。これは、スピンパイエルス転移を示す (DMe-DCNQI)₂Ag などと対照的である。¹³C-NMR の測定結果では、約 200K 以下の温度領域で明瞭なスペクトルの分離が報告された [57] (図 4.4)。これは、DCNQI 分子内の ¹³C の環境が、室温ではすべて等価で 1 種類であっ

たのに対し、低温では2種類に分かれたことを示している。著者らは、スペクトルシフトの解析から、価数が $\dots -0.25, -0.75, -0.25, -0.75 \dots$ と配列するタイプの電荷秩序が、1次元鎖内で起こっていると結論づけた。これを0101タイプの電荷秩序と呼ぶ。この1次元鎖内での電荷秩序は、擬一次元系に対する平均場近似を用いた理論でも、 U/t と V/t が大きい領域で実現することが予測されており[10]、サイト間のクーロン反発力が本質的な役割を果たす、ウィグナー結晶の電荷秩序であるとして理解されている。また、伊藤らはこの電荷秩序の形成は2次転移的であり、圧力により顕著に抑制されていくことを報告している[58, 59]。

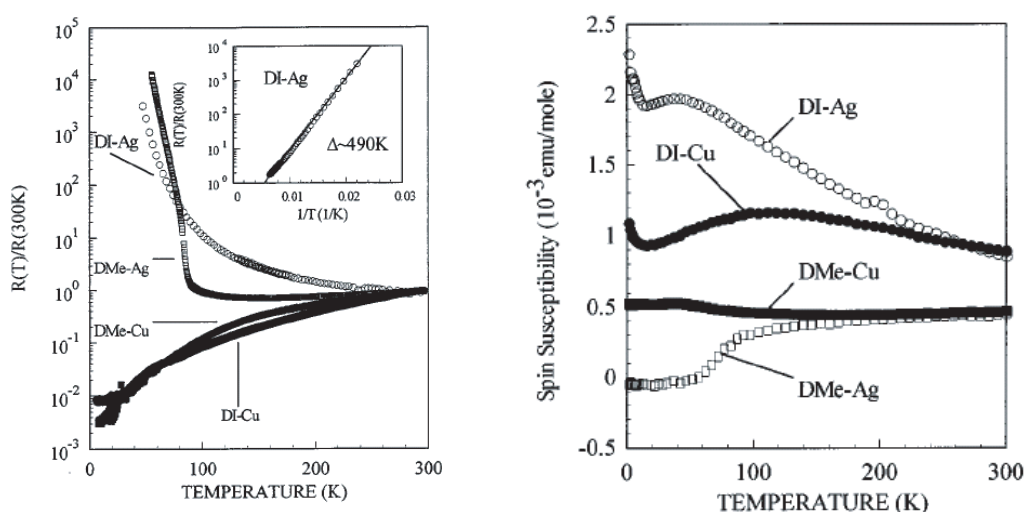


図 4.3: (DI-DCNQI)₂Ag の電気抵抗と磁化率の温度依存性 (文献 [16] より転載)。(DI-DCNQI)₂Ag の電気伝導度は室温から半導体的な挙動を示し、磁化率は局在スピン系の振る舞いを示す。これは、明瞭な金属-絶縁体転移、スピンパイエルズ転移を示す (DMe-DCNQI)₂Ag とは対照的である。

この物質に対する低温回折実験も、過去に報告例がある。野上らは、分子の2(4)量体化が大きいと考えられる (DMe-DCNQI)₂Ag と、(DI-DCNQI)₂Ag の低温モノクロラウエ写真 (図 4.5) を測定し、それらの波数依存性から DCNQI 鎖内で rich-poor-rich-poor 電荷が交互配列した電荷秩序であると結論付けた [60]。これに関しては、本研究との関連性もあるので、少し説明を行う。

X 線回折における構造因子 $F(Q)$ は、よく知られているように、電子密度分布

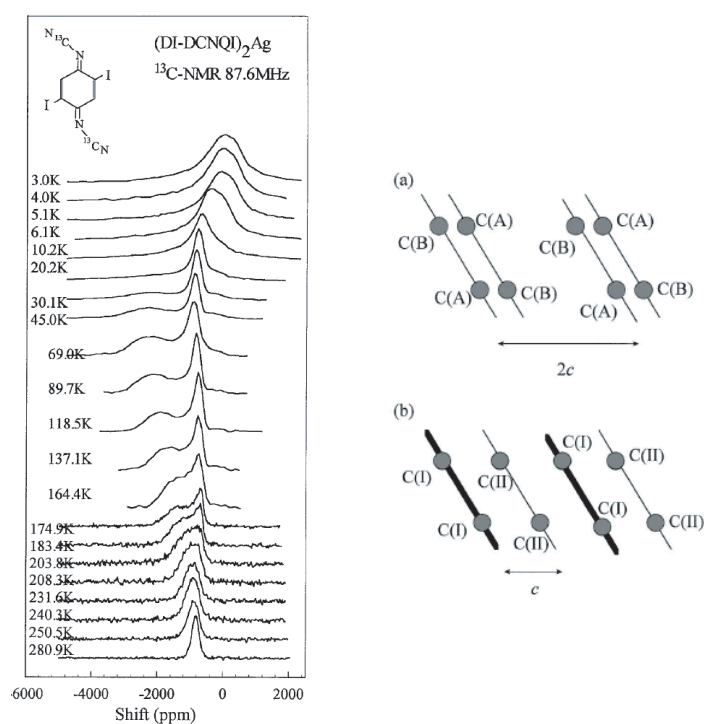


図 4.4: $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の NMR スペクトル。約 200K 以下で明瞭なスペクトル分離が見られる。詳細な解析により、(a) のような格子ひずみを伴う CDW ではなく、(b) のように鎖内分子上での電荷が交互配列した電荷秩序だと結論付けられた。(文献 [57] より転載)

のフーリエ変換

$$F(\mathbf{Q}) = \sum \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}), \quad (4.1)$$

で与えられる。ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} における電子密度で、 \mathbf{Q} は波数である。原子が平衡位置 \mathbf{r}_0 から微少量 δ 変位した場合、 \mathbf{r} を $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \delta$ と書き直すと、

$$F(\mathbf{Q}) = \sum \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_0) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \delta), \quad (4.2)$$

$$F(\mathbf{Q}) \simeq \sum \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_0) (1 + i\mathbf{Q} \cdot \delta), \quad (4.3)$$

この場合、超格子に關与するのは () 内の第二項のみであると考えて差し支えないので、

$$F(\mathbf{Q}) \propto i\mathbf{Q} \cdot \delta, \quad (4.4)$$

この場合、 δ が微少量であるため、 \mathbf{Q} が大きくなるにつれて回折強度は大きくなる。
(δ が比較的大きい場合は、近似が適當でなくなり \mathbf{Q} に対して強度が振動する。)

これに対して、原子の平衡位置は変わらず、密度だけ変調を受けた場合、 $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$ とすると、

$$F(\mathbf{Q}) = \sum \{\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})\} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}), \quad (4.5)$$

やはり超格子に關与するのは第二項のみと考えてよいので、

$$F(\mathbf{Q}) \propto \delta\rho(\mathbf{r}), \quad (4.6)$$

すなわち、一般的な原子散乱因子の \mathbf{Q} 依存性に準じた、減衰関数となる。

図 4.5 の例では、(DMe-DCNQI)₂Ag が顕著な波数依存性を示すのに対し、(DI-DCNQI)₂Ag は波数依存性が小さいことから、振幅変調、すなわち電荷秩序が形成していると結論付けられた。

一方で、0101 タイプの電荷秩序配列とは矛盾する実験結果も報告されている。Menegetthi らによる IR 吸収スペクトルの解析からは、 $4k_F$ の電荷秩序ではなく、 $4k_F$ の格子変形、すなわち BOW が形成されていると報告された [61]。その後、山本らによる IR 及び Raman 散乱実験では、スペクトルの解析から、 $4k_F$ の格子ひずみ (BOW) とともに、 $2k_F$ の電荷秩序が起こっていると報告された [62]。提案された $2k_F$ の電荷秩序は、DCNQI 鎖状態で電荷が 0110 のように並ぶタイプで、 c 軸方向に 4 倍の超周期構造をとる。このような、 $4k_F$ -BOW を伴う $2k_F$ 電荷秩序の安定化は、電子格子相互作用が取り入れられた擬 1 次元系の理論計算により予測されている [14]。

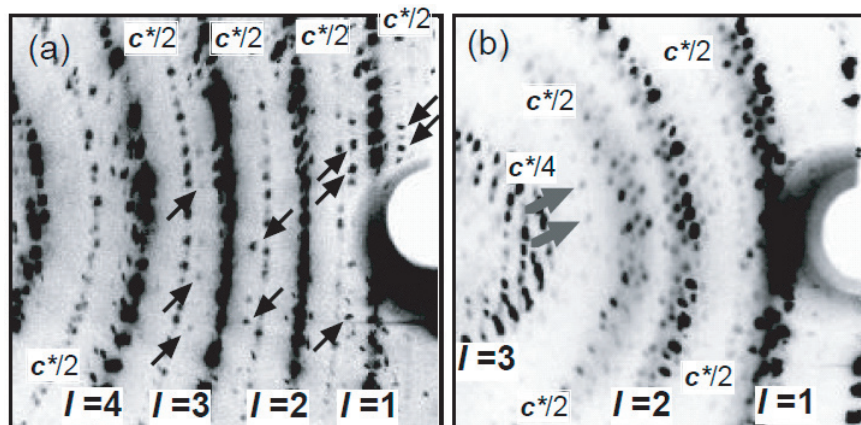


図 4.5: (DI-DCNQI)₂Ag(左) と (DMe-DCNQI)₂Ag(右) の実験室系における低温モノクロラウエ写真 (文献 [60] より転載)。(DMe-DCNQI)₂Ag では $c^*/4$, $c^*/2$ の超格子反射が、(DI-DCNQI)₂Ag では $c^*/2$ の超格子反射が観測されている。両物質の超格子反射の波数依存性の違いから、(DI-DCNQI)₂Ag では電荷秩序が形成されていると報告されている。

以上のように、(DI-DCNQI)₂Ag は電子相関が強く効いた擬一次元系物質の典型例であるが、その電子状態は議論が続いている [63, 64]。また、図 4.5 のモノクロラウエ写真からは、低温で 3 次元長距離秩序が発達しているように見えるが、1 次元鎖が複雑な DCNQI 構造の中でどのような秩序構造を持つのかは、いずれの電荷秩序パターンでも興味深い。

4.3 結果

4.3.1 室温構造解析結果

BL1B において旧型ワイセンベルグカメラ (通称 MPD) を使用し、構造解析のための回折データを振動写真法により収集した。使用した X 線の波長は、 0.688\AA である。2 次元画像処理には、ソフトウェア DENZO を、構造精密化には、ソフトウェア Shelx97 を用いた。空間群は $I4_1/a$ を指定し、水素原子を除き、すべての原子に対して異方的原子変位パラメータを指定した。室温における格子定数は、 $a = 22.472(1)\text{\AA}$, $c = 4.077(1)\text{\AA}$ であった。主な条件と解析結果を表 4.2 に、原子座標と原子変位パラメータを章末の表 4.5, 4.6 に示す。得られた構造から、拡張ヒュッ

ケル法による分子軌道計算を行った。その結果、第一近接分子間 (1 次元鎖内) と第二近接分子間 (鎖間) の飛び移り積分はそれぞれ、 $t_{\parallel} = 0.13eV$ 、 $t_{\perp} = 0.01eV$ であった。

表 4.2: 室温における構造解析条件と結果

晶系	tetragonal
空間群	$I4_1/a$
波長 (\AA)	0.688
$a(\text{\AA})$	22.472(1)
$c(\text{\AA})$	4.077(1)
$V(\text{\AA}^3)$	2058.8(5)
独立な反射数	2887
$2\theta_{max}$ ($^{\circ}$)	98.1
パラメータ数	68
全反射 R_{all}	0.047
$I > 4\sigma$ $R_{I>4\sigma}$	0.041
全反射 R_w^2	0.130
全反射 Goodnes of fit	1.088
ソフトウェア	Shelx97

4.3.2 SPD による回折実験結果

BL1A に設置されているワイセンベルグカメラを用いて、振動写真法による (DI-DCNQI)₂Ag の低温 X 線回折実験を行った。温度制御には、He 循環型冷凍機を使用した。試料は、大きさ約 $0.35\text{mm} \times 0.05\text{mm} \times 0.05\text{mm}$ の柱状の単結晶を使用し、それをサファイア試料棒にアピエゾングリースでマウントした。使用した X 線の波長は、 0.687\AA である。図 4.6 に得られた振動写真を示す。振動角範囲は、 3.5° で、1 枚あたり 10 分間の露光を行った。過去に報告されているように [60]、室温から弱い散漫散乱が観測された。その散漫散乱は約 200K 以下の温度領域で、温度低下とともにスポット状の超格子反射に凝縮していく様子が観測された。50K 付近では、2 次元画像データ処理による積分強度算出に十分な 3 次元秩序が形成されている。超格子反射の波数ベクトルは $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ で、強度は主反射に対しておよそ 10^{-3}

$\sim 10^{-4}$ 程度であった。超格子反射に系統的な消滅則は観測されず、低温相でのユニットセルは $a_p \times b_p \times 2c_p$ と決定された。ここで、 a_p, b_p, c_p は高温相での格子定数である。格子定数の温度依存性を図 4.7 に示す。各々の値は、高温相の正方晶のユニットセルを仮定して求め、それらを室温の値で規格化した。200K 近傍の相転移温度で顕著な変化はなく、格子定数の単調な減少が見られた。

50K において、構造解析のためのデータセットを取得した。広いダイナミックレンジにわたるデータを得るため、10 分露光の振動写真のほかに、1 分露光の測定もあわせて行った。これは、10 分露光では飽和してしまう大強度反射の積分強度を正確に見積もるために行った。50K における正方晶を仮定した格子定数は、 $a=22.346(5)\text{\AA}$, $c=7.984(2)\text{\AA}$, $V=3986.8(16)\text{\AA}^3$ であった。

4.3.3 4 軸回折計を用いた回折実験

Huber4 軸回折計による、ピークプロファイル、 $(0\ 0\ l)$ 超格子反射の波数依存性の測定を行った。使用した放射光のエネルギーは $18\text{KeV}(\simeq 0.68\text{\AA})$ で、温度制御には He 循環型冷凍機を使用した。

図 4.8 に、高温相 250K と低温相 12K における、主反射のピークプロファイル (ω スキャン) を示す。強度は各測定の最大値で規格化し、ピークの中央値を 0 としている。いずれも、高温相と低温相で顕著なピークプロファイルの変化は見られない。

主反射 $(0\ 0\ 4)$ と、超格子反射 $(0\ 0\ \frac{3}{2})$ に対する h スキャンと、 $(0\ 0\ l)$ 上の超格子反射強度の l 依存性を図 4.9 に示す。いずれも測定は、12K で行われた。 h スキャンの強度は、強度の最大値で規格化してある。 $(0\ 0\ 4)$ のピーク幅を装置の分解能と仮定して、超格子反射の相関長を見積もると a 軸方向に約 1300\AA である。図 4.9 からわかるように $(0\ 0\ l)$ 超格子反射は、 l に対して大きな変化を示している。 $(0\ 0\ l)$ に超格子反射が観測されていることから、低温相 $a_p \times b_p \times 2c_p$ の構造では、 c 軸方向へのらせん対称性と、 A 及び B の低心構造の可能性はない。

4.3.4 空間群の決定

構造精密化を行う前に、低温での空間群を決定しなければならない。(DI-DCNQI)₂Ag の転移は 2 次転移 [58] であるから、低温相の空間群は高温相の空間群 $I4_1/a$ のサブグループであると考えられる。図 4.11 に、 $I4_1/a$ のサブグループの系

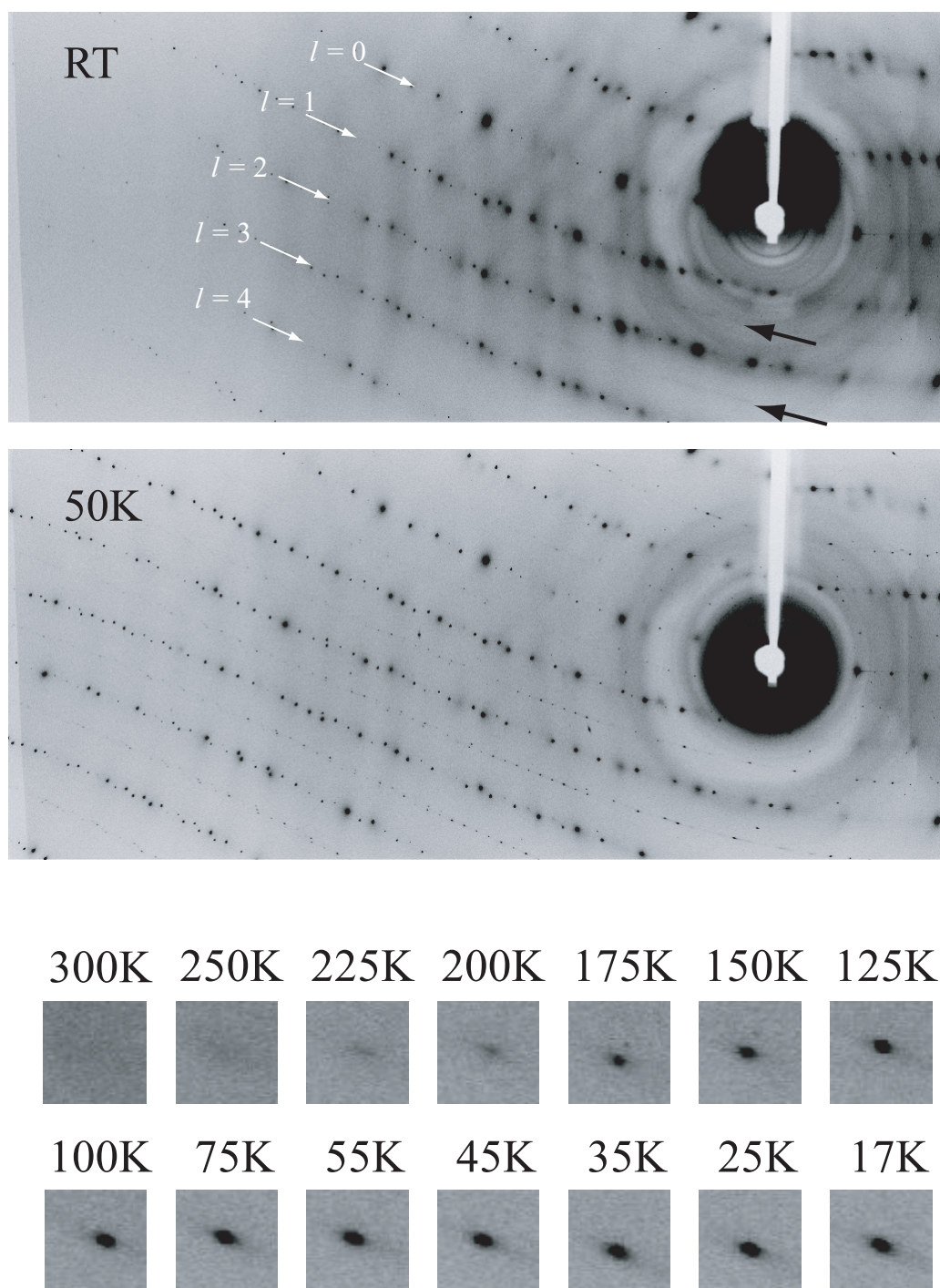


図 4.6: 室温と 50K における振動写真と、温度低下に伴う超格子反射の様子。室温では黒い矢印で示された位置に弱い散漫散乱が観測された。この散漫散乱は温度低下とともに凝縮し、200K 以下でスポットへと成長した。100K 付近では、十分な 3 次元秩序を形成している。

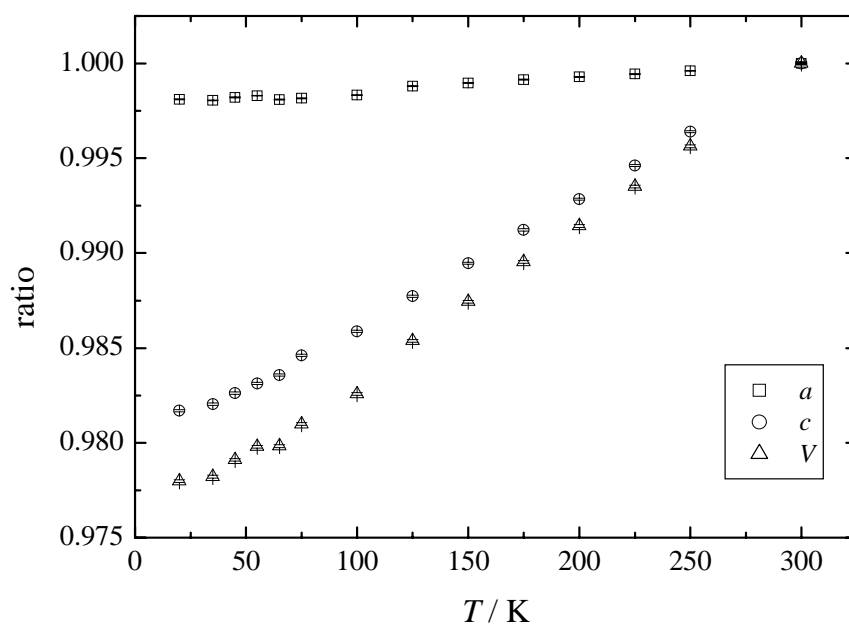


図 4.7: 格子定数の温度依存性。各点は室温の値で規格化したものである。晶系は正方晶を仮定し、値は二次元画像処理により決定した。NMR スペクトルの分離が見られた 200K 近傍で顕著な変化はなく、格子定数の単調な減少が見られた。

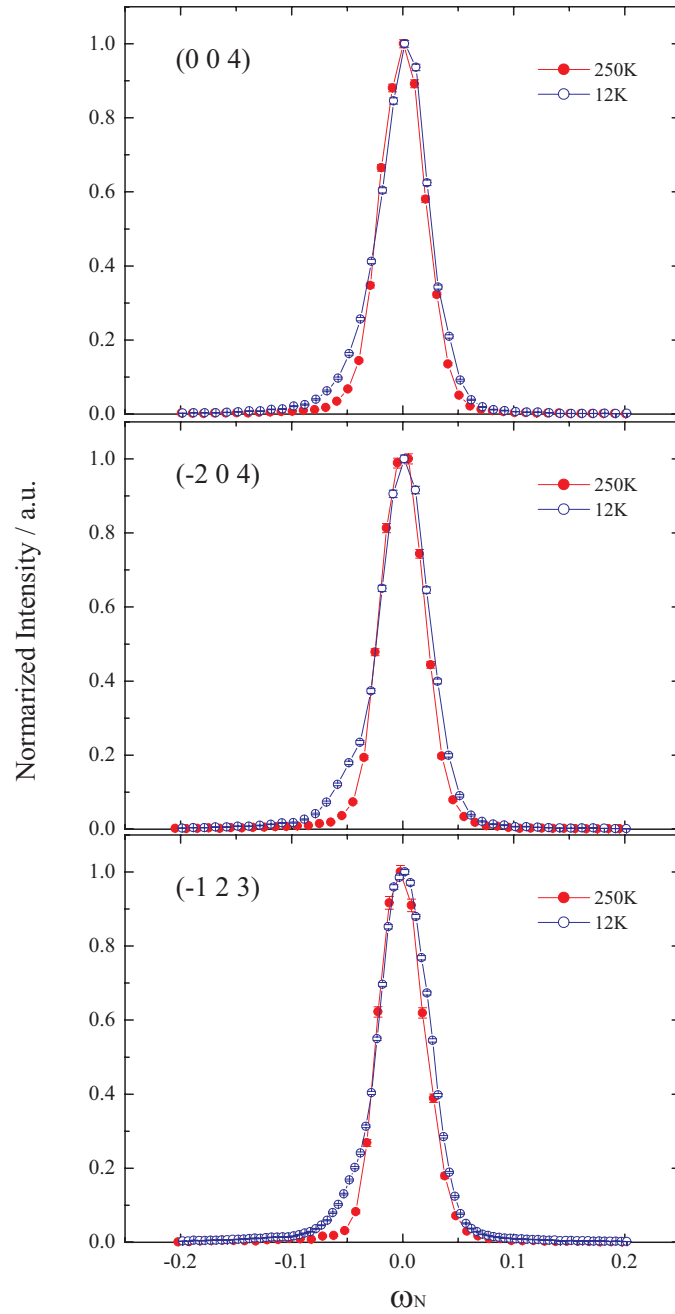


図 4.8: 高温相 250K と低温相 12K における主反射のピークプロファイル。いずれの反射も、高温相と低温相で顕著なプロファイル変化は見られない。

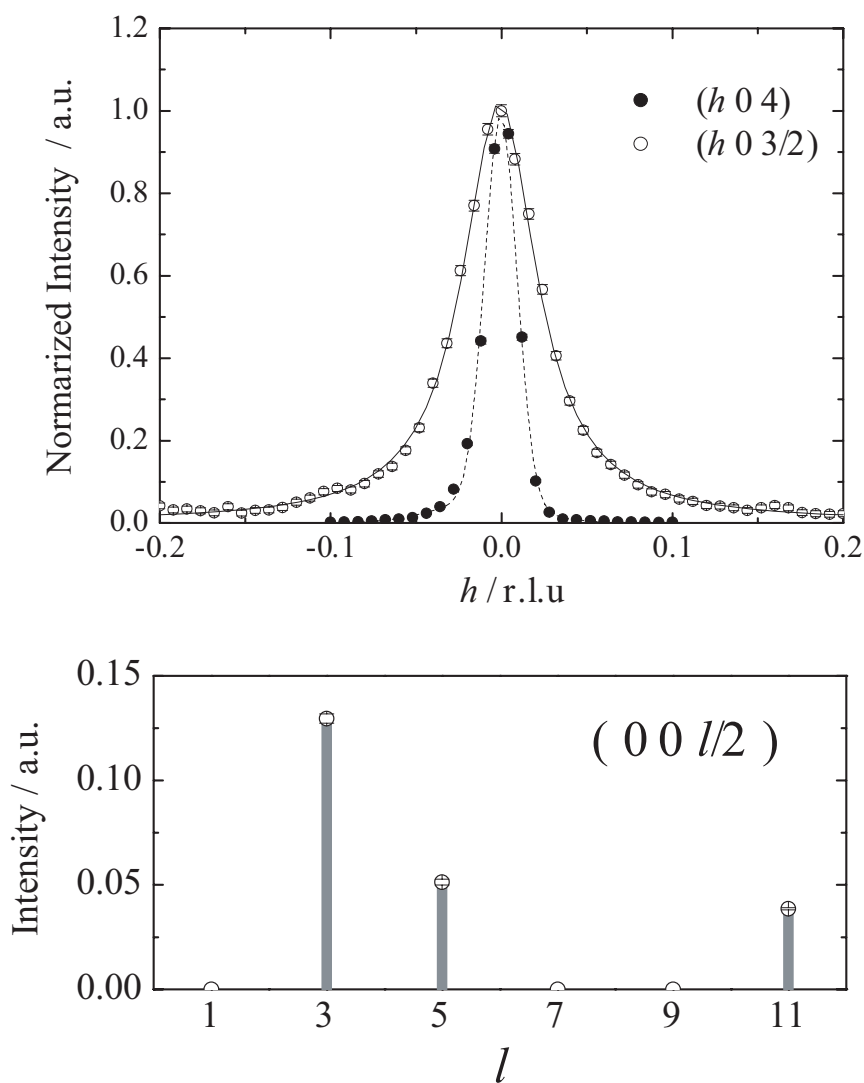


図 4.9: (上)12K における (004) と $(00\frac{3}{2})$ の h スキャン。 $(00\frac{3}{2})$ 反射の半値幅から見積もられた a 軸方向への相関長は約 1300\AA であった。(下) $(00l)$ 超格子反射強度の l 依存性。 $(00\frac{l}{2})$ の超格子反射強度は、消滅則との関係により、低温ではらせん対称性と底心構造の可能性は無い事を示している。

譜を示す。太破線より上側は反転対称性を有する空間群で、下側は反転対称性を持たない空間群である。

もし、低温相での晶系が正方晶であるならば、 $a_p \times b_p \times 2c_p$ のユニットセルを持つ構造で可能なものは、 $P\bar{4}$ のみである。これは、 $2c_p$ の長周期構造では、体心、 4_1 らせんの対称性は消失するはずであることと、対称性の低下に伴い新たな対称操作は付け加わらないことによる。 $P\bar{4}$ は、4回反軸、2回軸のみを持つ空間群で、映進、反転対称性は消失する。一方、過去に行われたラマン-IR 測定からは、低温相においても反転対称性は保存していると報告されており [62]、 $P\bar{4}$ の反転対称性消失は、この結果と矛盾する。また、今回得られた回折データの統計的な分布も、反転対称性の存在を示唆している。図 4.10 は、50K における超格子反射強度の統計分布を示したものである。詳細は付録に示すが、横軸 Z は平均的な回折強度からの逸脱を表すパラメータで、縦軸はその確率密度分布を表す。統計的な理論計算 [65] では、反転対称性がある場合とない場合でその分布が異なることが指摘されており、実験により得られた回折強度は、反転対称性がある場合の理論曲線に近い。以上のことから低温相の晶系は正方晶ではなく、単斜晶であると結論付けた。

(DI-DCNQI)₂Ag の相転移は、ラウエクラス $4/m$ から $2/m$ への対称性の低下であるから、単斜晶の unique-axis は c_p 軸方向であることが期待される。なぜなら、逆空間点群のミラーは共有しているはずで、図 4.12 から分かるように、 c^* に平行な鏡映面が生じることはないためである。可能性のある単斜晶系空間群は、 $P2/a$, $P2_1/a$, $A2/a$ (unique-axis c の表記) が候補として考えられる。¹これらのうち、 $P2_1/a$, $A2/a$ では、 $(00l)$ の反射に対して $l = 2n$ の消滅則が期待されるが、図 4.9 の測定結果では、 $(00l)$ 上に超格子反射が観測されており、それらの候補は条件を満たさない。結局単斜晶系では、 $P2/a$ が唯一の解となる。 $P2/a$ は、反転対称性と a 映進の対称性を保存し、 $I4_1/a$ -4 回反軸の対称性が低下した 2 回軸を持っている。

通常、正方晶から単斜晶への転移では、双晶が形成されるはずであり、2つのドメインは (a, b, c) と $(b, -a, c)$ の関係にある。 γ の 90° からのずれが大きい場合には、主反射ピークのプロファイルに分裂が観測されることもあるが [66, 67]、図 4.8 の測定からは顕著なピークの分裂は観測されていない。これを反映して、IP 画像処理により得られた格子定数の正方晶からのずれはほとんどなかった。逆に言うと、

¹ $I4_1/a$ は、 a -glide 及び b -glide を対称操作に持っているので、どちらの映進が保存されるかの任意性のために、 $P2/b$, $P2_1/b$, $B2/b$ も低温相の空間群候補となり得る。ここでは、 a -glide が保存されたとして表記している。この任意性のために、双晶の形成が期待され、それらは c 軸周りに 90° 回転するマトリクスで関係付けられる。

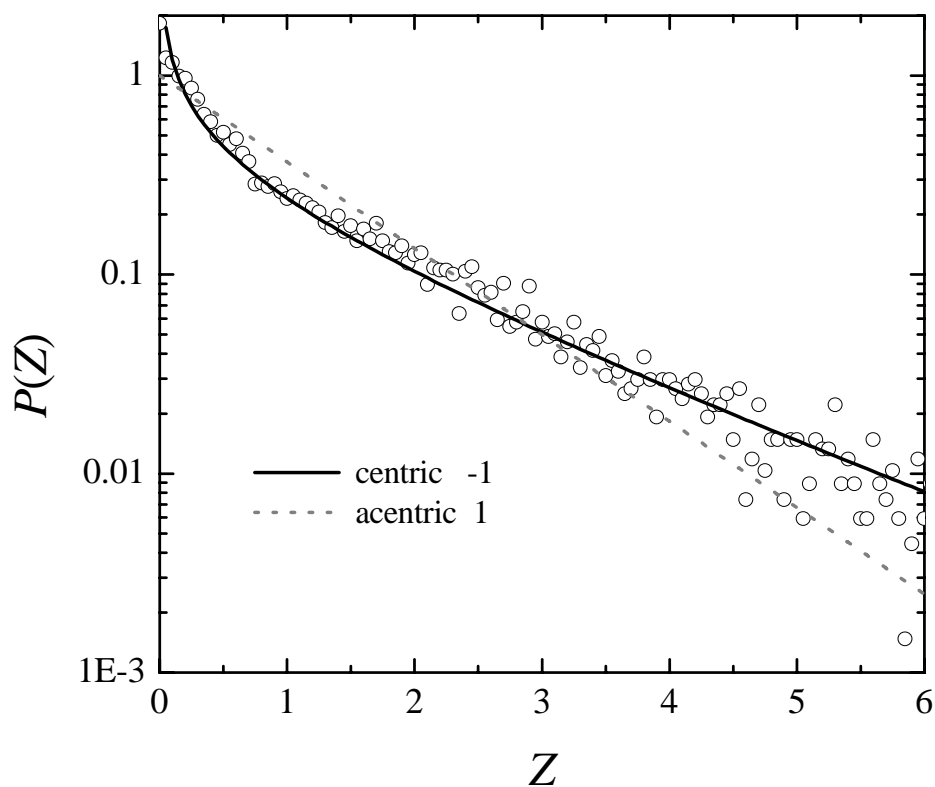


図 4.10: Wilson の統計手法による反転対称性のチェック。プロットには超格子反射のみを用いた。横軸 Z は、平均回折強度からの逸脱を示すパラメータで、 $P(Z)$ はその確率密度をあらわす。実線と破線はそれぞれ反転対称性がある場合と無い場合の理論曲線を示している。プロットは実線に良く一致し、低温相では反転対称性が保存されている可能性を示唆している。

ピークの分裂が顕著でない双晶構造である場合、単斜晶の格子定数パラメータを決定することは事実上不可能である。以下、結晶構造解析は、ドメイン (a, b, c) と $(b, -a, c)$ の双晶を仮定して行った。

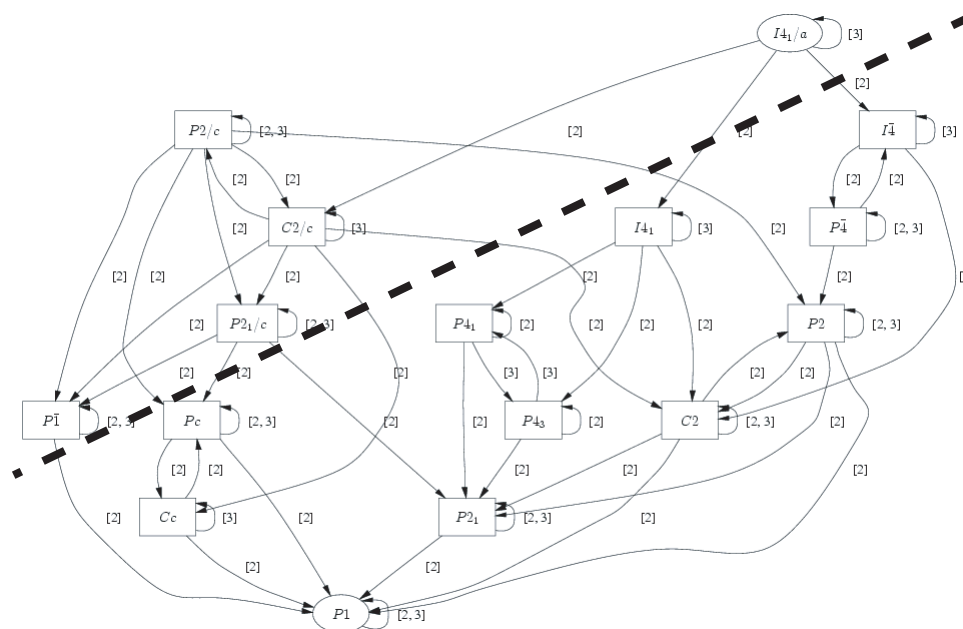


図 4.11: 空間群 $I4_1/a$ のサブグループマップ。低温相での空間群はこの中のいずれかとなる。太破線より上側は反転対称性を有するもの、下側は反転対称性を持たない空間群である。反転対称性の存在と消滅則の考察により、低温相での空間群は、 $P2/a$ であると結論付けた。

4.3.5 構造解析結果

$P2/a$ の構造を図 4.13 に示す。図 4.13(a) に描かれたように、DCNQI 分子の 1 次元鎖は、A, B, C の三本が互いに独立である。各分子に 1-6 の識別番号をつけた。Ag は、2 回軸上に位置しており、1-4 の番号であらわされている。図 4.13(b) は、各 1 次元鎖における反転中心の位置を図示している。カラム A では、反転中心は分子上に位置しており、分子 1 及び 2 は互いに独立である。カラム B では、反転中心は鎖内ではなく、分子 3 及び 4 は互いに独立である。カラム C では、反転中心は積層 2 分子の中間に位置しており、分子 5 と 6 は結晶学的に等価である。

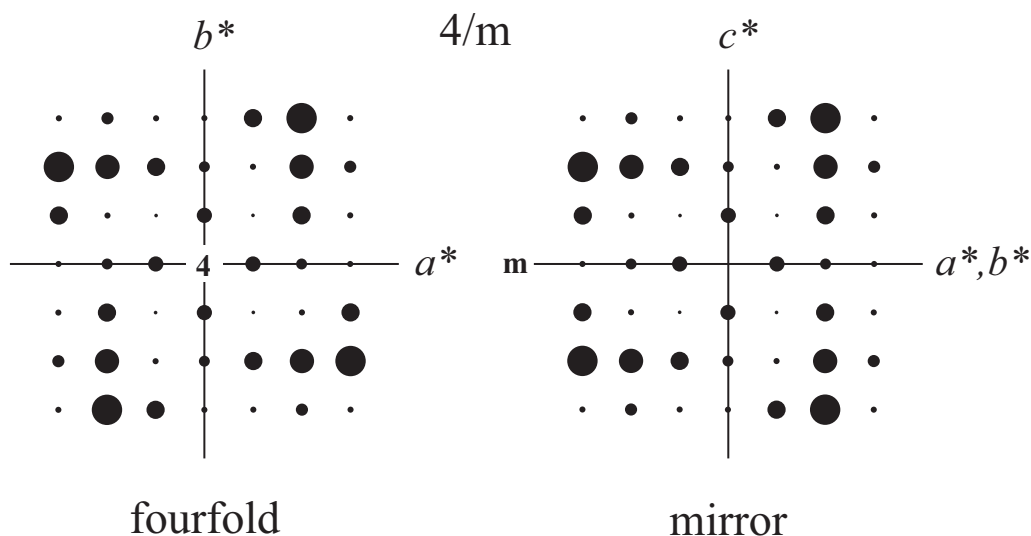


図 4.12: ラウエクラス $4/m$ の対称性の模式図。 c^* 軸周りに 4 回 (左), c^* 面がミラー (右) である。 $2/m$ に対称性が低下したとき、ミラーの対称性は保存されるべきである。

超格子反射を含む回折点の積分強度算出及び LP (ローレンツ因子、偏光因子) 補正には、ソフトウェア Rapid (Rigaku Co. LTD) を使用した。吸収補正は、結晶を 6 面体近似して、数値積分法で行った。線吸収係数は $\mu = 60.6 \text{ cm}^{-1}$ で、Rapid 付属のソフトウェアで行った。損傷補正係数 C_r は、時間に対して 1 次の式、 $C_r = 1 + (a + bQ^2)t$ を仮定し、等価反射を利用して係数を求めた。 a, b が求める係数で、 Q, t はそれぞれ波数と時間である。

構造精密化にはソフトウェア Shelx97 を使用した。Ag, I のみ異方的原子変位パラメータを用いて精密化を行った。主な条件と信頼度因子は、表 4.3 のとおりである。また、原子座標は章末の表 4.7, 4.9 に示した。

通常、分子の価数は分子の変形、すなわち原子間結合距離の変化から見積もられる [43, 68]。しかし、今回の (DI-DCNQI)₂Ag 低温構造解析の結果からは、電荷秩序を反映するような原子間結合距離の変化は見られなかった。これは、Ag や I などの重元素を多く含んでいるために、軽元素の原子座標を正確に決めるのが困難なことによると考えられる。代わりに、Ag、DCNQI 分子の特徴的な変位が観測された。以降、原子、分子変位を元に電荷秩序の構造を議論する。図 4.14、表 4.4 に、DCNQI 分子、Ag イオンの、平均構造からの変位の様子とその値を示す。分

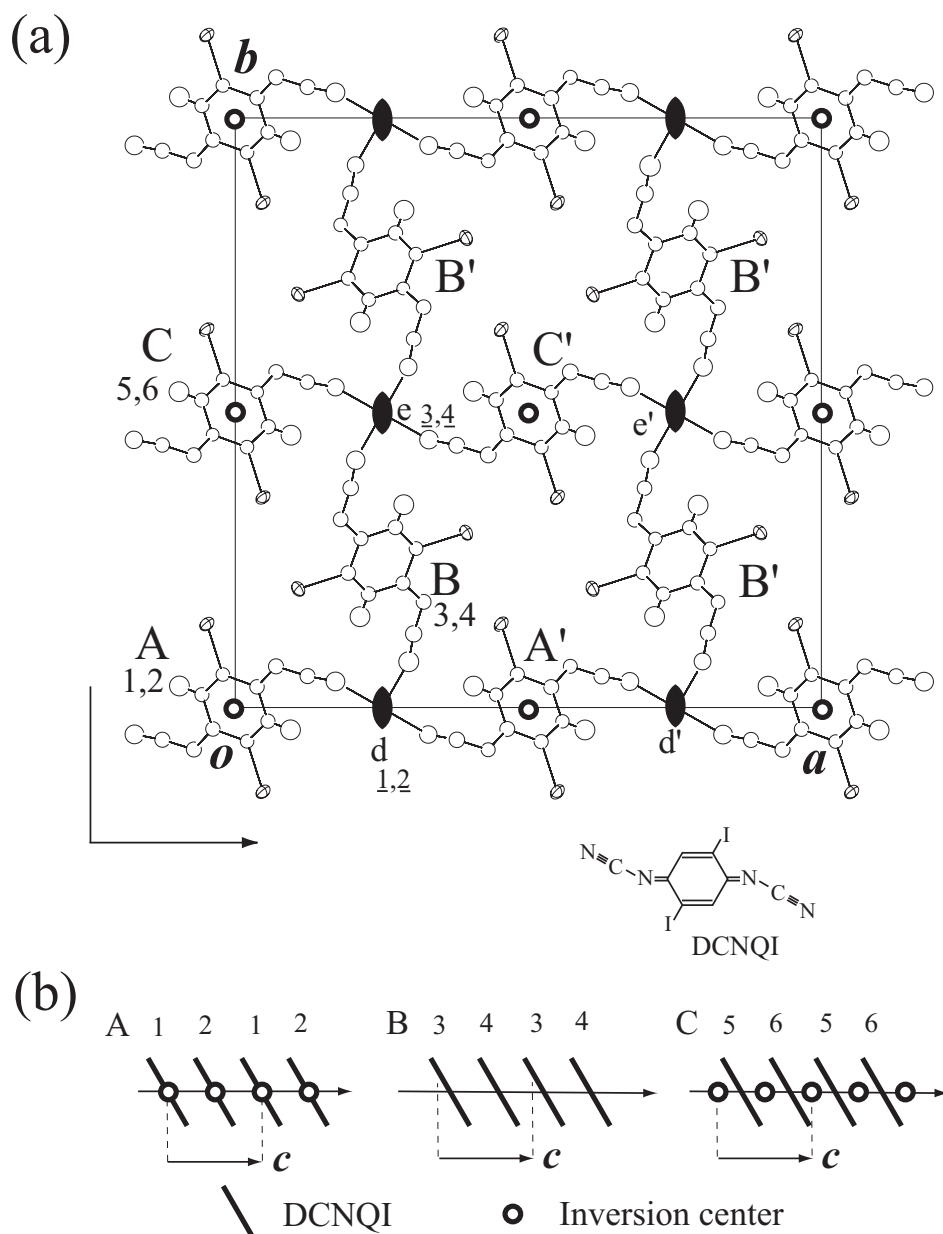


図 4.13: (a) 低温相 $P2/a$ での構造と対称性。反転中心、2 回軸、 a 映進の対称性を有しており、それぞれ *international table* 表記で示した。A, B, C はそれぞれ独立な DCNQI 一次元カラムを、1~6 の数字は分子を表している。下線付きの数字は Ag を示している。(b) 独立な一次元鎖上の反転対称性。カラム A では分子 1, 2 上に反転中心が存在する。カラム B には反転中心が存在しない。カラム C では 2 分子間の midpoint に反転対称性が位置する。このため、分子 5 と 6 は結晶学的に等価である。

表 4.3: 構造解析条件と結果。

晶系	monoclinic (c-axis unique)
空間群	$P2/a$
波長 (Å)	0.687
a (Å)	22.346(5)
b (Å)	22.346(5)
c (Å)	7.984(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	3986.8(16)
独立な反射数	28177
$2\theta_{max}$ (°)	100
パラメータ数	246
全反射 R_{all}	0.058
$I > 4\sigma$ $R_{I>4\sigma}$	0.044
全反射 R_w^2	0.185
全反射 Goodnes of fit	1.129
ドメイン比	0.519(3) : 0.481
ソフトウェア	Shelx97

子の位置は、DCNQI 分子六員環の重心座標とした。DCNQI 分子の変位に対して、Ag イオンの変位が大きいことが分かる。Ag イオンは、+1 価の閉殻イオンとして取り扱えるので、この大きな変位は DCNQI 分子の電荷秩序による電場勾配により引き起こされたものだと考えられる。以下、調和近似の元で、Ag イオンの変位から分子の価数の大小関係を見積もった。Ag イオンには、4 つの DCNQI 分子が四面体配位している。Ag に最も近い DCNQI 分子末端の N の位置で、LUMO の割合は充分大きい [50]。そのため、Ag イオンの変位は、四面体配位している DCNQI 分子の価数不均衡により生じたものと考えて差し支えない。調和近似の元で、Ag イオンの運動方程式は、

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} = -Ku + qE \quad (4.7)$$

のようにかける。ここで、 m, u, q は、注目する Ag の質量、変位、電荷で、 K, E はそれぞれ、Ag の変位に対する復元力の係数と Ag の位置での電場である。ここで、 u は充分小さいと仮定する。平衡状態では左辺が 0 となるため、変位 u は電場に、すなわち、配位している DCNQI 分子の価数変化に比例する。この様子を表したのが、図 4.14(b) である。Ag イオンの変位の方向から、DCNQI 分子の価数は定性的に、A1, B4 が rich, A2, B3 が poor, C5, C6 はそれらの中間状態であることが分かった。ここで注意するのは、C5 と C6 は結晶学的に等価であるために、両者の価数は全く同じにならない。

次に、DCNQI 分子の変位に注目する。カラム A は反転対称性の位置から期待されるように全く分子変位がない。対して、カラム B, C では、分子変位が観測され二量体化が起こっている。二量体の度合いを、 $|\Delta z_1 - \Delta z_2|$ であらわすことにすると、カラム B の二量対価の度合いは、カラム C に対して約 67% である。ここで、 $\Delta z_1, \Delta z_2$ は、ひとつのカラム内の 2 分子の変位量をあらわしている。この、二量体は電子に対して、周期的な変調ポテンシャルとして働くから、電子密度は変化するはずである。通常の CDW と同じように考えると、たとえば、カラム C では、二量体の中心に電子密度最大の山がくるような電荷密度波が形成されるはずである。すなわち、カラム C では、BOW が形成されていることになる。

ここまでの結果を整理すると、図 4.15 のように、カラム A には CO が、カラム C には BOW が、カラム B には、CO と BOW が形成されていることが分かった。これらは、いずれも $4k_F$ の周期を持った電荷変調を生成するので、電荷密度波として取り扱うことが出来る。次のセクションでは、この電子状態について議論する。

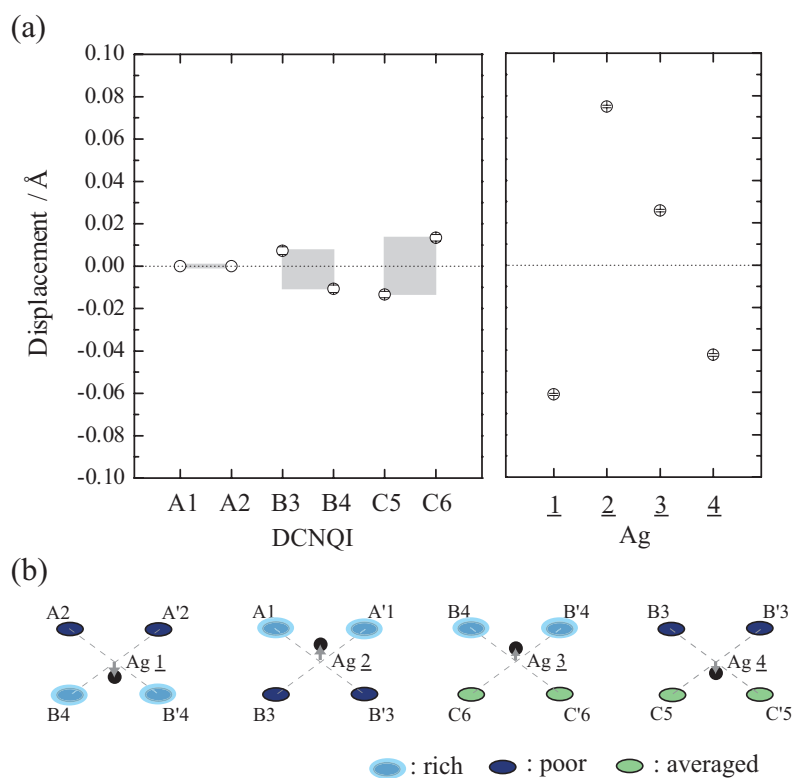


図 4.14: (a)DCNQI 分子と Ag の変位。横軸は各サイトを示している。カラム B, C では弱い二量体化が観測された。カラム A の分子は、対称性の制約により二量体化は起こさない。また、Ag の大きな変位が観測された。(b)Ag の原子変位と電荷不均衡の模式図。正電荷を持つ Ag の変位した方向に charge-rich な分子がいると考えられる。この結果により、定性的に分子の電荷の大小関係を決定した。反転対称性により分子 C5, C6 は等価であるため、両者の価数は等しい。

表 4.4: 原子/分子の座標と変位の値

site	平均構造			Δz (Å)
	x	y	z	
A1	0	0	0	0
A2	0	0	1/2	0
B3	1/4	1/4	1/8	+0.0073(18)
B4	1/4	1/4	5/8	-0.0107(18)
C5	0	1/2	1/4	-0.0134(15)
C6	0	1/2	3/4	+0.0134(15)
d1	1/4	0	1/16	-0.0610(6)
d2	1/4	0	9/16	+0.0749(5)
d3	1/4	1/2	3/16	+0.0258(6)
d4	1/4	1/2	11/16	-0.0423(6)

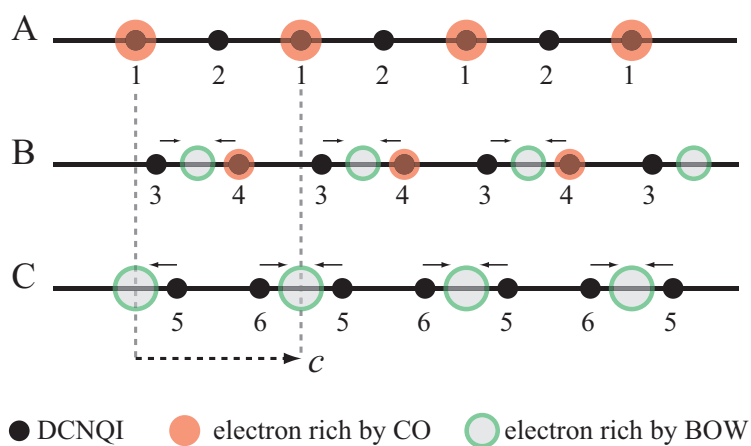


図 4.15: CO と BOW による電荷の疎密の形成をあらわした模式図。図中の円は charge-rich なサイトを表示している。矢印は分子変位の方角を表している。カラム A では分子サイト上に電荷の粗密が出来ている (CO) のに対し、カラム C ではサイト間で電荷の粗密が形成される (BOW)。さらにカラム B では、CO と BOW が混在する。

4.4 考察

4.4.1 CO と BOW の共存状態

(DI-DCNQI)₂Ag の基底状態は、CO と BOW の共存状態が実現している。これらをいずれもひとつのオーダーパラメータを持つ電荷密度波として記述する。すなわち、いずれのカラムにおいても、ひとつの振幅を持った CDW が形成されていると仮定する。それを、

$$\rho(z) = \rho_Q \cos(Qz - \Phi_i), \quad (4.8)$$

と書く。 ρ_Q, z は CDW の振幅と 1 次元鎖に沿った実空間座標であり、 Φ_i はカラム $i(i=A,B,C)$ の CDW の初期位相因子である。 Q は今の場合 $4k_F$ であり、 z を分率座標とすると、

$$\rho(z) = \rho_Q \cos(2\pi z - \Phi_i), \quad (4.9)$$

とかける。通常の電荷密度波の理論では、 ρ_Q は分子変位により生じた周期ポテンシャル V_Q と線形の関係にある。この周期ポテンシャルと分子変位の振幅 u_Q との関係は、電子-格子結合定数 g を使って、

$$V_Q = gu_Q, \quad (4.10)$$

と書くことが出来る。そのため、CDW の振幅と分子変位の振幅は、次の比例関係にある。

$$\rho_Q \propto u_Q. \quad (4.11)$$

CDW と分子変位の位相関係は自由度が残るが、通常分子変位 $u(z)$ は、電子密度の一階微分として記述できるのである。すなわち、

$$u(z) \propto -\rho_Q \sin(2\pi z - \Phi_i), \quad (4.12)$$

となる。この式と、DCNQI 分子が持つ電荷の大小関係、及び分子変位の情報を元に、以下順に各カラムに生じた CDW の位相関係を求めていくことにする。なお、以下表記を簡単にするために、

$$\phi = (2\pi z - \Phi_i), \quad (4.13)$$

を CDW の位相因子として使用する。

カラム A: CO が形成された場合

カラム A では、 $z = 0$ (A1), $z = 1/2$ (A2) の分子には変位がない。そのため、

$$\phi = \sin^{-1}(0) = 0 \text{ or } \pi, \quad (4.14)$$

$$\Phi_A = 0, \quad (4.15)$$

が得られる。 Φ_A の決定は、分子 A1 が charge rich で、A2 が charge poor である実験事実を考慮した。

カラム C: BOW が形成された場合

カラム C では、 $z = 1/4$ (A5), $z = 3/4$ (A6) の分子には、もっとも大きな変位が観測された。この二量体の度合いを 1 とすると、

$$\phi = \sin^{-1}(\pm 1) = \pm \frac{\pi}{2}, \quad (4.16)$$

$$\Phi_C = 0, \quad (4.17)$$

が得られる。 Φ_C の決定は、分子 C5, C6 の変位方向を考慮した。

カラム B: CO と BOW が共存

カラム B では、CO と BOW が混在している。このカラムの二量体化の度合いは、上述したようにカラム C の 67% 程度である。ゆえに

$$\phi = \sin^{-1}(\pm 0.67) \simeq \frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}, -\frac{\pi}{4}, -\frac{3\pi}{4}, \quad (4.18)$$

となる。分子の変位方向と、電子の価数配置を考慮すると、

$$\Phi_B \simeq \pi, \quad (4.19)$$

となる。

3 種類のカラムで構成された結晶構造

得られた結果を基にした、CDW の様子を模式図 4.16 に示す。図 4.16(a) には、CDW と分子の位相関係を示した。カラム A とカラム B, カラム B とカラム C は、

それぞれ最近接の1次元鎖である。構造解析により得られた結果は、最近接カラムで位相が π ずれて配列したCDWとして記述できる。図4.16(b)には、ユニットセル中のCDWの配列を示した。ここでは、DCNQI分子とCDWのcharge-richな部分のみ示した。青いセルで示したように、電子は局所的に体心正方格子を作っているとみなせる。最近接カラム間のクーロン斥力が支配的な場合、この電子構造は電子が最も避けあい安定化したWigner結晶のように見える。

本来、Wigner結晶は、電子密度の非常に低い状態でしか実現しないと言われている[69, 70]。現実の物質では、そのような低電子密度状態を示す物質は少なく、実験的に観測された例は、2次元液体He表面上やGaAsヘテロ構造中など極僅かである[71, 72]。

最近、低次元固体の電荷秩序に対して、ジェリウムモデルをベースとした電子ガスモデルによる理論的アプローチが報告された[73]。著者らは、1次元性の固体に関しては、広いパラメータ領域で、体心正方格子を形成するWigner結晶が安定であると述べている。これは、低次元性により、運動エネルギーが著しく抑制され、クーロン斥力の効果が際立つためだと説明されている。以上の報告を踏まえると、実験により得られた位相が π ずれたCDWの3次元構造は、Wigner結晶とみなすことが出来る可能性がある。

4.4.2 幾何学的フラストレーション

実験によって得られた、COとBOWの共存状態は、擬一次元分子性伝導体の基底状態としては、非常に特異なものである。擬一次元とは言うものの、実際の結晶は鎖間の相互作用は無視できず、3次元的な長距離秩序を示す物質はこれまでも多く報告されている。これらのほとんどは、ある基底状態を示す単一の一次元鎖が、どういう位相関係で束ねられるかという問題に帰着できるとされてきた。この際に、鎖間の相互作用が重要な役割を果たす。

一方、(DI-DCNQI)₂Agの基底状態は、本質的に鎖間のクーロン斥力が重要な役割を果たしていると考えられる。もし、鎖間クーロン斥力が2次的であれば、すべてのカラムは同一の電子状態を持つはずだからである。この鎖間クーロン斥力を、顕在化させるのが(DCNQI)₂X構造特有の幾何学フラストレーションである。鍵となる対称性は、よく知られた三角格子などではなく、4回らせん構造である。今、平均構造から出発してすべてのカラムにCO、すなわち電荷の粗密を形成していくことを、図4.17を使用して考える。図4.17は、 $I4_1/a$ の空間群で4回らせん

が位置している周りの局所構造を模式的に示した。電荷の配列は、イジングスピンモデルのように、rich もしくは poor の2種類を各サイトに振り分けていく。相互作用は、最近接サイト間と、第二近接サイト間のみを考える。第二近接間のクーロン斥力は一般的にそれほど弱くないので [9, 74]、最近接、第二近接間のサイトは、電荷が交互配列するものとする。まずカラム A に、 $\{1:\text{rich} - 2:\text{poor} - 1:\text{rich} \dots\}$ と電荷を割り振る。カラム B の分子 3、B' の分子 3' は、分子 1 の第二近接であり、分子 4 及び 4' は、分子 2 の第二近接である。それゆえ、カラム B では $\{3:\text{poor} - 4:\text{rich} - 3:\text{poor} \dots\}$ 、カラム B' では $\{4':\text{rich} - 3':\text{poor} - 4':\text{rich} \dots\}$ の配列が一意的に決まる。ところが、カラム C の分子では、電荷配列は一意に決まらない。分子 5 は分子 3 と 4' を、分子 6 は分子 4 と 3' をそれぞれ第二近接として持つ。このため、カラム C では $\{5:\text{rich} - 6:\text{poor} - 5:\text{rich} \dots\}$ の配列と $\{5:\text{poor} - 6:\text{rich} - 5:\text{poor} \dots\}$ のどちらの配列をとるかの自由度が残ってしまう。このように、(DI-DCNQI)₂Ag では、イジングモデル様の電荷秩序状態はフラストレーションを形成してしまう。以上のような配列で3次元長距離秩序を形成するためには、カラム C でどちらかの配列が実現する必要がある。電子系に充分大きな利得があれば、系は格子を変形してフラストレーションを解消することが考えられる。(DI-DCNQI)₂Ag では、BOW の形成と、連続な価数変調によって、このフラストレーションを解消しているという見方が可能である。これは、1次元鎖の基底状態として、BOW と CO の安定性が拮抗しているためだと考えられる。

実際、図 1.4 に示した、拡張ハバードモデルによる擬一次元の理論計算により得られた相図にあわせてみると [11]、(DI-DCNQI)₂Ag は、BOW と CO の相境界付近に位置していると考えられる。一般に正確な U , V の値を決定するのは難しく LUMO の分布にもよるので、有機導体一般に対する典型的な値、 $U = 1.0\text{eV}$, $V = 0.5\text{eV}$ を用いると、(DMe-DCNQI)₂Ag($t = 0.22\text{eV}$) はモット絶縁体相に、(DI-DCNQI)₂Ag($t = 0.14\text{eV}$) は電荷秩序相とモット絶縁体相の相境界付近に位置する。このように (DI-DCNQI)₂Ag は、BOW と CO の状態が拮抗しているために、結果として鎖間クーロン斥力が顕在化した Wigner 結晶型の電荷秩序状態が実現しているのだと考えられる。

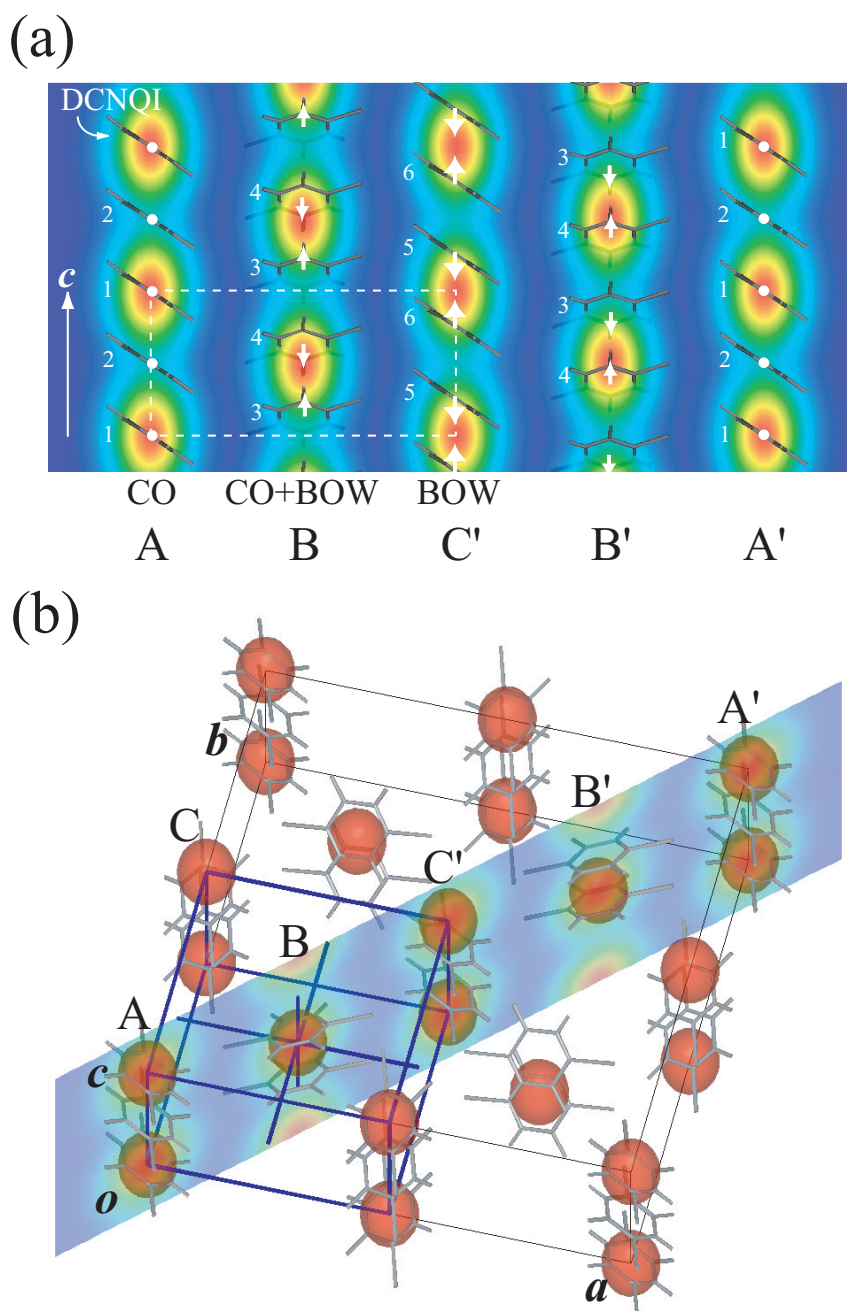


図 4.16: 3次元電荷秩序構造の模式図。(a) 分子の配置と電荷密度波の関係。カラム A, B, C でそれぞれ電荷密度波と分子の位相関係が異なる。電荷密度波は隣り合う鎖間で位相が π ずれて配列する。(b) ユニットセル内の電荷秩序構造。楕円は charge-rich な領域を示している。青い四角形で示されたように、電子は局所的に体心構造を形成しており、電子が最も避けあうように配列した Wigner 結晶とみなすことができる。

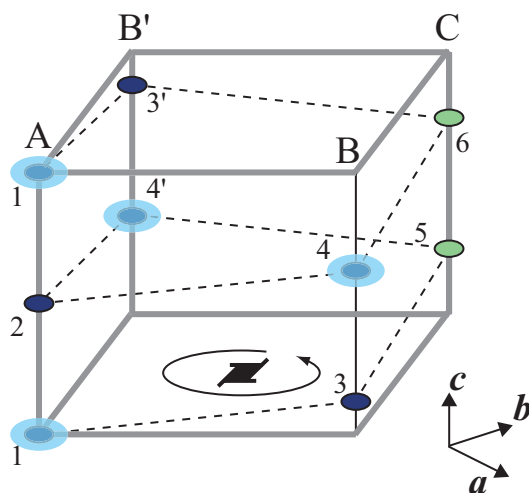


図 4.17: 4 回らせん軸周りの電荷秩序に対するフラストレーションの様子。分子サイト上への電荷の振り分けを考えると、分子 5, 6 の電荷は一意的に決まらない。実際は、CO と BOW の共存によりこのフラストレーションは解消されている。

4.5 (DMe-DCNQI)₂Ag の低温放射光実験

前節で、(DI-DCNQI)₂Ag では、サイトへの電荷の振り分けでフラストレーションが生じ、CO と BOW の共存という特徴的な基底状態が明らかになった。このフラストレーションは、同様の構造を持つ (DMe-DCNQI)₂Ag にも内在している問題である。たとえば、 $4k_F$ ダイマーマット絶縁体の場合、1 次元鎖内には二量体に伴う CDW が形成されるが、鎖間の相互作用による長距離秩序を形成するとき、やはりフラストレーションを生じる可能性がある。そこで、(DMe-DCNQI)₂Ag において、放射光を用いた X 線回折実験を行った。実験は、BL1A において SPD2 を使用した振動写真法で行った。使用した X 線の波長は、 0.6879\AA である。試料は東大工学部鹿野田研究室から提供していただいたもので、図 4.18 の磁化率測定のように 100K 付近でスピンパイエルズ転移を示すことは確認されてある。室温における振動写真から得られた格子定数は、 $a = 22.479(1)\text{\AA}$, $c = 3.836(1)\text{\AA}$ である。図 4.19 に、室温、100K、20K の放射光振動写真を示した。過去の報告と同じように、 c^* 面にストリークが観測された [12, 60]。低温相の 20K では、図 4.19 のように多数の超格子反射が観測された。これまで、(DMe-DCNQI)₂Ag は 100K 以下で c 軸 2 倍周期に対応する $4k_F$ -CDW、80K 以下で 4 倍周期に対応する $2k_F$ -CDW が起こ

ると報告されている。20K では c 軸 4 倍の長周期構造が形成されるはずであるが、今回低温で観測された超格子反射は、 c 軸 2 倍、4 倍いずれの長周期構造を仮定してもミラー指数を割り当てることは出来なかった。2 次元画像処理では、 c 軸 7 倍の長周期構造を仮定することにより、ほぼすべての超格子反射のミラー指数を確定することが出来た。たとえば、図 4.19 における 20K 振動写真の拡大図中の三角で示された超格子反射は、逆空間上 $\frac{5}{2}c^*$ ($=2.5c^*$) 面に近いが、 $\frac{18}{7}c^*$ ($\simeq 2.57c^*$) 面上の超格子反射である。また、比較的スポット様の超格子反射と、ストリーク様の超格子反射が混在しており、相関長の異なる格子変形の存在を示唆している。

(DI-DCNQI)₂Ag は、CO と BOW のエネルギースケールが拮抗しているために、両者共存する形でフラストレーションが解消できた。(DMe-DCNQI)₂Ag の正確な電子状態を本実験のみから決定することは困難であるが、(DI-DCNQI)₂Ag とは異なりフラストレーション解消のためにさらに大きな長周期構造を作って安定化していると考えられる。

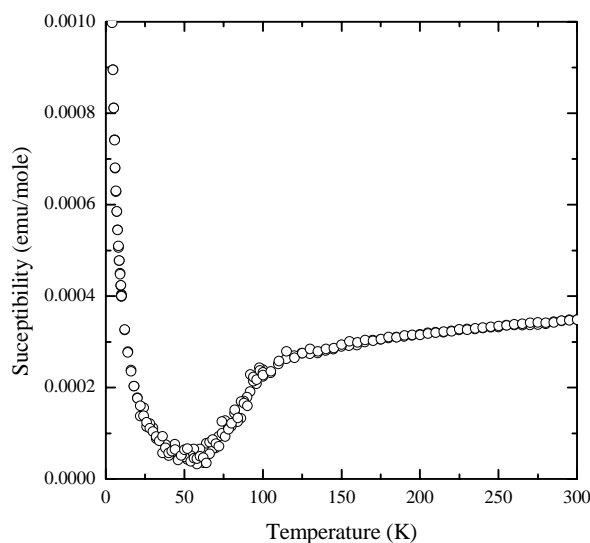


図 4.18: 放射光 X 線回折実験に用いられた (DMe-DCNQI)₂Ag 試料と同バッチ試料の磁化率温度依存性。100K 近傍でスピンパイエルズ転移を示す。

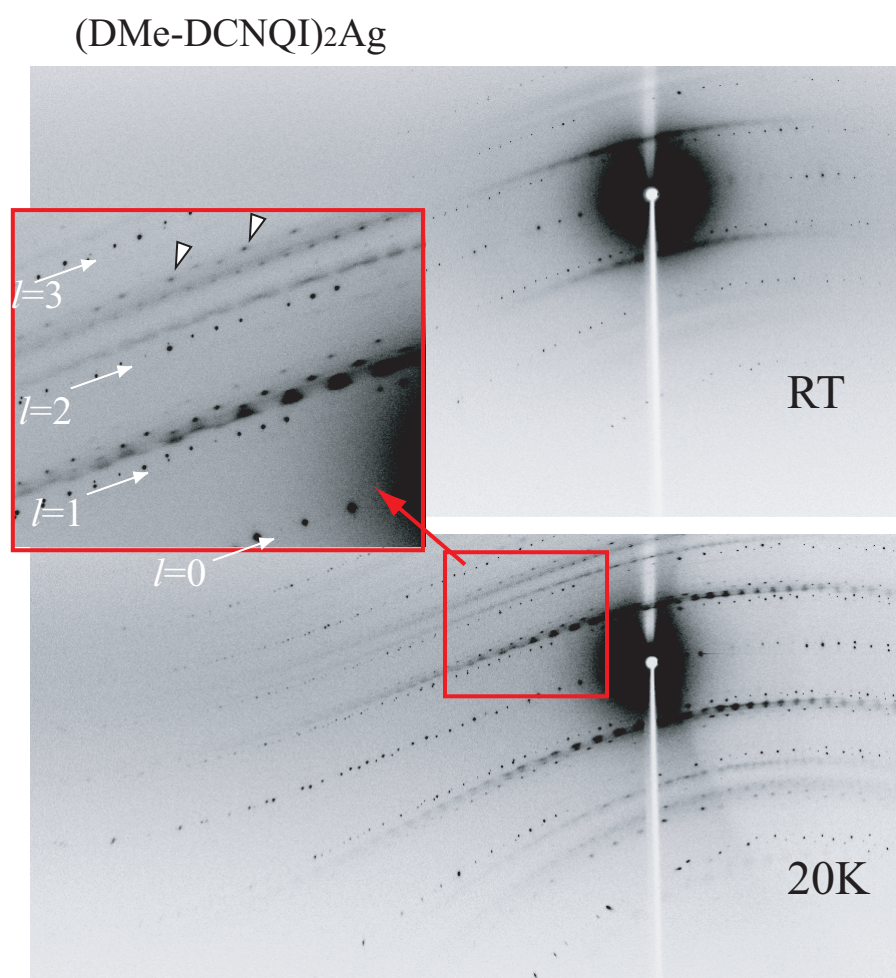


図 4.19: (DMe-DCNQI)₂Ag の放射光 X 線振動写真。c 軸に 2 倍、4 倍の長周期構造ではなく、7 倍周期の構造モデルで回折パターンをよく再現できる。

4.6 まとめ

(DI-DCNQI)₂Ag の低温構造解析結果から、CO と BOW が共存した、これまでの擬一次元物質には見られなかった基底状態の形成を明らかにした。これらを単一の振幅を持つ電荷密度波として記述することで、非常に単純な体心構造を持つ電荷秩序構造であることが分かった。これは、鎖間も含めたクーロン相互作用の影響が顕在化した、Wigner 結晶として捉えることができる。

この物質では、4 回らせんに起因する幾何学的フラストレーションが重要な役割を果たしていると考えられる。擬一次元の理論相図にあわせると、(DI-DCNQI)₂Ag は CO と BOW が拮抗するパラメータ領域に位置している。そのため、両者のエネルギーレベルは同程度で、フラストレーションの効果はどちらか一方の状態を壊す働きがある。その結果として、鎖間のクーロン相互作用が顕著になって、Wigner 結晶と呼ぶべき電荷秩序構造が出来上がったと結論付けることができる。

一方、従来 $4k_F$ - $2k_F$ -CDW の形成を伴うスピンパイエルスが基底状態とされている (DMe-DCNQI)₂Ag では、これまでとは違う、7 倍長周期構造が観測された。実際の電子状態を本実験から明らかにすることはできないが、BOW 形成に伴うフラストレーションを解消すべく、長大な周期構造が形成されたと考えられる。

表 4.5: 室温における (DI-DCNQI)₂Ag の原子座標

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
I1	0.14207(1)	0.04719(1)	0.24556(7)	0.0292(1)
Ag1	0	-0.25	0.875	0.0418(2)
N1	0.04286(16)	-0.16975(13)	0.6133(12)	0.0396(9)
N2	0.06952(11)	-0.07004(10)	0.4018(10)	0.0264(7)
C1	0.05227(13)	-0.12310(13)	0.5048(11)	0.0268(8)
C2	0.03522(11)	-0.03770(10)	0.2059(9)	0.0219(7)
C3	0.05719(11)	0.02006(10)	0.0973(10)	0.0225(7)
C4	0.02320(11)	0.05599(10)	-0.0950(10)	0.0232(7)
H1	0.03780	0.09307	-0.1567	0.0279

表 4.6: 室温における (DI-DCNQI)₂Ag の原子変位パラメータ

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I1	0.0264(1)	0.0310(1)	0.0302(3)	0.0014(1)	-0.0046(1)	-0.0085(1)
Ag1	0.0302(1)	0.0302(1)	0.0650(6)	0.0000	0.0000	0.0000
N1	0.0438(15)	0.0275(10)	0.0474(29)	0.0128(14)	-0.0003(16)	-0.0015(11)
N2	0.0244(8)	0.0213(7)	0.0334(22)	0.0042(10)	-0.0007(10)	0.0006(7)
C1	0.0270(10)	0.0234(9)	0.0302(26)	0.0053(10)	0.0022(11)	0.0019(8)
C2	0.0213(7)	0.0185(7)	0.0260(23)	0.0015(9)	0.0036(9)	0.0003(6)
C3	0.0211(7)	0.0185(7)	0.0278(23)	0.0014(9)	0.0002(9)	-0.0022(6)
C4	0.0230(8)	0.0181(7)	0.0286(23)	0.0023(9)	0.0006(10)	-0.0026(6)

表 4.7: 50K における (DI-DCNQI)₂Ag の原子座標 その1

atom	x	y	z	U_{eq}
I3	0.10778(1)	-0.29785(1)	0.74738(4)	0.00578(6)
I4	0.39261(1)	-0.20249(1)	0.50237(3)	0.00588(6)
I6	0.04803(1)	-0.14256(1)	0.62350(4)	0.00656(6)
I10	-0.04758(1)	-0.35724(1)	0.87318(4)	0.00629(6)
I11	0.10709(1)	-0.29755(1)	0.24804(4)	0.00576(6)
I12	0.39259(1)	-0.20214(1)	0.00192(3)	0.00591(6)
I18	-0.04814(1)	-0.35783(1)	0.37300(4)	0.00649(6)
I27	0.04770(1)	-0.14233(1)	0.12260(4)	0.00666(6)
Ag1	0.25	-0.5	0.19073(8)	0.00885(6)
Ag3	0.25	0	0.05486(6)	0.00845(8)
Ag6	0.25	0	0.57188(7)	0.00826(7)
Ag7	0.25	-0.5	0.6822(8)	0.00890(6)
N2	0.29388(14)	-0.42058(15)	0.31304(45)	0.00868(11)
N3	0.20652(14)	-0.08015(14)	0.93820(52)	0.00868(11)
N4	0.17179(15)	0.04633(14)	0.19840(47)	0.00868(11)
N7	0.32074(13)	-0.32028(13)	0.42070(57)	0.00602(8)
N10	0.17940(14)	-0.17978(14)	0.82690(50)	0.00602(8)
N12	0.06932(14)	0.07020(14)	0.29784(50)	0.00602(8)
N25	0.17199(14)	-0.45337(14)	1.05335(53)	0.00868(11)
N26	0.06942(13)	-0.42945(14)	0.95499(54)	0.00602(8)
N32	0.29331(14)	-0.42072(15)	-0.18428(46)	0.00868(11)
N33	0.32058(13)	-0.32048(13)	-0.07264(55)	0.00602(8)
N34	0.20630(14)	-0.07897(15)	0.43173(56)	0.00868(11)
N35	0.17942(14)	-0.17964(14)	0.32429(47)	0.00602(8)
N37	0.17136(15)	0.04641(14)	0.69445(47)	0.00868(11)
N44	0.17103(14)	-0.45418(14)	0.55385(54)	0.00868(11)
N48	0.06931(13)	-0.42967(14)	0.45283(55)	0.00602(8)
N70	0.06907(13)	0.07053(14)	-0.20618(52)	0.00602(8)

表 4.8: 50K における (DI-DCNQI)₂Ag の原子座標 その2

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
C3	0.28552(14)	-0.28829(14)	0.52633(54)	0.00711(15)
C4	0.19396(15)	-0.27087(16)	0.67466(54)	0.00711(15)
C7	0.02059(13)	-0.05844(13)	0.54947(54)	0.00437(17)
C8	0.30606(14)	-0.22938(15)	0.57357(61)	0.00711(15)
C10	0.05813(12)	-0.02280(13)	0.45568(49)	0.00437(17)
C11	0.27250(15)	-0.19530(14)	0.67729(49)	0.00711(15)
C13	0.21468(14)	-0.21155(13)	0.72062(55)	0.00711(15)
C14	0.03678(12)	0.03606(13)	0.39168(45)	0.00437(17)
C16	0.22740(14)	-0.30465(14)	0.56951(52)	0.00711(15)
C19	0.30477(15)	-0.37204(15)	0.36945(52)	0.00687(11)
C22	0.19549(15)	-0.12817(15)	0.88019(50)	0.00687(11)
C23	0.12477(14)	0.05296(15)	0.24814(52)	0.00687(11)
C34	0.03672(11)	-0.46402(12)	0.86099(44)	0.00394(16)
C35	-0.02041(13)	-0.44174(13)	0.80124(48)	0.00394(16)
C38	0.05779(12)	-0.52270(13)	0.79694(47)	0.00394(16)
C39	0.12445(14)	-0.44658(15)	1.00422(51)	0.00687(11)

表 4.9: 50K における (DI-DCNQI)₂Ag の原子座標 その 3

atom	x	y	z	U_{eq}
C41	0.19342(15)	-0.27094(16)	0.17601(54)	0.00711(15)
C42	0.28548(14)	-0.28865(14)	0.02929(54)	0.00711(15)
C43	0.30665(15)	-0.22908(15)	0.07655(62)	0.00711(15)
C44	0.27301(15)	-0.19496(14)	0.17725(49)	0.00711(15)
C45	0.21456(14)	-0.21146(14)	0.22241(57)	0.00711(15)
C46	0.22715(14)	-0.30515(14)	0.07396(56)	0.00711(15)
C47	0.30442(15)	-0.37216(15)	-0.12638(50)	0.00687(11)
C48	0.19542(15)	-0.12748(15)	0.37654(50)	0.00687(11)
C65	0.03679(11)	-0.46404(12)	0.35760(46)	0.00394(16)
C67	-0.02013(13)	-0.44185(13)	0.29797(49)	0.00394(16)
C70	0.05787(11)	-0.52300(12)	0.29356(47)	0.00394(16)
C71	0.12406(14)	-0.44720(15)	0.50311(51)	0.00687(11)
C107	0.01989(13)	-0.05789(13)	0.04976(53)	0.00437(17)
C108	0.05775(12)	-0.02234(12)	-0.04540(49)	0.00437(17)
C109	0.03650(11)	0.03597(12)	-0.11153(42)	0.00437(17)
C112	0.12397(15)	0.05359(15)	-0.25559(54)	0.00687(11)

第5章 総括

本研究では、放射光 X 線構造解析を主な手段として、分子性伝導体、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ と、(DI-DCNQI) $_2$ Ag の電荷秩序構造を明らかにした。

α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ では、低温相における反転対称性の消失をフリーデルペアの強度差を用いて明らかにし、 $P\bar{1}$ の空間群を直接決定した。精密な構造解析により、原子間距離の変化を詳細に捉え、妹尾らにより理論的に予測されていた横ストライプ型と呼ばれる電荷秩序の形成を、実験的に直接明らかにした。得られた構造を元にした拡張ヒュッケル法に基く分子軌道計算からは、重なり積分はチャージリッチな分子間での値が最も大きくなるような変化が見られ、スピナー重項を形成する電荷秩序モデルをよく説明できる。

(DI-DCNQI) $_2$ Ag における放射光 X 線回折実験では、Ag イオン及び DCNQI 分子の変位から、電荷秩序を形成するカラムと、弱い二量体を伴う BOW を形成するカラムとが共存している事を明らかにした。この共存状態は、従来の擬一次元分子性伝導体では見られなかった新しい基底状態である。CO と BOW を、同一の振幅を持つ一つの電荷密度波として記述することにより、(DI-DCNQI) $_2$ Ag 結晶内で電荷密度波は、その位相が隣り合うカラム間で π ずれた配列をとっていることが分かった。これは電子密度の高い領域にのみ注目すると局所的に体心構造を作っており、電子がクーロンエネルギーを得るように最も避けあって配列する、ウィグナー結晶として捉えることができる。

(DCNQI) $_2$ M の結晶構造は、分子サイト上にのみ電荷不均衡化が起こるような電荷秩序に対してフラストレーションを内在している。また、(DI-DCNQI) $_2$ Ag は、CO と BOW とが拮抗しているパラメータ領域に位置していると考えられる。その結果、CO と BOW の共存によってフラストレーションを解消し、カラム間を含むクーロンエネルギーが最も得をするようにウィグナー結晶型の電荷秩序構造を形成していると結論付けられる。

謝辞

学位論文をまとめるにあたり非常に多くの方にお世話になりました。ここに深く感謝いたします。公私にわたり、長年様々な面でご指導くださいました澤博先生に深く感謝いたします。主査を担当していただきました門野良典先生、副査を担当していただきました足立伸一先生、河田洋先生、那須奎一郎先生、理化学研究所の加藤礼三先生には大変お世話になり、ありがとうございました。KEKの若林裕助博士には、日ごろの議論から実験結果の解釈、論文作成までご指導いただきました。ありがとうございました。東北大学(元KEK)の佐賀山基博士、KEKの中尾朗子博士、田崎遼子博士、土岐睦氏には研究に関して多大な助言と議論をしていただきました。ありがとうございました。産業総合技術研究所の熊井玲児博士には、実験法から解析法まで多くのご助言ご指導いただきました。ありがとうございました。秘書の則包さやかさんには、煩雑な書類作成から事務手続き等を行っていただき、大変お世話になりました。ありがとうございました。KEKの小菅隆氏、濁川和幸氏、三菱電機サービスの大田さんにはPCや設備に関してお世話になりました。ありがとうございました。東京大学の鹿野田一司先生、伊藤哲明博士、学習院大学の高橋利宏先生、諸戸史織さん、分子研の中村敏和先生には、本研究遂行にあたり良質な試料を提供していただきました。精度の良い実験を行う事ができ感謝しております。ありがとうございました。また、Spring-8の妹尾仁嗣博士、東工大の川本正博士には研究に関して多くの議論をしていただき、ありがとうございました。最後に、辛い時にも精神的に励まし、支えてくれた友人と家族に、心から感謝いたします。

参考文献

- [1] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris and D. O. Cowan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 471 (1973).
- [2] 加藤礼三, *分子の国の伝導電子* (岩波書店, 2001)
- [3] S. Kimura, T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoto, T. Mori, H. Moriyama, Y. Nishio and K. Kajita, *Chem. Commun.* 2454 (2004).
- [4] H. Nishikawa, T. Morimoto, T. Kodama, I. Ikemoto, K. Kikuchi, J. Yamada, H. Yoshino, and K. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 730 (2002).
- [5] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 627 (1984).
- [6] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* 1963 (1982).
- [7] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford, (1955).
- [8] 妹尾仁嗣, 鹿野田一司, 福山秀敏, *日本物理学会誌* **58**, 801 (2003), H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama, *Chem. Rev.* **104**, 5005 (2004) and its references.
- [9] H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051009 (2006).
- [10] H. Seo and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1249 (1997).
- [11] M. Tsuchiizu, H. Yoshioka, and Y. Suzumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1460 (2001).
- [12] R. Moret, P. Erk, S. Hünig and J. U. Von Schütz, *J. Phys. France* **49**, 1925 (1988).

- [13] K. Torizuka, H. Tajima, Y. Kawamura, H. Sawa, and T. Yamamoto, J. Phys. Chem. Solids **66**, 1575 (2005).
- [14] K. C. Ung, S. Mazumdar, and D. Toussaint, Phys. Rev. Lett. **73**, 2603 (1994), S. Mazumdar and S. Rmasesha, Phys. Rev. Lett. **82**, 1522 (1999).
- [15] M. Kuwabara, H. Seo, and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 225 (2003).
- [16] K. Hiraki and K. Kanoda, Phys. Rev. B **54**, R17276 (1996).
- [17] R. Kato, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc. **111**, 5224 (1989).
- [18] K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, and H. J. Keller, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **108**, 359 (1984).
- [19] 鹿兒島誠一, 低次元導体 (裳華房, 2000).
- [20] T. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. **71** 2509 (1998), Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 179 (1999), Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 2011 (1999).
- [21] N. Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita and Y. Iye, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 543 (2000).
- [22] R. Kondo and S. Kagoshima, J. Phys. IV France **114**, 523 (2004).
- [23] B. Rothaemel, L. Forró, J. R. Cooper, and J. S. Shilling, Phys. Rev. B **34**, 704 (1986).
- [24] S. Katayama, A. Kobayashi, and Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054705 (2006).
- [25] H. Kino and T. Miyazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 034704 (2006).
- [26] N. Tajima, J. Fujisawa, N. Naka, T. Ishihara, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 511 (2005).
- [27] N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1832 (2002).

- [28] H. Kino and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **64** 4523 (1995), J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2158 (1996).
- [29] H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 805 (2000).
- [30] Y. Takano, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, T. Nakamura and T. Takahashi, J. Phys. Chem. solids **62**, 393 (2001).
- [31] Y. Takano, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, T. Nakamura and T. Takahashi, Synth. Met. **120**, 1081 (2001).
- [32] T. Takahashi, Y. Nogami, and K. Yakushi, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051008 (2006).
- [33] S. Moroto, K. Hiraki, Y. Takano, Y. Kubo, T. Tkahashi, H. M. Yamamoto, and T. Nakamura **114**, 399 (2004).
- [34] R. Wojciechowski, K. Yamamoto, and K. Yakushi, Phys. Rev. B **67**, 224105 (2003).
- [35] H. Endres, H. J. Keller, R. Swietlik, D. Schweitzer, K. Angermund, C. Krüger, Z. Naturforsch **41 a**, 1319 (1986).
- [36] T. J. Emge, P. C. W. Leung, M. A. Beno, H. H. Wang, and J. M. Williams, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **138**, 393 (1986).
- [37] Y. Nogami, S. Kagoshima, T. Sugano, and G. Saito, Synth. Met. **16**, 367 (1986).
- [38] 仁田勇, X線結晶学 (丸善, 1959), 桜井敏雄, X線結晶解析 (裳華房, 1967).
- [39] C. -P. Heidmann, A. Barnsteiner, F. Grob-Alltag, B. S. Chandrasekhar, and E. Hess, Solid State Commun. **84**, 711 (1992).
- [40] N. A. Fortune, K. Murata, M. Ishibashi, M. Tokumoto, N. Kinoshita, and H. Anzai, Solid State Commun. **77**, 265 (1991).
- [41] H. D. Flack, Acta Cryst. **A39**, 876 (1983).

- [42] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 957 (1984).
- [43] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, and P. Day, *Synth. Met.* **86**, 1973 (1997).
- [44] D. M. Collins, *Nature* **298**, 49 (1982), M. Tkata, E. Nishibori, and M. Sakata, *Z. Kristallogr.* **216**, 71 (2001).
- [45] H. Tanaka, M. Tkata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi, and M. Sakata, *J. Appl. Cryst.* **35**, 282 (2002).
- [46] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz and H. P. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 740 (1986).
- [47] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **1987**, 1579 (1987).
- [48] S. Hünig, *J. Mater. Chem.* **5**, 1469 (1995).
- [49] S. Hünig and E. Herberth, *Chem. Rev.* **104**, 5535 (2004).
- [50] T. Miyazaki and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **54**, 10452 (1996).
- [51] I. H. Inoue, A. Kakizaki, H. Namatame, A. Fujimori, A. Kobayashi, R. Kato, and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **45**, 5828 (1992).
- [52] T. Miyazaki, K. Terakura, Y. Morikawa, and T. Ymasaki, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5104 (1995).
- [53] J. U. von Schütz, M. Bair, H. J. Gross, U. Langohr, H. -P. Werner, and H. C. Wolf, *Synth. Met.* **27**, 249 (1988).
- [54] T. Mori, H. Inokuchi, A. Kobayashi, R. Kato, and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **38**, 5913 (1983).
- [55] T. Yamamoto, H. Tajima, and R. Kato, *Solid State Commn.* **114**, 281 (2000).
- [56] T. Sakurai, N. Nakagawa, S. Okubo, H. Ohta, K. Kanoda, and K. Hiraki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1794 (2001).

- [57] K. Hiraki and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **80**, 4737 (1998).
- [58] T. Itou, K. Kanoda, K. Murata, T. Matsumoto, K. Hiraki, and T. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **93**, 216408 (2004).
- [59] T. Itou, K. Kanoda, K. Hiraki, T. Takahashi, K. Murata, and T. Matsumoto, Phys. Rev. B **72**, 113109 (2005).
- [60] Y. Nogami, K. Oshima, K. Hiraki and K. Kanoda, J. Phys. IV **9**(10), 357 (1999).
- [61] M. Meneghetti, C. Pecile, K. Yakushi, K. Yamamoto, K. Kanoda, and K. Hiraki, J. Solid State Commun. **168**, 632 (2002).
- [62] K. Yamamoto, T. Yamamoto, and K. Yakushi, Phys. Rev. B **71**, 045118 (2005).
- [63] S. Mazumdar, D. Campbell, R. T. Clay, and S. Ramasesha, Phys. Rev. Lett. **82**, 2411 (1999).
- [64] K. Hiraki and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **82**, 2412 (1999).
- [65] A. J. C. Willson, Acta Cryst. **2**, 318 (1949).
- [66] H. Sawa, E. Ninomiya, T. Ohama, H. Nakao, K. Ohwada, Y. Murakami, Y. Fujii, Y. Noda, M. Isobe, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 385 (2002).
- [67] 仁宮恵美, 博士学位論文 (千葉大学, 2003)
- [68] S. Kimura, H. Suzuki, T. Maejima, H. Mori, J. Yamaura, T. Kakiuchi, H. Sawa, and H. Moriyama, J. Am. Chem. Soc. **128**, 1456 (2006), M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, and H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 116 (2004), M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, and H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2011 (2005).
- [69] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [70] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [71] C.C. Grimes and G. Adams, Phys. Rev. Lett. **42**, 795 (1979).

- [72] J. Yoon, C. C. Li, D. Shahar, D. C. Tsui, and M. Shayegan, Phys. Rev. Lett. **82**, 1744 (1999).
- [73] G. Rastelli, P. Quémerais, and S. Fratini, Phys. Rev. B **73** 155103 (2006).
- [74] T. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **72** 1469 (2003).

付 録 A IP 検出強度の直線性について

背景、目的

正確な構造解析を行うためには、定量的に正確な回折強度を得る必要がある。本研究では、実験に用いたワイセンベルグカメラ (通称 SPD) の定量性に関する性能評価及び性能向上も目的とした。ここでは、IP 回折強度読み取りについての評価と、その補正に関して述べる。

まず最初に、本研究で用いた SPD の読み取りシステムについて簡単に説明する。図 A.1 に模式的に示したように、散乱 X 線により作られた IP 上の色中心に赤色レーザーを照射し、そこから放出された光を光電子倍增管により捉え、電氣的に増幅して出力強度とする。単結晶回折実験には広いダイナミックレンジが必要であるため、SPD は二つの光電子倍增管を有しており、ある一定の強度を閾値に両者を切り替えて用いる。ひとつは低強度のシグナルを敏感に検出する高感度光電子倍增管である。もうひとつは、IP から出た大強度のシグナルを、一度ハーフミラーで強度を落としてから読み取るための低感度光電子倍增管であり、両者の整合性はしかるべき係数をかけることにより得られる。この整合性をとるための係数は、SPD のようなシステムでは一般的に、ある一定の回折強度を持った X 線、たとえばダイレクトビームを減衰させたものを、露光時間を変えて測定し、それらが切片 0 を通る一次関数で記述できるように調整する。ところが、放射光の場合はダイレクトビームが減衰するため、入射強度が厳密には一定でない。また、この方法では IP に特徴的なフェーディングの影響を正確に排除することができない。さらに、ひとつの光電子倍增管での入力-出力曲線は、直線であるということが前提になっている。

図 A.2 の左側二つは、ある強度を持った x-ray の、露光時間に対するカウント数の図で、右側の二つは、その強度を時間で規格化した時の図である。上段はシミュレーションで、下段は実際のダイレクトビームによる直線性測定で得られたもの

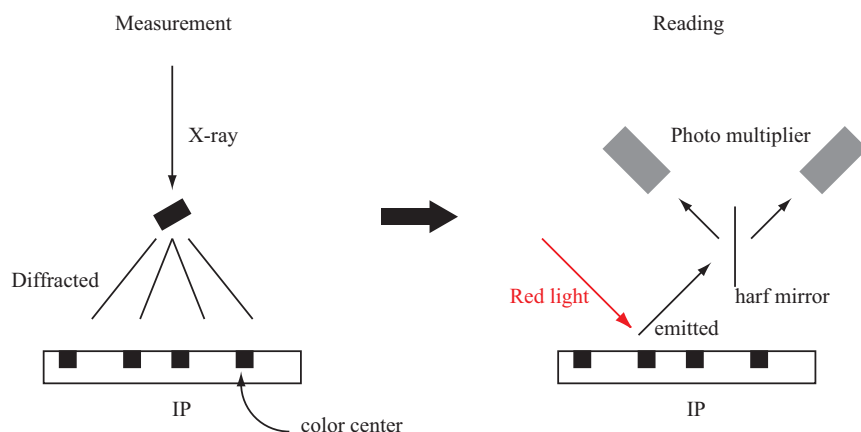


図 A.1: BL1A, 1B のワイセンベルグカメラ読み取りシステムの模式図。散乱 X 線により作られた IP 上の色中心に赤色レーザーを照射し、放出された光を光電子倍增管により電氣的に増幅して出力する。

である。まず図 A.2 左上図のシミュレーションについて述べる。黒丸で示されたプロットが理想的な値で、装置に依存しない真の物理量を表す。構造解析に必要なのはこのデータである。次に高感度光電子倍增管（低強度側）の係数のみがずれていると仮定する。そうすると、二つの光電子倍增管の増幅比の整合性が取れていないため、図の三角で示されたような直線となる。このような直線性測定では「線形のずれ」として観測される。さらに、高感度光電子倍增管内での線形性が無い場合、すなわち、入ってきたフォトン数に依存した感度を示す場合、直線性測定では、図の十字のように「非線形のずれ（図中では 2 次関数）」として観測される。図 A.2 右上図は、カウントを時間で規格化したもので、横軸を測定カウントとしてとると、縦軸の黒丸直線からのずれは強度依存した感度、すなわち強度に対する補正関数となる。上述の線形、非線形（2 次）のずれは、それぞれ、定数及び 1 次の補正関数となる。（直線性測定の時間での微分が補正関数に比例した量になる。）

次に下段の実際に測定された結果について述べる。図 A.2 左下図は直線性測定結果で、一見良い直線性を示しているように見える。実際、上述した線形ずれのみがあると仮定して計算すると、二つの光電子倍增管の増幅比は 0.8% の精度で合っている。これを、露光時間で規格化したものを、図 A.2 右下に示した。一定値が理想だが、低感度、高感度ともに傾きを持っており、非線形ずれの存在を示唆している。特に、高感度光電子倍增管で顕著である。本研究では、このずれが顕著

な高感度光電子倍增管の非線形ずれを正確に補正することにした。

測定

測定は、なだらかなプロファイルを得るために、Zr フィルムの蛍光測定を用い、BL1A で行った。Zr の K -edge は 17.997KeV で、入射 X 線のエネルギーは 18KeV とした。反射のセッティングで、アテネータの異なる 3 枚の静止写真を測定し、フェーディングの影響を極力抑えるために露光時間はすべて 15 分で統一した。図 A.3 は、測定されたデータの 1pixel ごとの 1 次元プロファイルである。001 が大強度、002 が中強度、003 が小強度である。挿入図は測定された IP 写真で矢印がプロファイルの方向を示している。図のカウントは 002(中強度) を基準にとってあり、001(大強度)、003(小強度) のスケールはそれぞれ 1.85, 0.175 (実は後に求めた値であるが) として表示している。16383 カウントが高-低感度光電子倍增管切り替え点で、その部分で強度の不自然なステップが見える (002)。また、002,003 のプロファイルでよく分かるが、スケールを大体あわせているにもかかわらず、プロファイルの傾きが両者で異なる。これは、光電子倍增管の非線形なずれを反映している。

補正

今回、高感度光電子倍增管の出力データのみ補正を行った。まず最初に、ずれの非線形成分のみを補正する。図 A.2 上側の図での、十字から三角への補正を行うことに対応する。IP の座標を x として、002, 003 の真のプロファイル関数をそれぞれ $f(x)$, $g(x)$ とする。非線形成分は 2 次関数であると仮定して、その補正関数 c_n を $c_n = af(x) + 1$ で定義すると、002 及び 003 での i 番目ピクセルの観測値 y_{i2} , y_{i3} はそれぞれ

$$y_{i2} = c_n f(x) = \{af(x) + 1\}f(x), \quad (\text{A.1})$$

$$y_{i3} = c_n g(x) = \{ag(x) + 1\}g(x), \quad (\text{A.2})$$

となる。ここで、003 の 002 に対する真のスケールファクターを s とすると、 $g(x) = sf(x)$ であるから、

$$y_{i3} = g(x)c_n = \{asf(x) + 1\}sf(x). \quad (\text{A.3})$$

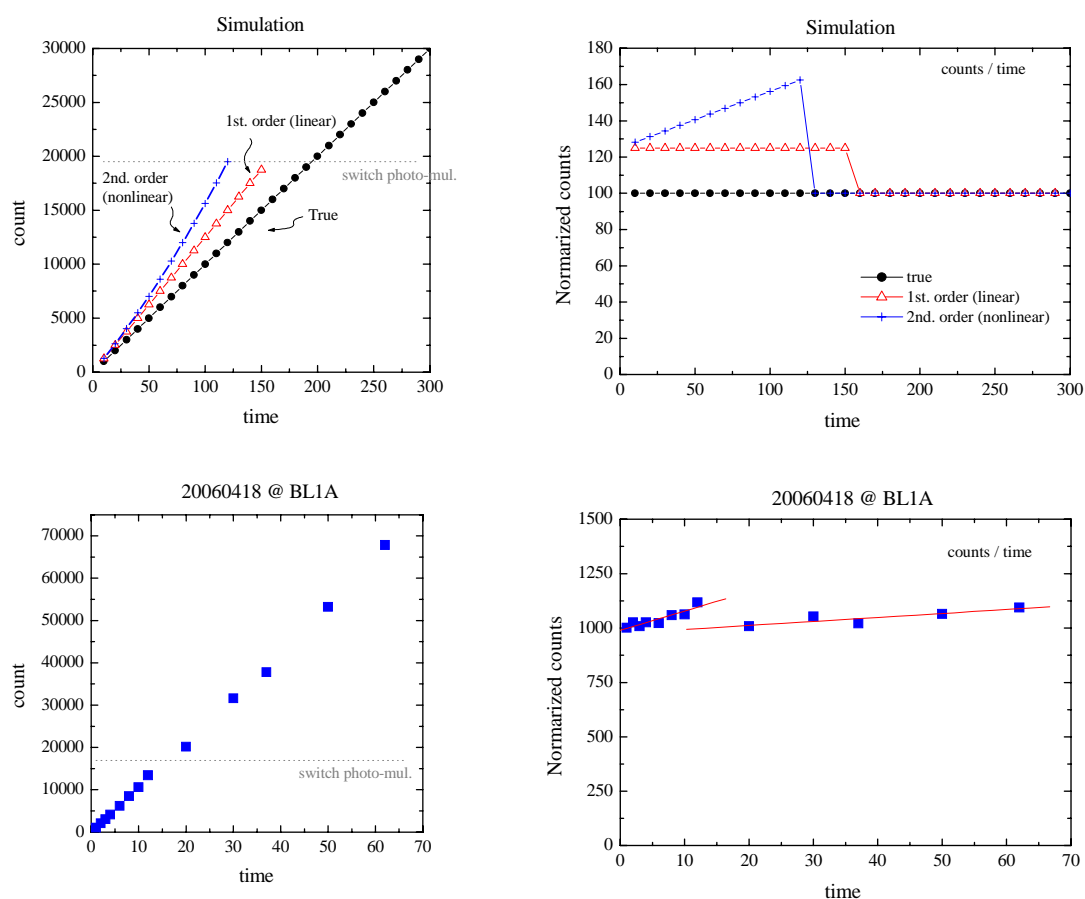


図 A.2: (左上) 露光時間に対する出力強度のシミュレーション。黒丸、三角、矢印はそれぞれ、理想直線、線形のずれ、非線形のずれを表す。(右上) 左の図を時間で規格化した図。(左下) 露光時間に対するダイレクトビームの観測強度。(右下) 露光時間で規格化したダイレクトビームの観測強度。15 秒測定以下、すなわち低強度側は非線形のずれを示している。

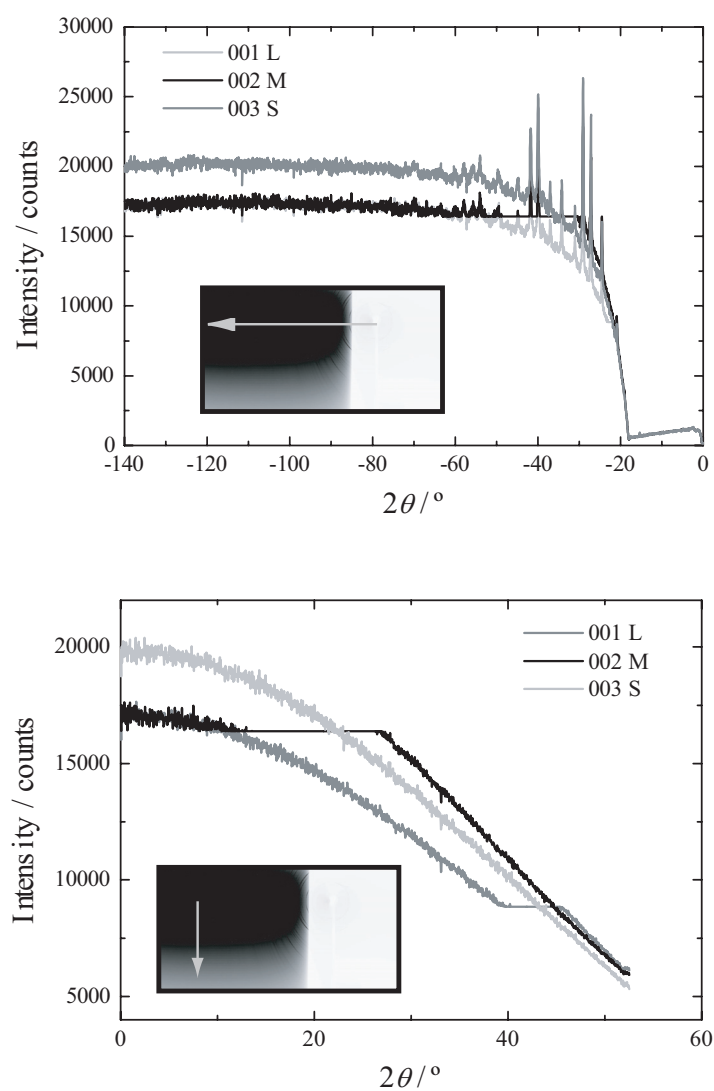


図 A.3: Zr フィルムの測定結果。 2θ に対する出力強度。L, M, S はそれぞれ大強度、中強度、小強度を表し、適当なスケールをかけてプロットしている。理想的な場合は、すべてのプロットは重なるはずであるが、不自然なステップとプロファイルの傾きの相違が見られる。

スケールファクター s にはアテネーションファクターと、入射強度の減衰ファクターが含まれている。ここで、強度比 y_{i2}/y_{i3} をとると

$$\frac{y_{i2}}{y_{i3}} = \frac{af(x) + 1}{as^2f(x) + s} \quad (\text{A.4})$$

という関数になる。ここで、 $f(x)$ は a, y_{i2} の関数であるので未知パラメータは a, s のみである。

今、高感度側の非線形補正だけを考えているから、光電子倍增管切り替え閾値の 16383 カウント以上のデータは省いてそれ以下のデータを用いる。最小二乗法で a, s を求めるのだが、初期値に強く依存するのでまず直線フィットでスケールファクター s を求めた。次に、 a のみを変数としてその値を最小二乗法で求めた。その結果、

$$a = 8.4585 \times 10^{-6} \quad (\text{A.5})$$

$$s = 0.1750 \quad (\text{A.6})$$

を得た。図 A.4 は、横軸を y_{i2} にとって、縦軸を y_{i2}/y_{i3} でとったプロットである。太い直線は、決まったパラメータから算出した計算値である。以上のように非線形補正パラメータ a とスケールファクター s が決まった。

得られた補正関数 c_n を IP の生データに施した後の 1 次元プロファイルが図 A.5 である。高感度光電子倍增管同士はよく一致していることが分かる。再び y_2/y_3 を求めた結果が、図 A.6 であり、高感度光電子倍增管同士のスケールファクターはほぼ一定である。ここまでの補正で、図 A.2 でいうところの非線形成分を取り除くことが出来た。

次に、線形成分の補正 (図 A.2 での三角から黒丸への補正に対応) を行う。これは、定数 (=線形成分の傾き) の補正になる。図 A.6 に記した数値は、高感度光電子倍增管内でのスケールファクター (左) 及び、高感度光電子倍增管と低感度光電子倍增管のスケールファクター (右) である。今、大強度側を基準にとると、低強度側の線形係数が過大評価されていることになる。したがって、補正すべき係数を c_l とすると、 $c_l = 5.715/5.071 = 1.127$ となる。

c_l で IP データを補正した後の 1 次元プロファイルを図 A.7 に示す。それぞれ強度レンジの違う 3 つの測定データが、光電子倍增管切り替え部を除きスケールをあわせるだけで、全強度領域で合致した。ただし、一番強いカウントは 001 の 30000 カウント程である。光電子倍增管切り替え部付近の 14000 カウントから 16400 カ

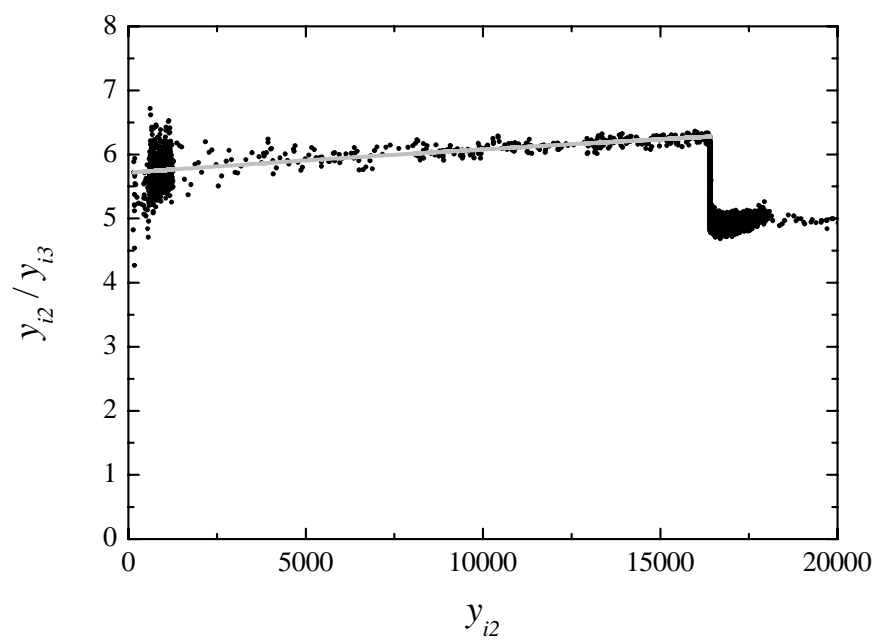


図 A.4: y_{i2} に対する、 y_{i2}/y_{i3} の値。太い直線は最小二乗法で決定されたパラメータによる計算値である。

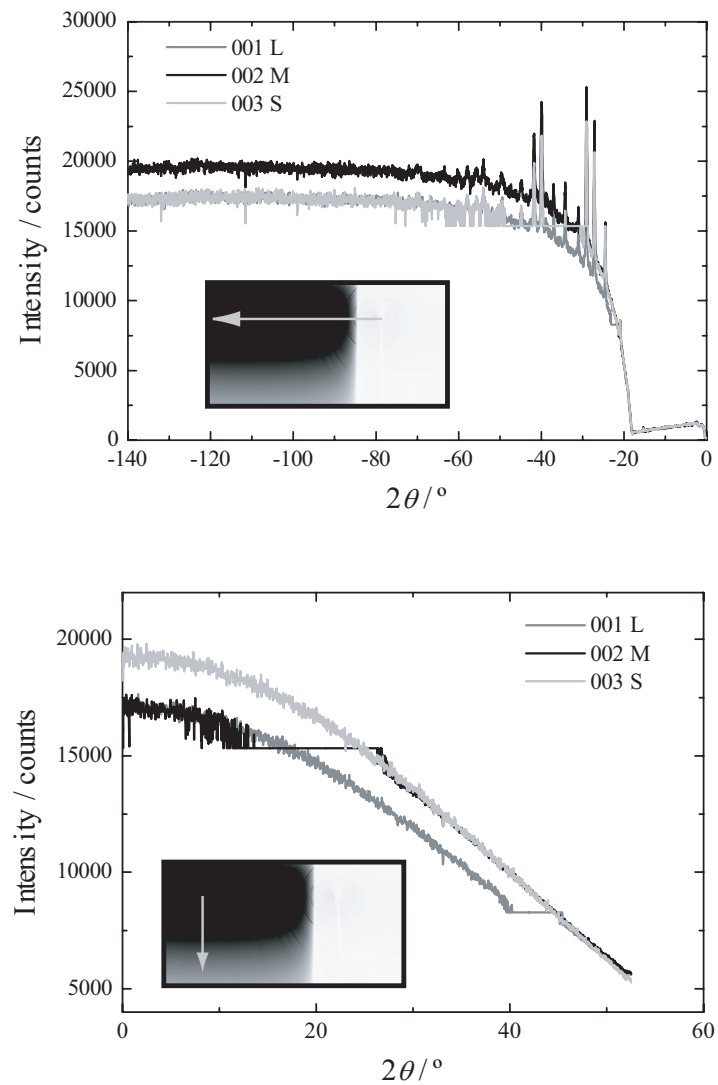


図 A.5: 光電子倍増管非線形項を補正した後のデータ。高感度側は一致している。しかし、高感度と低感度は不一致。非線形なずれの成分は補正できている。

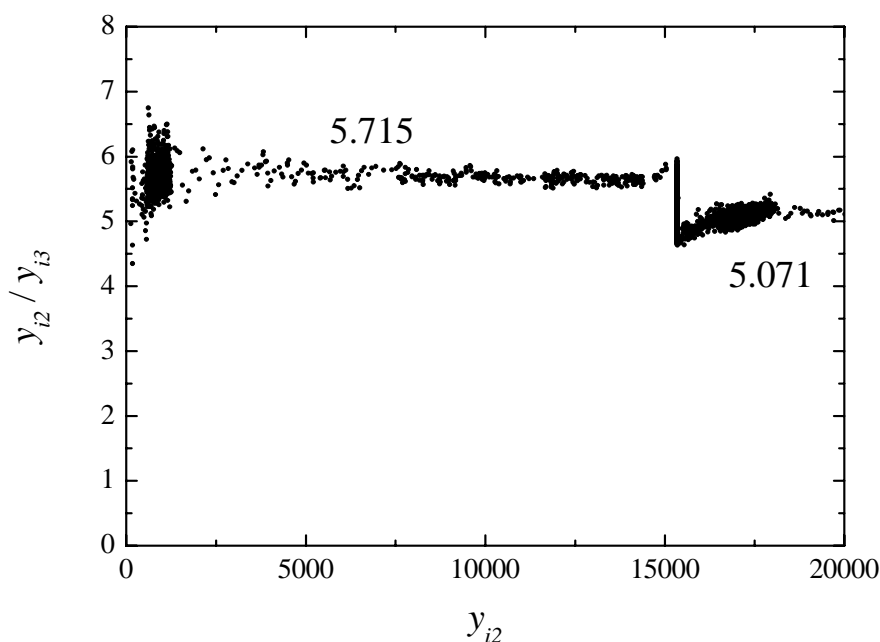


図 A.6: 光電子倍増管非線形項を補正した後の y_2/y_3

ウントほどは、データが欠落するため、1枚の写真からは真の X 線強度を求めることが出来ない。

今回得られた補正関数から、測定値の、真の強度からのずれの様子は結局、図 A.8 のようになる。横軸が真の強度で、縦軸が観測量である。青いプロットが観測量で、黒い直線は理想値をあらわしている。低感度光電子倍増管と、高感度光電子倍増管では、切り替え付近で 2 割程の強度ずれがあることになる。

まとめ

今回、IP 画像データに対する補正関数の導出を行った。計算に使用していない 001 に対しても、整合性の取れた結果となっているために、正しい補正が出来たといえる。

ユニットセル中、数百電子の中の 1 電子を議論しようという時、 F_o は 1% 以下の精度で求まっている必要があるので、このような系統誤差の評価は重要であると考ええる。

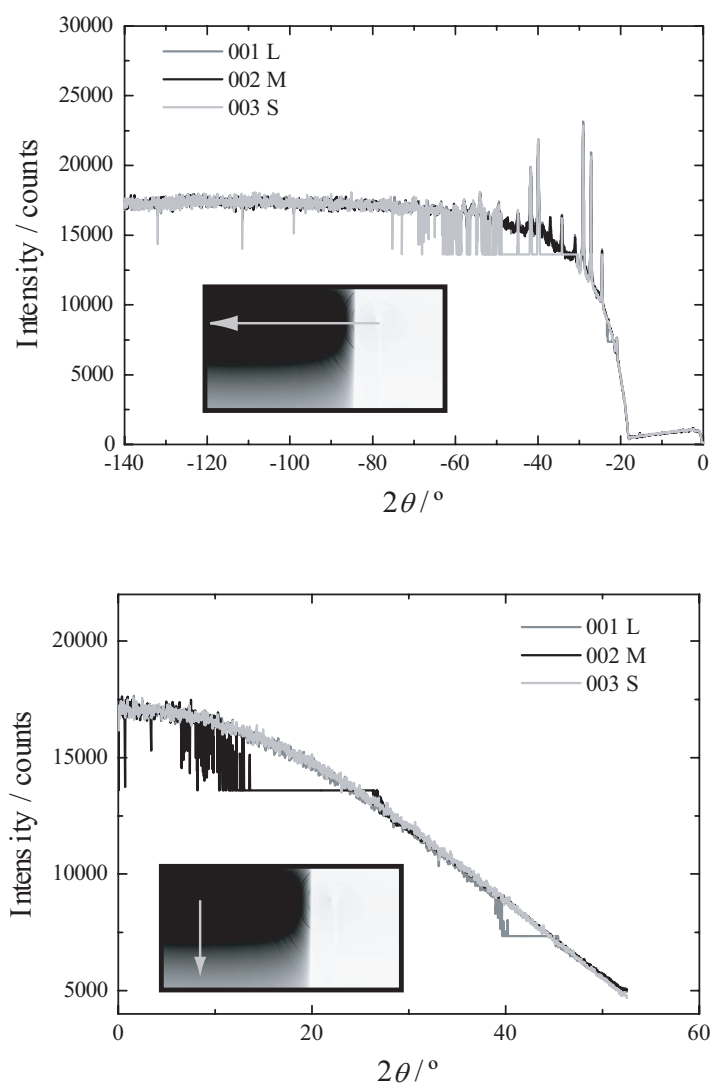


図 A.7: 高感度光電子倍增管に補正を施した後の1次元プロファイル。光電子倍增管切り替え部以外では、すべて整合性が取れている。

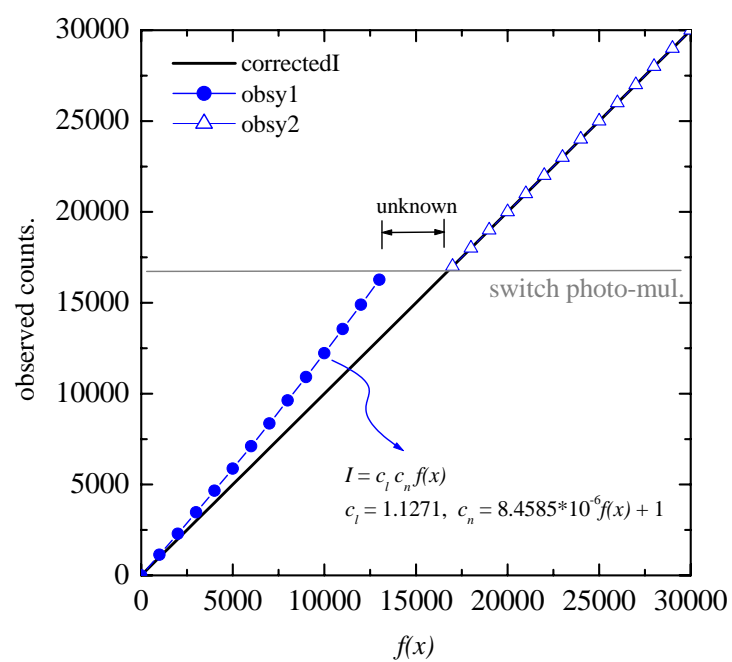


図 A.8: 今回得られた補正関数から求めた、真の強度に対する観測値のシミュレーション。青いプロットが観測値で、黒い直線が理想直線。

付 録 B 放射光の揺らぎの影響

目的

IP を用いた構造解析を行う際、入射 X 線の強度は一定であることが理想である。しかしながら、電子バンチの周回運動による制動輻射を利用する放射光では、 $f s$ 入射 X 線強度を常に一定に保つことは難しい。実際、PF の放射光では X 線の強度は時間とともに単調減衰し、2006 年 6 月現在、8 時間で $3/4$ 程に減衰する。この長時間スケールの変動の影響は、IP 一枚あたりの測定時間中で入射強度は一定であるとみなせるため、各 IP 測定データにしかるべき係数を施すことで補正される。

また、本研究で使用したビームラインでは、数 10m に及ぶ光学コンポーネントの最下流で、入射 X 線を 1mm 以下のサイズに切り出して使用するため、上流での僅かな変動 (たとえば、電子バンチ軌道のずれ、光学系の機械的安定性) が、切り出された X 線の強度に短時間スケールの変動を与える可能性がある。振動写真撮影時、逆格子点がエヴァルト球を横切るのは一瞬であるから、短時間スケールの変動は 1 枚の写真で各反射強度の整合性が取れないという問題を起こし得る。このような問題を軽減させるためには、振動回数を多くして 1 枚の写真中で数回エヴァルト球を通過させると良いはずであるので、振動回数によるデータ精度の変化を見積もるために以下の測定を行った。

実験

試料は、 $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$ を用いた。振動回数は、1, 3, 5, 10, 15 回とした。装置の都合上、振動回数のみを制御パラメータとすることが難しく、1 回振動/1 分であるから、実際には、1, 3, 5, 10, 15 分の測定を行った。ただし、それでは各 frame の強度レベルが著しく変わってしまうため、しかるべき厚みの Al 減衰版を用いて全測定で同程度の反射強度になるよう調整した。最大強度ピクセルの値は、全 (10 枚) 測定中一番小さいものは 604704, 一番大きいものは 640320 でほぼ同程度である。

各振動回数において、測定は同条件で 2 回行い、2 枚の写真でスケール処理を行った。積分強度取り込みまでは、Rapid を使用した。ただし、LP 補正はしないで、単純な積分強度を使用した。2 枚の同一条件写真に対するスケール因子 s は、

$$\delta m_i = \frac{I(1)_i - sI(2)_i}{\{\sigma(1)_i^2 + s^2\sigma(2)_i^2\}^{1/2}}$$

として、 $\Sigma_i \delta m_i^2$ が最小になるように決めた。ここで、 $I(1)_i$ は、 i 番目のミラー指数の積分強度で、 $\sigma(1)_i$ はその標準偏差である。

定量性の判定は、

$$R = \frac{\Sigma_i |I(1)_i - sI(2)_i|}{\Sigma_i |I(1)_i|}$$

と定義した R 因子の小ささによって見積もった。

結果

各測定条件に対して、スケール因子を計算した後に、先に定義した R 因子を計算した。結果は、図 B.1 に示した。1 回、3 回振動は他の回数に比べて R 因子の値が大きい、5 回以上はそれほど変化が無いように見える。

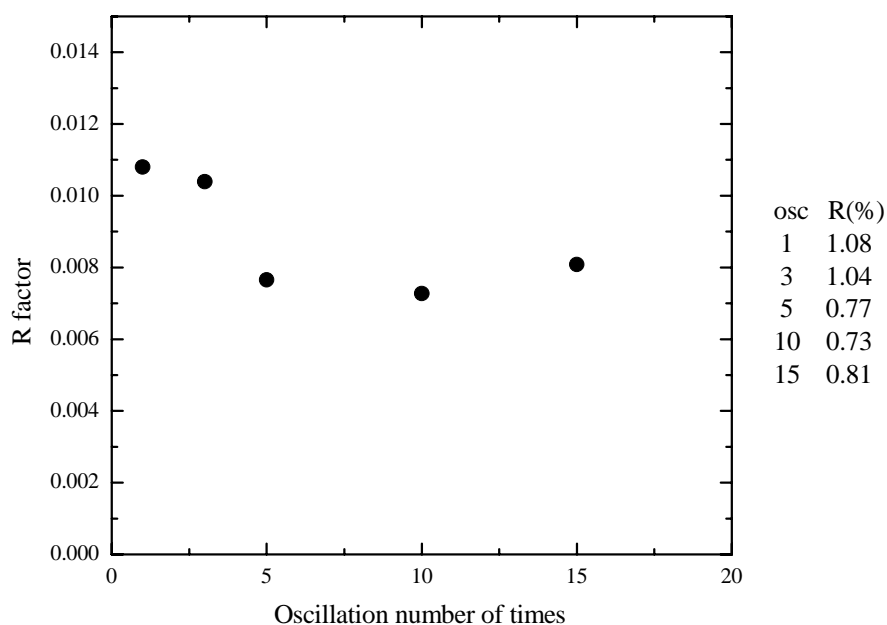


図 B.1: 各振動回数に対する R 因子。5 回振動以上はそれほど変化がない。

結論

常に上記実験時と同じ状況であるとは限らないが、今回の実験では、5 回以上の振動回数が好ましいという結論に至った。上記の方法で、振動写真測定時の振動回数条件を見積もることができる。

付 録 C 統計手法による反転対称性の判別

(DI-DCNQI)₂Ag の低温相における反転対称性の保存の確認に、超格子反射のみを用いた統計的手法による確認を行った。ここでは、この手法に関して簡単に述べる。この方法は、最初 Wilson によって提案された。

まず、この方法では、反転対称性のない結晶構造では、ユニットセル中の原子の座標は、全くランダムであると仮定する。これに対して、反転対称性のある結晶構造では、原子座標 (x, y, z) に対して $(-x, -y, -z)$ が必ず存在する。この違いが、回折強度の分布に影響を与えることを利用している。詳しい導出は原著 [65] に譲るが、このような仮定を行った場合、回折強度の平均値 \bar{I} は、反転対称性の有無にかかわらず、

$$\bar{I} = \sum_n f_n^2 T_n^2, \quad (\text{C.1})$$

となる。ここで、 f_n, T_n はユニットセル中 n 番目の原子の原子散乱因子と温度因子である。次に、各回折強度 I に対して、

$$Z = I/\bar{I}, \quad (\text{C.2})$$

を定義する。この Z は、平均的な強度からの逸脱具合をあらわすパラメータとなる。この Z の確率密度分布関数は、統計学的な計算により、反転対称性のある場合とない場合で異なり、それぞれ、

$$\begin{aligned} {}_1P(Z) &= \exp(-Z), \\ {}_{\bar{1}}P(Z) &= (2\pi Z)^{-1/2} \exp(-Z/2), \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

となる。反転対称性がない場合、構造因子は複素平面上で構成原子の原子散乱因子がランダムに足しあわされるため、大きな値から小さな値まで平均的に存在することになる。一方で、反転対称性がある場合には、構造因子は複素平面の実軸

上での原子散乱因子の足し算引き算で決まるため、その値は大きいもの、もしくは小さいものの確率が大きくなり、中間的な値は比較的少なくなる。このことが上式に表されている。

反転対称を持った基本構造が反転対称性を消失するような長周期構造に変形した場合、回折実験では超格子反射が出現するが、一般的に反転対称性を有する構造からのずれは僅かである。このため、主反射まで含めて上述した統計手法を使うと、たとえ長周期構造が反転対称性を消失していても、 Z の確率密度分布関数は ${}_1P(Z)$ に非常に近いことが期待される。そこで、超格子反射のみを使用して、長周期構造における反転対称性の有無が判別可能かを検証した。変位型の超格子反射は、一般的にその強度は原子変位 δx そのものが大きく寄与するため、元の構造のバイアスは小さいと考えられる。このような超格子に対する式の一般化は簡単ではないので、以下にシミュレーションを行った。構造モデルは、反転対称性が存在する原子 200 個で構成される基本構造を元に、 c 軸 2 倍の長周期構造をとるような格子変形を与えた。原子の座標、格子変位の量は乱数で与え、格子変位に反転対称性を保存するもの (モデル 1) と保存しないもの (モデル 2) の 2 つのモデルを用意した。格子定数は、 $a = 20\text{\AA}$, $b = 20\text{\AA}$, $c = 8\text{\AA}$ の正方格子とした。この構造を元に、ミラー指数 $-20 < h, k < 20$, $-10 < l < 10$ の領域で 16810 個の超格子反射の構造因子を計算した。ただし、温度因子は無視している。

図 C.1 は、各々の構造モデルの超格子反射に対する Z の確率密度分布である。図 C.1 上側の図は反転対称性を有するモデル 1 の結果で、図 C.1 下側の図は反転対称性を消失したモデル 2 の結果である。いずれも期待される理論曲線によく合致している。このように、基本構造に反転対称性が存在していたとしても、理想の場合には長周期構造での反転対称性の有無を、超格子反射のみを使用することにより判別することができる。

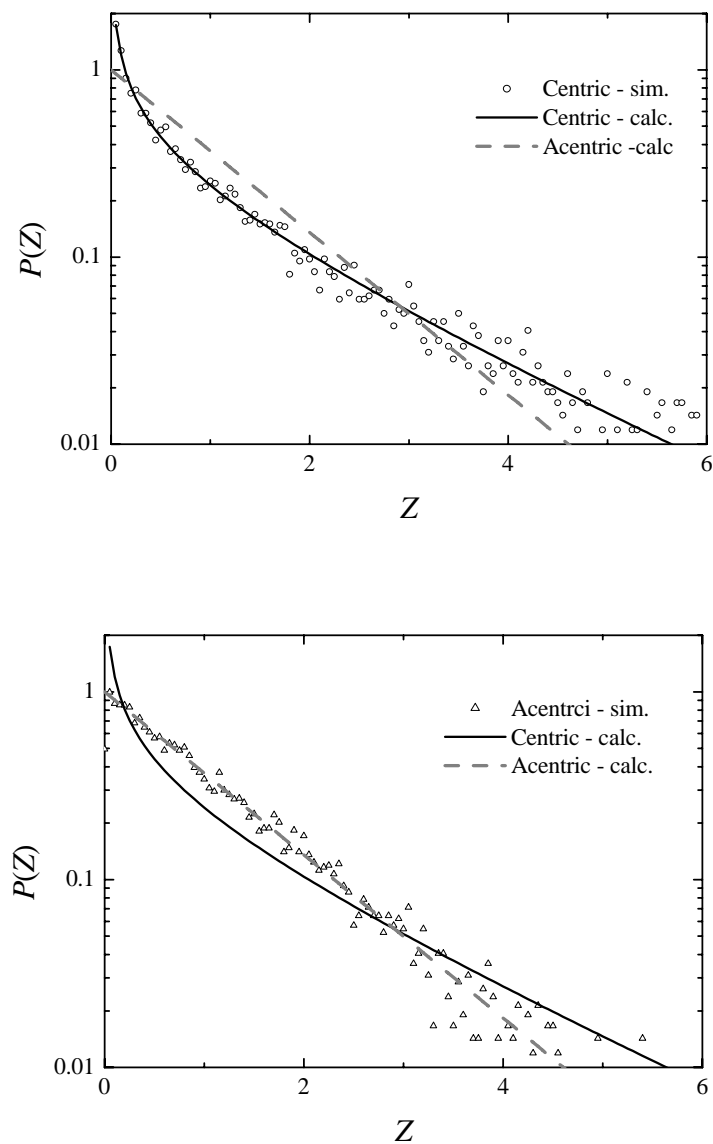


図 C.1: 長周期構造において反転対称性を保存するモデル1(上) と、反転対称性を消失するモデル2(下) に対する、 Z の確率密度分布シミュレーション。実線と破線はそれぞれ反転対称性を有する構造の理論曲線と、反転対称性を持たない構造の理論曲線である。プロットには超格子反射のみを用いている。どちらのモデルも期待される理論曲線に合致している。