

分子性伝導体における電子の結晶化 ～幾何学フラストレーションと Wigner 結晶～

澤 博

名古屋大学 工学研究科 応用物理

Electron Crystallization in Molecular Conductor ～ Spiral Frustration and Wigner Crystal ～

Hirosi SAWA

Department of Applied Physics, Nagoya University

1. はじめに

様々な相互作用は、新しい物性、現象などを解き明かす鍵である。物質の基底状態を決定することは、相互作用が本来どこにその安定点を持つようとしているのかという、最も基本的な答えを探すことに等しい。ここでは、物質の構造を決定する基本的な手法である X 線回折を用いて分子性結晶の電荷秩序について述べる。よく言われることであるが、合金や酸化物のように構成元素が少なく結晶構造も単純ないわゆる「無機物」と呼ばれる物質群は、電子状態から見ると複雑である。これは、物性を記述する様々な自由度が対称性の高さゆえに縮退しているためであると考えられる。一方、結晶の繰り返し単位であるユニットセル内に数多くの原子が含まれることになる分子性結晶は、実はむしろ電子状態が単純でモデル化しやすい。このため、実験と理論とを対応させやすい教科書的な存在とも位置付けられる。分子性物質の電子状態が単純であるのは、いわゆる強結合近似で電子状態を記述可能であることに由来している。孤立分子では、原子軌道を積み上げて記述される分子軌道のなかで電子が 2 個存在する最高被占有分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) と、そのすぐ上の最低非占有分子軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) とがある。これらを総称してフロンティア軌道と呼ぶが、分子性結晶では分子が集合することによって分子軌道が重なり合い、強束縛的なエネルギーバンドを形成し、ここに電子が入っている。この HOMO, LUMO が強固に状態を保持していることで分子の性格を残したまま電子状態を記述することが可能であること、更に異方的な分子軌道を格子点におくことによって電子状態を記述するだけでよい近似になっていることが分子性結晶の物理をわかりやすくしている。このような観点から分子軌道にいる電子が秩序化する電子の結晶化について見ていこう。

2. (DI-DCNQI)₂Ag の構造と物性

ここで取り上げる研究は、1986 年の A. Aumüller らの報告から始まった [1]。一連の系は (DCNQI)₂X とあらわされる同形の低次元伝導体である。この系は、X イオンと平面的なアクセプター DCNQI 分子から構成される。DCNQI 分子は一次的に積層構造 (カラム構造) を実現し、分子

平面上に広がる p π 軌道が隣り合う分子で重なり合うため、一次的な π バンドを形成する。X が一価の陽イオン Ag, Li などの場合は、閉殻であり電荷の自由度は持たない。多くの同形の物質群に関する報告は文献 [2] を参照されたい。

この物質の結晶構造は、体心正方晶系で空間群は $I4_1/a$ 、格子定数は $a \sim 21 \text{ \AA}$, $c \sim 3.9 \text{ \AA}$ である。X イオンは DCNQI 末端のシアノ基の窒素と、正四面体が上下に押しつぶされた対称構造の点群 D_{2d} の配位をしており、4 回反の対称点に位置している。一方、4 本の一次元鎖の置換基で囲まれた空間の中央には 4 回らせん軸があり、すべての分子はこの螺旋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。DCNQI 分子を X イオン間の結合の配位子と考えると、 c 軸方向への 7 倍周期のユニットセルで、(DCNQI)₂X の構造は、ダイヤモンド構造となる [3]。このように、(DCNQI)₂X は有機伝導体の中でも対称性が高く、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 (Fig. 1; p25 参照)。

(DI-DCNQI)₂Ag は、開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 [4]。この系の Ag は閉殻の一価のイオンとなっており、以下の議論では電子状態の舞台には現れない。比較的大きなサイズのヨウ素を置換基に持つてくることにより、次元性の向上とバンド幅を小さくし、より強い電子相関を持つことを狙って作成された 1/4 filled の伝導体である。電気伝導度は、Fig. 2 のように室温から半導体的挙動を示し、磁化率は低次元ハイゼンベルグ局在スピン系の振る舞いを示す。また、5 K 以下の温度で反強磁性秩序を示すことが NMR [4], ESR [5] の測定から明らかにされている。これは、比較的鋭い金属絶縁体転移とともに非磁性転移を示す (DMe-DCNQI)₂Ag などと対照的である (Fig. 2; p25 参照)。重要なことは、両者は形式価数から判断する限り、同じ電子状態であり同じ一次元構造を持っている。

¹³C-NMR の測定結果では、約 200 K 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 [6]。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。スペクトルシフトの解析から、価数が積層方向に...

-0.25, -0.75, -0.25, -0.75... と配列する電荷秩序が、1次元鎖内で起こっていると結論づけた。これを0101型の電荷秩序と呼ぶ。この1次元鎖内での電荷秩序は、疑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 [7], サイト間のクーロン反発力が本質的な役割を果たす一次的なWigner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 [8, 9]。

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。分子研薬師グループによる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 (Bond Ordered Wave) が形成されていると報告された [10]。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 [11]。提案された $2k_F$ の電荷秩序は、DCNQI鎖状で電荷が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疑一次元系の理論計算により予測されている [12]。しかし、この系の放射光X線回折測定では、4倍周期の超格子反射は観測されなかった。

以上のように、(DI-DCNQI)₂Agは電子相関が強く効いた疑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 [13, 14]。1次元鎖内で単純な秩序状態を実現したとしても、鎖間の関係が複雑であるDCNQI構造の中でどのような3次元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。

3. 放射光X線回折実験

高エネルギー加速器研究機構放射光施設内の(旧)BL-1Aに設置されているワイセンベルグカメラを用いて、(DI-DCNQI)₂Ag単結晶の振動写真法による低温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 mm × 0.05 mm × 0.05 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 Åである。Fig. 3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。室温から c 軸が二倍となるような弱い散漫散乱が観測された。その散漫散乱は約200 K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。50 K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 1/2)で、強度は主反射に対しておよそ 10^{-3} ~ 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。50 Kにおいて、構造解析のための測定を行った。

相転移の詳細を議論するために放射光施設BL-4Cに

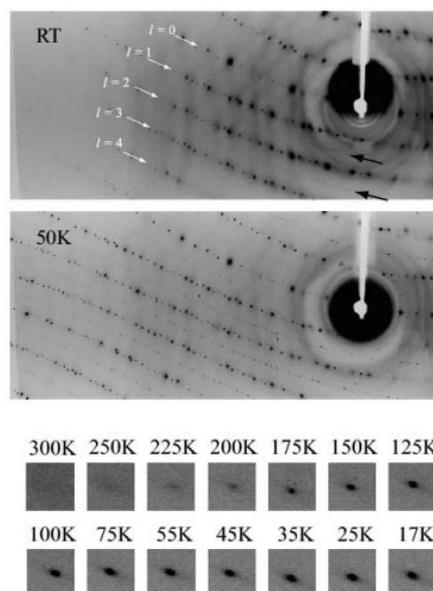


Figure 3 Oscillation photographs of (DI-DCNQI)₂Ag at room temperature (upper) and 50 K (middle). Lower photographs are temperature dependence of superspot behavior. With decreasing temperature, the diffuse distribution of the scattering intensity gradually condensed into superlattice spots related to the wave vector (0 0 1/2).

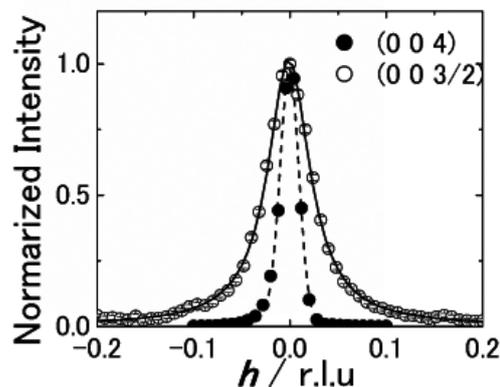
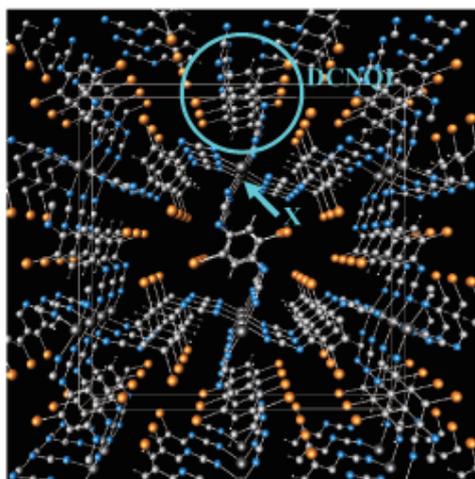


Figure 4 Peak profiles (h -scan) of 0 0 4 and 0 0 3/2 reflections of (DI-DCNQI)₂Ag at 12 K. Estimated correlation length in ab -plane is about 1300 Å by FWHM (full width of half maximum) of superspot.

においてHuber四軸回折計による、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 keV (~0.68 Å)で、温度制御にはHe循環型冷凍機を使用した。Fig. 4に、15 Kにおける、主反射(0 0 4)と、超格子反射(0 0 3/2)に対する h スキャンのピークプロファイル(ω スキャン)を示す。強度は最大値で規格化し、ピークの中央値を合わせてある。高温相と低温相で(0 0 l)反射には顕著なピークプロファイルの変化は見られない。(0 0 4)反射の半値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鎖間方向に約1300 Åである。また、(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 の底心構造の可能性はない。



Tetragonal $a \sim 21\text{\AA}$, $c \sim 3.9\text{\AA}$
Space Group : $I4_1/a$

Figure 1 Crystal structure of $(\text{DCNQI})_2\text{X}$.

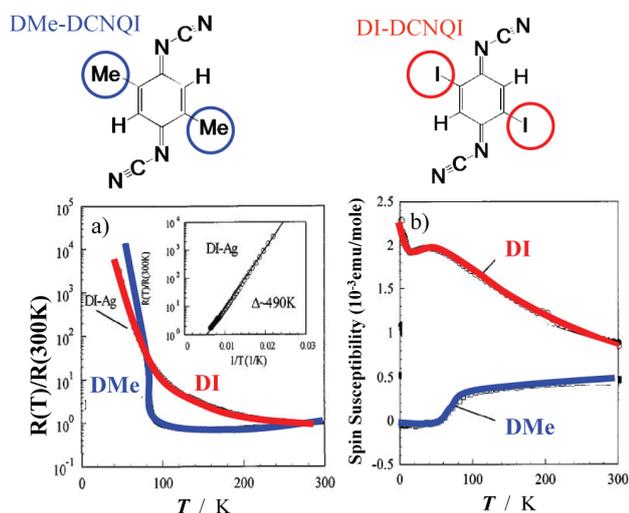


Figure 2 Molecular structure and physical properties of $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Ag}$ and $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$. a) Temperature dependence of electronic resistivity. b) Temperature dependence of spin susceptibility [4].

従って、以上の条件を満足する空間群を $I4_1/a$ の正方晶の subgroup から選ぶと $P4$ となる。

4. らせんフラストレーション

上記の解析を行おうとすると、極めて困った事態に陥る。この状況を $I4_1/a$ 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 Fig. 5 で考えよう。平均構造から出発してすべてのカラムに電荷密度の変調構造、すなわち CO (Charge Ordering) を形成していくと、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ことになる。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

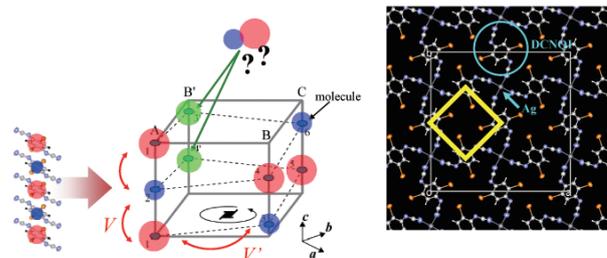


Figure 5 Schematic view of charge ordering behavior in 4 DCNQI columns in the unit cell. A yellow box in a right figure shows 4 DCNQI columns connected by 4_1 screw symmetry. Red circles and blue ones indicate charge rich site and charge poor site, respectively. B' chain occurs geometrical frustration[15].

は一般的にそれほど弱くないので、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 (ちなみに第二近接が Ferro 的であったとしても以下の議論の結論は変わらない)。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 は、分子 1 の第二近接であり $3:\text{poor}$ とする。カラム B の分子 4 は必然的に rich となり $\{3:\text{poor} - 4:\text{rich} - 3:\text{poor} \dots\}$ となる。同じ関係でカラム C を描くと $\{5:\text{rich} - 6:\text{poor} - 5:\text{rich} \dots\}$ となる。しかし、次のカラム B' で矛盾に直面する。 B' の分子 3', 4' は、カラム C の分子 5, 6 の第二近接であるから $\{4' :\text{poor} - 3' :\text{rich} - 4' :\text{poor} \dots\}$ であるが、この第二近接の関係はぐるりと螺旋を描いて戻ってきたカラム A とは相容れないためである。つまりカラム B' の電荷の配列には自由度が残ってしまう。このように、 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ では、イジングモデル型の電荷秩序状態ではフラストレーションを形成してしまい、電荷秩序だけで構造を解くことはできない。

このフラストレーションは今まで報告されてきた正三角形をモチーフとしたカゴメ格子や三次元的なパイロクロア格子とは発想を異にするものである。単純化して考えれば三角形が五角形に拡張されただけでも取れるが、実際に結晶構造内の配置をみると本質的に三次元的なフラストレーションとなっていることがわかる。我々はこれを「らせんフラストレーション (spiral frustration)」と呼んでいる。

低温構造解析が消滅則と晶系から選択される通常の手続きで得られる空間群 $P4$ では、物性を説明できないことがわかった。詳細は省略するが、低温相の晶系は正方晶ではなく、単斜晶であると群論の議論から結論される。 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ 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。 $(00l)$ 上の超格子反射に消滅則がないことから、空間群は $P2/a$ が唯一の解となる。 $P2/a$ は、反転対称性と a 軸進の対称性を保存し、 $I4_1/a$ の 4 回反軸の対称性が低下した 2 回軸を持つ。通常、正方晶から単斜晶への転移では、双晶が形成され、2 つのドメインは (a, b, c) と $(b, -a, c)$ の関係にある。以下の結晶構造解析は、この双晶を仮定して行った。

5. 低温構造の電子状態

$P2/a$ の対称操作の下では、DCNQI 分子の 1 次元鎖は、A, B, C の三本が結晶学的に独立である。まず調和近似の元で、Ag イオンの変位から DCNQI 分子の価数の大小関係を見積もる。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。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。Ag イオンの変位の方向から、DCNQI 分子の価数は定性的に求まる。一次元鎖 C 中の分子は結晶学的に等価であるために価数が全く同じであることに留意してほしい。

次に、DCNQI 分子の変位に注目する。カラム A は反転対称性の存在により全く分子変位できない。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。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ために電子密度は変化する。すなわち、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。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、一般化した電荷密度波として取り扱うことができる。

構造解析された結果を基にした、電荷秩序の様子の模式図を Fig. 6 に示す。(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。(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。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ており、まさに電子が結晶化した Wigner 結晶

を実現している [15]。

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 [16,17]。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という報告例は、2 次元液体 He 表面上 [18] や GaAs ヘテロ構造中 [19] などごく僅かである。

最近、低次元固体の電荷秩序に対して、ジェルリウムモデルをベースとした電子ガス模型による理論的アプローチが報告された [20]。この理論では、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。このような理論的な考察も踏まえ、我々はこの実験により得られた位相が π ずれた CDW の 3 次元構造を Wigner 結晶と考えている。

最後に、なぜ $(DI-DCNQI)_2Ag$ が標準的な bond-CDW ではなく Wigner 結晶化するののかについて考察しよう。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を考えると [21], $(DI-DCNQI)_2Ag$ 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いので、有機導体一般に対する典型的な値、 $U = 1.0$ eV, $V = 0.5$ eV を用いよう。二つの置換基の差で、 U, V の値に大きな差がないとすると、二つの塩の最も大きく異なるパラメータは鎖内の遷移積分 t の値である。このため $U/t-V/t$ 相図上では、 $(DI-DCNQI)_2Ag$ ($t = 0.14$ 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。このことは、標準的な bond-CDW として記述されると考えられている、 $(DMe-DCNQI)_2Ag$ ($t = 0.22$ eV) がモット絶縁体相に属することと対照的である。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。実際、このような電子状態について最近も理論的なアプローチがなされている [22,23]。

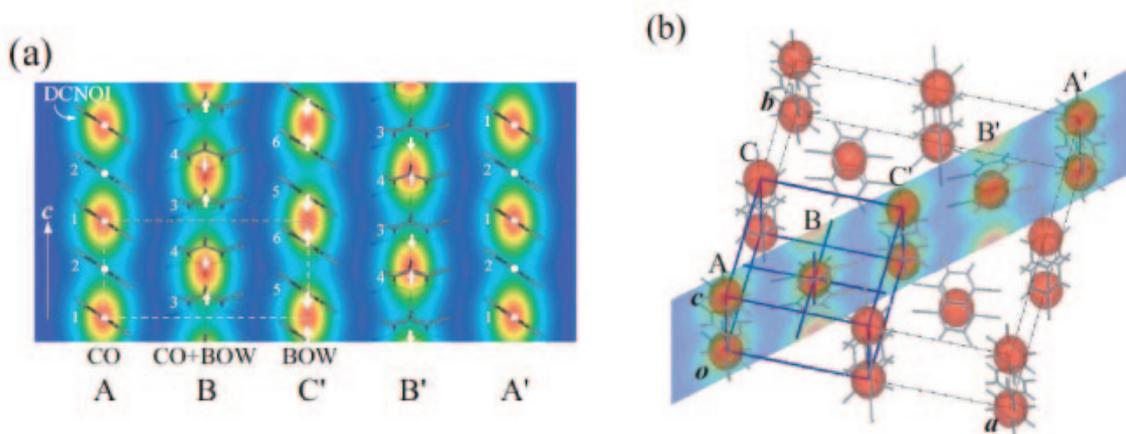


Figure 6

Schematic view of the molecules and charge density waves. (a) Relationship between molecules and charge density waves on each column. Red areas 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 red ellipses, forming a body-centered tetragonal lattice drawn by the blue lines [15].

6. おわりに

(DI-DCNQI)₂Ag の低温構造解析結果から、CO と BOW が共存した、これまでの疑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を突き止めた。すなわち、鎖間も含めたクーロン相互作用の影響が顕在化した Wigner 結晶であると結論したわけである。このような状態が実現することの陰には、らせんフラストレーションと名付けた構造的な縮退の存在がある。拮抗したパラメータ領域にある場合、各々の秩序変数が協力し合って新しい電子状態を実現していることが、魅惑的な電子状態の絵から読み取ることができる。このようなフラストレーションとその解消という機構が興味深い物理を表現しているように思われる。

しかし、この話題は大団円ではない。注意深い読者ならお気づきのように、2 の物性で述べた NMR の解析結果は最終的に解かれた構造を表現できているわけではない。ここで引用した論文 [6] の結果は、多結晶試料による測定結果であり、十分な分解能の測定結果ではない。ここで提案した電子状態は、今後の様々なアプローチによる精密な測定、理論的な考察によって初めてその真価を問われるであろう。

最後に、この研究は総研大の垣内徹氏の学位論文にまとめられた。垣内氏はこの成果を評価され総研大の長倉賞を受賞したことを付記したい。

謝辞

この研究は、東京大学工学研究科 鹿野田一司教授、KEK 物構研 若林裕助 助教（現大阪大学基礎工 准教授）との共同研究である。また、本課題は PF の S2 課題として実施し、文部科学省科学研究費補助金による部分的な援助を受けた。

引用文献

- [1] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz and H. P. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 740 (1986).
- [2] a) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1579 (1987). b) S. Hünig and P. Erk, *Adv. Mater.*, **3**, 225(1991). c) 詳しくは R. Kato *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73** 515 (2000) とその references
- [3] S. Hünig, *J. Mater. Chem.* **5**, 1469 (1995). S. Hünig and E. Herberth, *Chem. Rev.* **104**, 5535 (2004).
- [4] K. Hiraki and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **54**, R17276 (1996).
- [5] T. Sakurai, N. Nakagawa, S. Okubo, H. Ohta, K. Kanoda, and K. Hiraki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1794 (2001).
- [6] K. Hiraki and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4737 (1998).
- [7] H. Seo and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1249 (1997).
- [8] T. Itou, K. Kanoda, K. Murata, T. Matsumoto, K. Hiraki, and T. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216408 (2004).
- [9] T. Itou, K. Kanoda, K. Hiraki, T. Takahashi, K. Murata, and T. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **72**, 113109 (2005).
- [10] M. Meneghetti, C. Pecile, K. Yakushi, K. Yamamoto, K. Kanoda, and K. Hiraki, *J. Solid State Commun.* **168**, 632 (2002).
- [11] K. Yamamoto, T. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* **71**, 045118 (2005).
- [12] a) K. C. Ung, S. Mazumdar, and D. Toussaint, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2603 (1994), b) S. Mazumdar and S. Ramesha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1522 (1999).
- [13] S. Mazumdar, D. Campbell, R. T. Clay, and S. Ramesha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2411 (1999).
- [14] K. Hiraki and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2412 (1999).
- [15] T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Itou, K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 066402 (2007)
- [16] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [18] C.C. Grimes and G. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 795 (1979).
- [19] J. Yoon, C. C. Li, D. Shahar, D. C. Tsui, and M. Shayegan, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1744 (1999).
- [20] G. Rastelli, P. Qu'emerai, and S. Fratini, *Phys. Rev. B* **73** 155103 (2006).
- [21] M. Tsuchiizu, H. Yoshioka, and Y. Suzumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1460 (2001).
- [22] H. Yoshioka, M. Tsuchiizu, and H. Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**(2007) 103701.

(原稿受付 :2009 年 12 月 19 日)

著者紹介

澤 博 Hiroshi SAWA

名古屋大学工学研究科 応用物理

〒 464-8603 名古屋市千種区不老町

Tel: 052-789-4453

E-mail: hiroshi.sawa@cc.nagoya-u.ac.jp

略歴：2008 年 4 月より物構研から現職に異動。理学博士。
最近の研究：放射光 X 線回折による超精密構造解析がどこまで可能か？