

1. 放射光 X 線回折で見た擬一次元分子性伝導体のウィグナー結晶化

分子性導体 $(DI-DCNQI)_2Ag$ は擬一次元系と呼ばれる物質群のひとつであり、基底状態の反強磁性絶縁相では、サイト間 Coulomb 斥力によって等間隔に電荷の多いサイトと少ないサイトが配列するウィグナー結晶型の電荷秩序状態となる事が NMR や理論計算によって提案された¹。空間配列は赤外吸収やラマン分光²などから賛否両論出ていたが、何らかの電荷秩序状態が実現していることでは一致した見解であり、電荷配列決定に興味が集約された。我々は、低次元伝導体における電子状態が放射光を用いてどこまで明らかにすることが可能かを探るべく、この系の電荷秩序状態の解析に取り組んだ。

NMR でスペクトル変化が報告されている 200K 以下の温度で測定した放射光 X 線振動写真には、3次元秩序化した超格子反射が観測された。50K において、このような超格子反射を含めた構造解析を行った。解析の結果、結晶中において、分子の変位を伴わない電荷秩序を形成した1次元鎖(Charge Order: CO)と、分子が2量体を形成した1次元鎖(Bond Order Wave: BOW)、またその中間状態にある1次元鎖の共存状態が明らかになった。ひとつの基底状態でこのような共存状態が実現している例はこれまでに報告例が無い。この共存状態は、隣接 1 次元鎖間で位相が π 異なる CDW の配列として考えられることが分かった。これは、鎖間 Coulomb 相互作用を得るよう電子が最も離れて配置した Wigner 結晶型の電荷秩序構造と考える事ができ、従来は見られなかった電荷秩序構造を明らかにした³。

2. ガス内包フラーレンの放射光による構造研究

ナノマテリアル素材として新しい物性や機能を探るべくこれまでに種々の内包フラーレンが作成、研究されてきた。京都大学化学研究所小松研究室のグループは C_{60} を原料として化学的手法で $H_2@C_{60}$ を合成することに世界に先駆けて成功し⁴、大量合成によるケージ状配位空間中のガス分子に関する様々な物性測定の道を開いた。

水素分子のように軽い元素の場合であっても、放射光粉末回折によって水素分子の状態を観測することは可能であろうか？最近の放射光の粉末回折実験による電荷密度分布の解析の精度に対して、どの程度の信頼性があるのかが議論になっている。今回のようなケーススタディは、放射光粉末解析の精度についての知見を得る上からも興味深い。Fig.1 は 100K における $H_2@C_{60}$ と空の C_{60} の 2 0 0 ピーク近傍のプロファイルである。 C_{60} で観測されているピークが、 $H_2@C_{60}$ では消失している。これは、 C_{60} ケージと水素分子の散乱因子が打ち消しあうことで説明することができ、ケージ中央付近に水素分子が存在していることを示している。この結果を受けてマキシマムエントロピー法で解析したのが Fig.2 である。全く同じ条件で測定・解析した空の C_{60} も示した。未だ解析の精度は完全ではないが、水素分子がケージ中央に浮いていることがはっきり観測され、フーリエ合成に見られるような偽の解ではないことがわかる。今後、単結晶試料を用いて精密な測定を行っていく予定である。

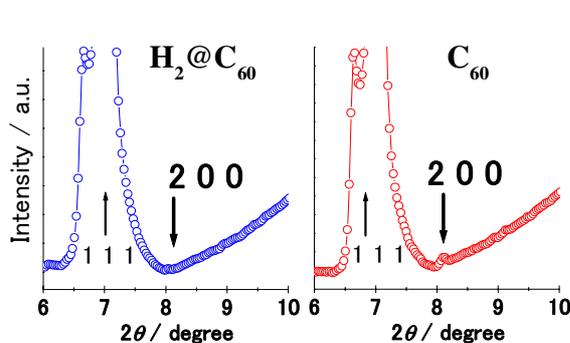


Fig.1. (200)近傍の粉末回折プロファイル。

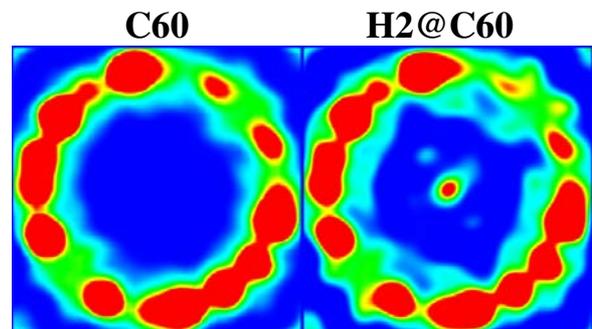


Fig.2. MEM による電子密度分布解析結果。

¹ K. Hiraki and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **80**, 4737(1998), H. Seo and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1249(1997).

² M. Meneghetti, et al., Solid State Commn. **168**, 632(2002), K. Yamamoto, et al., Phys. Rev. B **71**, 045118(200).

³ T. Kakiuchi, et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 066402(2007).

⁴ K. Komatsu, et al., Science, **307**, 238 (2005)