

放射光 X 線を用いた単結晶 MEM 解析による分子性物質系の分子軌道の直接観測

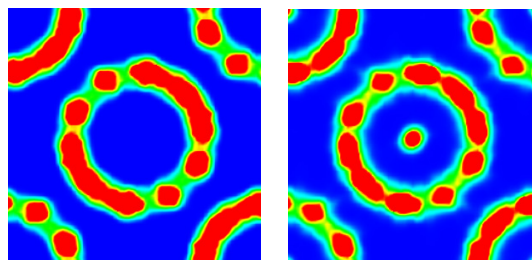
研究代表者 澤 博

● ディラックコーン型分散曲線をもつ分子性伝導体の電荷秩序転移の研究

α -(BEDT-TTF)₂I₃は擬二次元系に分類される典型的な分子性伝導体である。電気伝導が金属状態である室温構造を元にしたバンド計算から、最近注目を集めているグラフェンなどにみられる特異な分散関係が存在していると報告されている。ただし、この分散曲線の特異点はフェルミエネルギーよりも深い位置にあり、興味深い伝導現象は圧力下でしか実現しない。常圧の電気伝導度は135Kで顕著な金属-絶縁体転移を示し磁氣的にも不活性となる。この転移は一次元伝導体にもみられるパイエルス不安定性に起因するものではなく、電子相関に起因する電荷秩序状態を形成すると考えられ、核磁気共鳴やラマン散乱などの実験によって予測された。更に三次元的な電荷秩序パターンは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により提案されていた。我々は放射光X線回折実験により、転移による対称心の消失を正確に捉え、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。この構造解析の結果から、絶縁相では理論的な予想通りの電荷秩序パターンであり、非磁性な電子状態は $2k_F$ のバンドギャップの形成で説明できることが明らかとなった。

T. Kakiuchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76** (2007) 113702.● 水素ガス内包 C₆₀ 単結晶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。京大化研 小松研究室のグループは C₆₀ を原料として化学的な手法で H₂@C₆₀ を合成することに世界に先駆けて成功し、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。そのような中で、我々はガス分子を内包した C₆₀ の構造物性の研究を行ってきた。水素分子 H₂ を内包した開口 C₆₀ の単結晶を用いて、ガス分子の内包状態を精密に解析し[1]、その結果内包された水素分子はどこにも吸着することなくケージの中央に浮かんでいることが電荷密度解析から明らかになった。一方、完全体である H₂@C₆₀ は、粉末試料を用いた放射光 X 線回折実験で内包状態、C₆₀ 分子の方位秩序-無秩序転移の様子、低温での熱膨張係数への内包分子の影響などを系統的に調べた[2]。しかし、粉末回折では十分な構造情報を抽出することが困難であり、例えば MEM 解析による H₂@C₆₀ の電子密度図には水素分子以外の電荷の残差が現れ、電子数の評価も難しい。一方で C₆₀ 単結晶の構造解析は、低温での回転の自由度の残存、双晶の形成という困難があり、過去に精密解析の報告がない。我々は、C₆₀ の単結晶試料を用いた精密な構造解析および電子密度解析の手法の説明と結果を報告した[3]。今回、H₂ 内包量をほぼ 100%に生成した H₂@C₆₀ の単結晶作製に成功し、精密構造解析および電子密度解析を行ったので、この結果について報告する。

C₆₀、H₂@C₆₀ の 0-1e/Å³ の電子密度断面図[1]. H. Sawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1981 (2005)

[2]. 垣内 徹他、日本物理学会年会 2007 年春 27aWA6、

[3]. 土岐 睦他、日本物理学会年会 2007 年秋 23pRC4