

新博士紹介

1. 氏名 垣内 徹
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 2007年3月
5. 題目 放射光 X 線回折による低次元分子性伝導体の電荷秩序の研究
6. 使用施設 PF BL-1A, BL-1B, BL-4C
7. 要旨

[序]

分子性伝導体 $(R_1R_2\text{-DCNQI})_2\text{Ag}$ は、擬一次元系に分類される物質群のひとつであり、サイト間クーロン相互作用と、分子二量化の強さによって基底状態が変化する物質のモデルケースとして注目されてきた。Ag は一価の閉殻イオンであり、平均-0.5価の DCNQI 分子が c 軸方向に積層して、 $1/4$ -filled の π 電子系一次元鎖を形成する。分子置換基 R_1, R_2 が CH_3 (メチル基) の場合には、基底状態は Dimer Mott Spin-Peierls というべき分子が積層方向に四量体化した非磁性絶縁体となる¹⁾。一方、置換基が I (ヨウ素) の場合の $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ は、サイト間クーロン斥力によって二量化せずに電荷秩序状態をとり、基底状態は反強磁性絶縁体となる事が、NMR²⁾や理論計算³⁾によって提案された。電荷秩序構造は、隣り合うサイト間で電荷が rich-poor-rich-poor と配列するタイプで、これは、1次元鎖上の Wigner 結晶として注目を集めた。しかしながら、赤外吸収、ラマンスペクトルの測定結果⁴⁾では、分子の二量化や、異なる電荷秩序構造の提案がなされており、系の電子状態は未だ明らかではなかった。本研究では、放射光 X 線構造解析により、 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の電荷秩序構造を明らかにし、この系の転移が単純な擬一次元伝導体の電荷密度波では記述できず、分子二量化を伴う電荷密度波 (BOW: Bond Order Wave) と、二量化を伴わない電荷秩序 (CO: Charge Ordering) が混在した特異な電荷不均衡化状態にあることを明らかにした。

[放射光 X 線回折実験]

X 線回折実験は、高エネルギー加速器機構放射光施設 (KEK-PF) BL-1A で行った。イメージングプレートを検出器に有する円筒型カメラを使用し、振動写真法により構造解析のための回折データを得た。Fig. 1 に、50 K における $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の振動写真を示す。過去の報告⁵⁾と同様に、室温で観測された 1 次元鎖方向 2 倍周期に対応する弱い散漫散乱は、NMR でスペクトル分離が見られた 200 K 以下の温度領域で顕著に凝縮し、50 K では十分な三次元秩序有する超格子反射となった。この超格子反射を含めて 2 次元画像処理により回折強度を算出した。過去のラマン散乱の報告や、我々の X 線回折データの統計

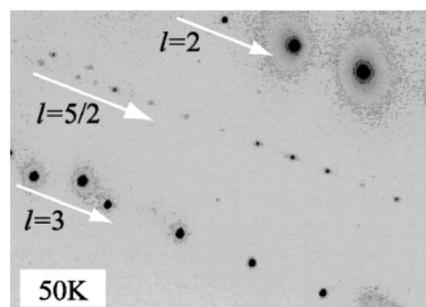


Fig. 1 Oscillation photograph at 50 K. The super lattice spots characterized by the wave vector $(0\ 0\ 1/2)$ were observed.

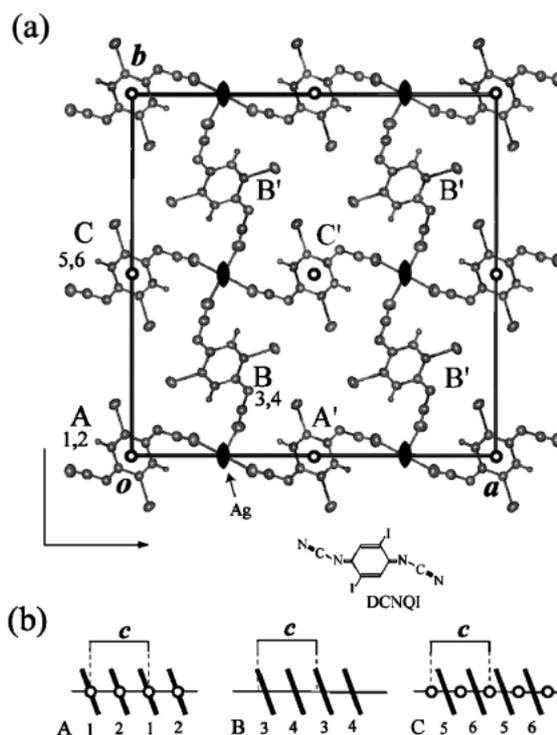


Fig. 2 (a) The structure of $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ with space group $P2/a$ projected to the c plane. DCNQI molecules labeled 1-6 compose column A-C. Inversion centers, twofold rotation axes, and the a -glide plane are shown by bold open circles, solid symbols, and kinked arrows, respectively. (b) Schematic side view of DCNQI columns A, B, and C. Thick lines depict DCNQI molecules.

分布は反転対称性の保存を示唆しており、消滅則などの情報もあわせて、低温相での空間群は $P2/a$ (c -axis unique) と決定した。超格子反射を含めた構造精密化は、信頼度因子 $R=0.058$ と良い収束を示した。

[結果及び考察]

Fig. 2 に示したように、 $P2/a$ の空間群における、結晶学的に独立な DCNQI 一次元鎖は 3 本で、反転中心が分子上に位置するカラム (A)、鎖状に反転中心のないカラム

(B), 積層2分子間に反転中心が存在するカラム(C)が存在する。構造精密化の結果を元に、低温相における分子の変位を見積もったところカラムAは分子変位を起こさないのに対し、カラムB,Cには、分子の二量体化が観測された。通常、格子変形は、電子系にポテンシャルの変調として働くため、電荷密度の変調が誘起される。このため、カラムB,Cでは、分子二量体化を伴うBOWが形成されている。また、低温相ではAgの大きな変位も観測された。Agは正の電荷を持つ一価の閉殻イオンであるために、その変異は周りのDCNQI分子の価数環境に依るものだと考えられる。すなわち、Agの動いた方向に電荷 rich なDCNQI分子がいるはずである。このことを元にDCNQI分子の価数を見積もると、カラムA,Bでは、鎖内分子が rich, poor と並ぶタイプのCOが生じていることが分かった。以上のように構造解析結果からこの物質中では、二量体化を伴うBOWと二量体化を伴わないCOが混在していることが分かった。

このような共存状態は、分子と位相関係が異なる1つの電荷密度波(CDW: Charge Density Wave)として記述する事が出来る。その様子を模式的にFig. 3(a)に示した。カラムAでは、ちょうど分子上にCDWの腹が来るために、分子変位は起こさず電荷 rich な分子と poor な分子が交互配列する。カラムCではCDWの節が分子上に来るために分子は電荷不均衡を起こさず二量体を形成する。カラムBでは、CDWの腹からずれたところに分子が存在するために、分子は電荷不均衡化を起こしつつ弱い二量体化を形成する。図に示したように、この様子は、CDWが隣り合う次元鎖で位相が π ずれた配列として考える事が出来る。Fig. 3(b)はCDWの電荷 rich な部分のみを取り出し3次元的に記述した図である。太線で示したように、電子は局所的に体心構造を形成している。これは、電子がクーロンエネルギーを最も得るように配列した、Wigner結晶として考える事ができる⁶⁾。このような複数の電子状態の共同現象が生じる舞台裏には、らせん対称性による構造的な鎖間のfrustrationの存在がある。我々はこの新しい概念を、イジングスピン系の正三角形、カゴメ格子、パイロクロア格子に続く、spiral frustrationと呼んでいる。

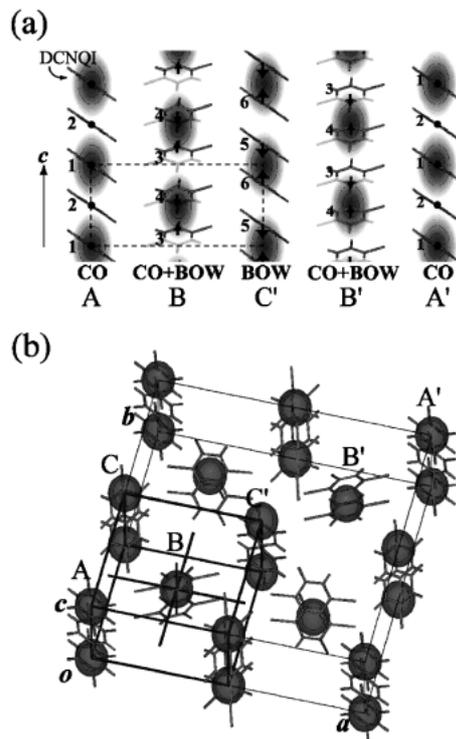


Fig. 3 Schematic view of the molecules and charge density waves. (a) Relationship between molecules and charge density waves on each column. Gray ellipses depict electron-rich areas. The arrows show the directions of molecular displacements. (b) Three-dimensional view of the Wigner crystal-type charge arrangement and the molecules. Charge-rich areas are shown by gray ellipses, forming a body-centered tetragonal lattice drawn by the bold lines.

参考文献

- 1) R. Moret, P. Erk, S. Hunig and J.U. Von Schutz: J. Phys. (France) **49**, 1925 (1988).
- 2) K. Hiraki and K. Kanoda: Phys. Rev. Lett. **80**, 4737 (1998).
- 3) H. Seo and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1249 (1997).
- 4) K. Yamamoto, T. Yamamoto, K. Yakushi, C. Pecile and M. Meneghetti: Phys. Rev. B **71**, 045118 (2005).
- 5) Y. Nogami, K. Oshima, K. Hiraki and K. Kanoda: J. Phys IV **9**, 357 (1999).
- 6) T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Itou and K. Kanoda: Phys. Rev. Lett. **98**, 066402 (2007).