1. 周期系における不規則性の解析

有機擬一次元物質の秩序無秩序転移と電荷不均一化

岡山大学理学部物理学科 伊藤崇芳

岡山大学大学院自然科学研究科 野上由夫

Takayoshi ITO and Yoshio NOGAMI: Anion Order-disorder Transition and Charge Disproportionation in Organic Quasi One-dimensional Compounds

High resolution X-ray structure analyses revealed the condition for the charge ordering (CO) observed in the quasi one-dimensional compounds (TMTTF)₂X. The size and orientational ordering of the counter anion X control the dimerization and tetramerization of TMTTF molecules. The molecular dimerization suppresses the $4k_F$ CO, while the tetramerization assists the $2k_F$ CO. The phase diagram of the electronic states including $2k_F$ and $4k_F$ CO has been proposed associated with magnitudes of the molecular dimerization and tetramerization.

1. はじめに

ダイヤモンドとグラファイトがまったく違う性質をもつように, 原子配置が物質の性質や機能を変化させることはわれわれのよく経験することである. しかし, 0.1 Å 程度のわずかな構造の差異で大きな物性変化を引き起こす例は少ない. ここでは擬一次元物質を題材として, 秩序無秩序転移と関連する微妙な構造変化によって, 電子がさまざまなパターンで分布する例を挙げる. 言い換えれば, 構造によって電荷分布がコントロール可能な系を紹介する.

2. 擬一次元物質と CDW

はじめに擬一次元物質の紹介をしよう. われわれは三次元空間に暮らしている, すべての物質は必然的に縦, 横, 高さの三次元をもっている. このためよく知られているように, 結晶学も3つの次元をもつ学問である. しかし物理的な性質に着目すると, 異方的な性質, 例えばある方向だけ電気伝導度がほかの方向より何桁もよいというような性質をもつ物質が存在する. このような物質を擬一次元物質と呼ぶ.¹⁾

電子は波動性と粒子性をもっている. ここで考えている有機物質では, 分子をうまく配列し, 分子軌道を空間的に重ならせることにより電子が結晶中を伝搬する. もちろん, 擬一次元物質では分子軌道の空間的な重なりも擬一次的である. 伝導に寄与する分子軌道には最大2個の電子が入ることができるが, 金属状態では, この軌道が平均すると中途半端に占有されているので, 隣接分子間を電子の移動が可能になる. これと同様の現象が単位格子にも当てはまる. 単位格子中の1つの軌道には量子力学的な要請により, ちょうど2個の電子が入る. この軌道が中途半端に

図1 (a) 擬一次元物質のフェルミ面, (b) 一次元物質のバンドとCDW. ((a) Fermi surface of quasi one dimensional compound, (b) band of one dimensional compound.)

占有されている場合には, 隣接単位格子への電子の移動が可能になる.

これから説明する電荷密度波 (CDW) では, 電子の波動性が重要になるので, これからは波数による記述を行う. 固体物理では知られていることであるが, 電子はバンドを形成する. もし, バンドが完全に充填される場合は電気は流れない. これを実空間でみると単位格子にちょうど2個の伝導電子を含んだ状態になっており, 隣接単位格子への移動は不可能になっている. 金属状態では, 電子はバンド中のフェルミエネルギーまで充填され, 波数空間ではフェルミ波数 k_F まで占有される. 結晶の一方に電気が流れやすい擬一次元性が強い金属では, 図1aのように, 波数空間でフェルミ波数から構成されるフェルミ面の形状も, 一次的につまり平板状になる.¹⁾ 金属にはフェルミ面の差し渡しの $2k_F$ の波数のポテンシャルに対して応答し, 同じ波数の疎密波を作りやすいという性質がある. この傾向は通常物質ではあまり大きくないが, 擬一次元物

質では特に強調される。¹⁾これは、図1bでみるとわかりやすい。電子の形成する一次元的なバンドに $2k_F$ のポテンシャルを反映して $\pm k_F$ フェルミ波数でギャップが開き、占有される電子のエネルギーが低下するためである。この絶縁状態を $2k_F$ 電荷密度波 (CDW) という。もちろんこの変調構造に対応し、逆格子点から $\pm 2k_F$ 離れたところに衛星反射が観測される。¹⁾これは実空間で考えると波数 $2k_F$ の新たな周期にちょうど2個の伝導電子を含んだ絶縁状態になっている。

CDWはいつも $2k_F$ の変調波数をもつわけではなく、その倍の $4k_F$ の波数をもつ場合がある。有機擬一次元物質TTF-TCNQではTTF同士とTCNQ同士がー列に並び、それぞれが独立なバンドを形成するが $2k_F$ のCDWだけでなく、 $4k_F$ の変調構造も観測された。²⁾強度と波数の温度変化が $2k_F$ の変調と独立であることから、 $4k_F$ は $2k_F$ の高調波ではなく独立な変調であることが示された。²⁾ $4k_F$ のCDWについては下記のように考えられている。つまり、TTFのバンドではクーロン反発が比較的強く、バンドが2つのハバードバンドに分裂し、 $1/2$ の状態密度をもつハバードバンドでは、2倍の波数 $\pm 2k_F$ までキャリアが詰まるため、変調波数 $4k_F$ のCDWが存在しうると考えられている(図2)。まとめると、擬一次元物質では、絶縁状態で $2k_F$ または $4k_F$ の衛星反射が観測されるかどうかでCDWであるかどうかの1つの指標とされてきた。

図2 (a) 電子相関がない場合, (b) 電子相関によるハバード分裂, (c) ハバード分裂したバンドに形成される $4k_F$ CDW. ((a) Band without correlation, (b) two Hubbard bands with correlation, (c) $4k_F$ CDW in lower Hubbard band.)

図3 (a) 電子相関がない場合, (b) 最近接クーロン反発による電荷秩序, (c) 分子二量体化によるモット絶縁体. ((a) Metallic state without correlation, (b) charge ordering with the nearest site Coulomb interaction, (c) dimeric Mott state.)

3. 電荷秩序

他方、最近では伝導面内の二方向の伝導度が高い擬二次元物質では電荷秩序の研究がさかんに行われている。この電荷秩序は、CDWと異なり、変調波数がフェルミ波数 k_F (あるいはその倍数)にはならない。³⁾

では、この電荷秩序の波数は何で決定されるのであろうか?

電荷秩序を起こす系では、電荷の濃度とその動きやすさ(隣接サイト間の移動積分⁴⁾)と止まりやすさ(クーロン反発)のバランスで電荷秩序が形成される。単純化して、バンドが $1/4$ 詰まった $1/4$ フィリングの場合で、伝導面内が正方格子の場合を考えよう。トータルで1サイトに2個のキャリアが収容可能なので、その $1/4$ で2サイト当たり1個のキャリアが存在する。クーロン反発を入れないと、サイト当たり半分の確率でキャリアが存在し、図3aのようにキャリアの移動が可能になる。隣接サイトクーロン反発が強い場合には、電荷は動けなくなり、隣接もできないので、図3bのように1個置きに並ぶチェッカーボード型の電荷秩序が生じるであろう。他方、 $1/4$ フィリングでも κ 型の有機高温超伝導体のように、分子二量体化がかなり強い場合には、図3cのように電荷はその二量体上に存在するようになるであろう。

4. 擬一次元物質の電荷秩序

4.1 (TMTTF)₂Xにおける電荷秩序

ではここから本題に入り、擬一次元物質の電荷秩序について考えてみる。擬一次元物質でクーロン反発が強くなると、 $4k_F$ のCDWが生じる場合があることはすでに述べた。近年有機擬一次元物質の(TMTTF)₂Xで1個置きの電荷秩序(波数でいえば $4k_F$)が起こっている可能性が誘電率測定や磁気共鳴測定により指摘されている。⁵⁾⁻⁷⁾これはCDWであろうか? それとも上記の擬二次元物質の電荷秩序の延長線上で理解可能であろうか?

このことを詳しく調べるため、X線精密構造解析による電荷分布の見積もりを行った。といっても(TMTTF)₂Xの電荷秩序ができた超格子状態では、空間群も $P\bar{1}$ と低く、独立な原子が50前後にも達するため、例えば最大エントロピー法などによる電荷分布の解析は難しい。近年、分子性固体の精密構造解析の結果が集積され、分子の形と分子価数関連が明瞭になってきている。TMTTF分子は電子供与体(ドナー)である。量子化学的にいえば、伝導に関連する分子軌道が原子間で反結合的であれば、電子数が減少し分子価数が増加すると反結合性が弱まり原子間距離は減少する。逆に原子間で結合性であれば、電子数が減少すると結合性が弱まり原子間距離は増加する。図4aに示すように、TMTTF分子のC=C二重結合長とC-S単結合長を代入することにより、経験的に分子価数を見積もることが

図4 (a) TMTTF分子の構造と分子価数の計算式, (b) $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の結晶構造. ((a) Molecular structure of TMTTF and empirical formula for the ionicity estimation, (b) crystal structure of $(\text{TMTTF})_2\text{X}$.)

可能になる。⁸⁾ これを用いれば結晶中の分子価数を通じて電荷が均一に分布しているか、ある特定の分子上に局在しているか明らかにできる。

以下では、 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の精密構造解析により、分子の形を精密に測定し、分子価数により電荷の空間分布を求めた例を紹介したい。これと、X線構造解析と量子化学計算⁹⁾によって得られる移動積分も手がかりにして、均一だった分子価数が電荷秩序により不均一化する原因や構造変化との関連をこれから考えていくことにする。

なお、 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ は、微小結晶以外は精密構造解析に適さない双晶であり、かつ放射線ダメージが顕著である。これは、TMTTF分子の外側に突き出ている4つのメチル基が放射線によって分断されやすいためであり、これが本格的な低温構造解析が行われなかった原因でもあった。というのも、多軸回折計による構造解析では、微小結晶からの回折信号を統計精度が確保されるまで積算すると、X線露光が長時間になり試料劣化が無視できないからである。このためSPring-8 BL02B1低温真空カメラや岡山大学 Venture Business LaboratoryのR-AXIS IVというイメージングプレート回折装置を用い、測定を短時間で試料の劣化を最小限にとどめた。低温真空カメラは低温冷却可能なカメラ全体が1つの真空チャンバーに入っており、X線の窓散乱ノイズを発生しないSPring-8ならではの超高S/N回折装置である。¹⁰⁾ R-AXIS IVには、窓がないへ

リウム吹き付け冷却装置を組み合わせ、窓散乱を防ぎS/Nを上昇させる工夫をした。

図4bに $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の結晶構造を示す。これは有機超伝導物質 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ と基本的に同形構造である。一次元軸a軸にそってTMTTF分子が並んでおり、a軸長の中に分子が2個入る。分子のみが伝導に寄与するが、分子2個に対し1価の陰イオンXが電荷をドープするため、擬一次元的なバンドは3/4フィリングとなる(正孔で考えると1/4フィリングである)。分子2個に対し1個存在するXの影響で、TMTTF分子配置は一樣ではなくジグザグになる。二通りの分子配置のうち、図4bのように大きいほうの移動積分を t_1 小さいほうを t_2 と呼ぶことにする。キャリアが感じる分子二量体化の程度は、キャリアの動きやすさの違い(移動積分の差 $\Delta t = t_1 - t_2$)を平均的な動きやすさ(移動積分の平均値 $\langle t \rangle = (t_1 + t_2)/2$)で割ったものになる。この二量体化の効果により上記のバンドは2つに分裂する。

$(\text{TMTTF})_2\text{X}$ では、空間群は反転をもつ $P\bar{1}$ であり、陰イオンXは反転中心上に位置する。室温付近では陰イオンXは無秩序状態にあるため平均的に反転対称を満たしている。低温でエントロピーが低い状態が有利になって、Xの配向に関して秩序無秩序転移を起こす。Xの形状が中心対称をもつ場合、Xの配向が秩序化しても構造変化は起こらない。しかし、Xが中心対称をもたない場合、秩序無秩序転移により、伝導性や磁性に大きな影響を受ける。この転移に伴い電荷秩序が形成される可能性もあるが、これまであまり調べられてこなかった。

4.2 X = PF₆, AsF₆, SbF₆における4k_F電荷秩序

$(\text{TMTTF})_2\text{X}$ で磁気共鳴や誘電率測定によって提案された電荷秩序に話を戻そう。対応する物質はX = PF₆, AsF₆, SbF₆である。これらではXは八面体の形をしているため中心対称をもっており、配向に関する秩序無秩序転移は起こさない。提案された4k_Fの電荷秩序はCDWではないと信じられている。というのも、CDWではフェルミ面のギャップ形成にかかわるエネルギー利得が成因であり(図1bと図2c)、通常金属絶縁体転移を伴うからである。 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ では電荷秩序が形成される温度以上ですでに絶縁化していることが知られており、電荷秩序がCDWによるものとは考えにくい。^{11,12)}

$(\text{TMTTF})_2\text{X}$ が絶縁化する原因は、これまでジグザグ分子配列によって形成される分子二量体化によるものと考えられてきた。これは上記のκ型BEDT-TTF錯体の超伝導相近傍で観測される、顕著な二量体化によるモット絶縁化と類似している。つまり、分子が接近することにより、分子対が一サイトと見なせるので、「分子対上にキャリア1個」というモット状態になり得る。(注：ただし $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の場合、一次元性を反映して4k_F散乱もあわせて絶縁化に寄与するであろう)実際にこれまで発表さ

図5 (TMTTF)₂X での移動積分 t における分子二量体化の温度変化, (a) $X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$ の場合, (b) $X = \text{ReO}_4$ と ClO_4 の場合. (Temperature dependence of molecular dimerization in t , $\Delta t / \langle t \rangle = 2(t_1 - t_2) / (t_1 + t_2)$ for (TMTTF)₂X (a) $X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ and SbF_6 , (b) $X = \text{ReO}_4$ and ClO_4 .)

れてきた移動積分の分子二量体化はごく限られた例しかないが, その程度 $\Delta t / \langle t \rangle = 2(t_1 - t_2) / (t_1 + t_2)$ は, かなり大きく¹²⁾ 電荷は分子対上に位置するほうが自然である. この二量体化の大きさは, 一見すると提案された1個置きの電荷秩序とは両立が難しく見える.

$4k_F$ の電荷秩序と構造との関連を調べるために, (TMTTF)₂X ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$) で多くの温度で精密構造解析を行い, 量子化学計算を行って, 分子二量体化 $\Delta t / \langle t \rangle$ を系統的に調べてみた.^{13),14)} $X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$ での $\Delta t / \langle t \rangle$ の温度変化を図5aに示す. 室温で0.4付近とかなり大きかった分子二量体化 $\Delta t / \langle t \rangle$ も温度降下とともにほぼ単調に減少している. $4k_F$ 電荷秩序が形成される温度 ($X = \text{PF}_6$ ではおよそ65 K, AsF_6 ではおよそ100 K, SbF_6 ではおよそ155 K)⁵⁾⁻⁷⁾ 付近で驚くべきことに $\Delta t / \langle t \rangle = 0.25$ のラインを横切る. これは, 二量体化 $\Delta t / \langle t \rangle$ が0.25より大きいときには, 分子対モット絶縁体が安定で, それ以下では1個置きの $4k_F$ 電荷秩序が起こるということを意味している. 言い換えれば, 冷却により分子二量体化の程度が減少し, 電子相がモット相から電荷秩序相に変化しているということである. なお, 分子二量体化が弱い所では電荷秩序が起きやすいという傾向は, 理論的な予測とよく一致している.^{15),16)}

4.3 $X = \text{SCN}$ における $4k_F$ 電荷秩序

では, 陰イオン X が中心対称をもたない場合について, X の無秩序秩序転移が電荷秩序に及ぼす影響について考えよう. ここでは秩序後の超格子構造解析結果が得られている $X = \text{SCN}$, ReO_4 , ClO_4 , FSO_3 について考えていこう.^{13),14)} 直鎖状ではあるが中心対称のない陰イオン $X = \text{SCN}$ では, 秩序後に $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ の超格子構造を与えることは衛星反射観測によりすでに知られていた.¹¹⁾ a 軸方向に波数成分がゼロであるということは, 擬一次元方向の

図6 (TMTTF)₂SCN での $\rho(4k_F)$ と移動積分 t における分子二量体化の温度変化, (Temperature dependence of $\rho(4k_F)$ and molecular dimerization in t , $\Delta t / \langle t \rangle = 2(t_1 - t_2) / (t_1 + t_2)$ for (TMTTF)₂SCN.)

図7 一次元軸に沿った電荷分布の模式図. (a) 二量体化したモット状態, (b) $4k_F$ 電荷秩序状態, (c) $2k_F$ 電荷秩序状態. (Schematic presentations of electronic distribution along one dimensional axis, (a) dimeric Mott state, (b) $4k_F$ charge ordering state, (c) $2k_F$ charge ordering.)

周期が変化しないことを示している. しかし超格子構造が形成されることにより空間群は $P\bar{1}$ のままでも反転中心位置が変化し, 結晶学的に独立な TMTTF 分子の数が1個から2個に増加する. これにより一次元軸方向に積み重なった分子は, もはや反転で結ばれず, 違う分子価数をもつことが可能になる. $X = \text{SCN}$ での超格子構造解析の結果, 図6に示すように160 Kにおける超格子形成とともに1個置きの (つまり $4k_F$ の) 電荷秩序 $\rho(4k_F)$ が観測され, 同時に二量体化 $\Delta t / \langle t \rangle$ が0.25以下に減少した.^{13),14)} ここで $\rho(4k_F)$ は $4k_F$ の電荷変調の振幅であり, 図7bに示すように隣接分子間での分子価数の差の半分である. $X = \text{SCN}$ では X の秩序化温度付近で $\Delta t / \langle t \rangle$ が0.25に近い値であったため, 秩序化によってさらに分子二量体の程度が減少するような超格子波数が選択され, $4k_F$ の電荷秩序超格子が形成可能になったと考えられる. これは, 分子二量体化

図8 (TMTTF)₂ ReO₄での $\rho(2k_F)$ と移動積分 t における分子四量体化の温度変化。(Temperature dependence of $\rho(2k_F)$ and molecular tetramerization in t , t_2''/t_2' for (TMTTF)₂ ReO₄.)

が0.25より強いところではモット相、弱いところでは電荷秩序相という共通の描像で理解できる。

4.4 X = ReO₄, ClO₄, FSO₃と2k_F電荷秩序

次に同じく中心対称がない四面体型の陰イオン ReO₄, ClO₄, FSO₃について考えていこう。X = ReO₄, ClO₄では図5bのように、Xの秩序化温度(X = ReO₄では154 K, ClO₄では70 K)までは二量体化 $\Delta t/\langle t \rangle$ が0.25よりも大きい。この大きな二量体化は、秩序化温度より高温での4k_Fの電荷秩序を妨げるであろうし、実際にも観測されていない。低温でもこれらのX = ReO₄, ClO₄, FSO₃では4k_F以外の電荷変調を伴う別波数の超格子構造が形成されるのが自然である。X = ReO₄, ClO₄では(1/2 1/2 1/2)の超格子構造が形成される。¹¹⁾ 一次元a軸方向の波数成分が1/2であるため、新しい周期2aにはTMTTF分子が4枚入る。この超格子構造を解析したところ、図8に示すようにX = ReO₄では2k_Fの電荷秩序 $\rho(2k_F)$ が形成されていることが判明した。¹³⁾ ここで $\rho(2k_F)$ は図7cに示すように4量体の端に位置する分子と中央に位置する分子との価数の差の半分である。この $\rho(2k_F)$ は2k_F CDWに起因するものとして理解可能であろうか？ その答えは、X = ClO₄の構造解析結果によって与えられる。実はX = ReO₄とClO₄とではXの秩序化前の移動積分つまり電子構造がほぼ同一である。¹⁷⁾ もし、 $\rho(2k_F)$ が低次元の電子構造に起因する2k_F CDWによるとすると、X = ReO₄とClO₄とで同程度の $\rho(2k_F)$ が期待される。しかし、X = ReO₄では0.25 eに対し、X = ClO₄では、 $\rho(2k_F)$ は-0.06 eとゼロどころか逆位相で電荷変調を受けるのである。なにが違うのであろうか？

分子配置を反映する電子構造がほぼ同一であるから、この差異は残る陰イオンXに関連する可能性が一番大きい。陰イオンがCDWでいうところの格子の周期的なポテンシャルの役割を果たしていると考えれば、 $\rho(2k_F)$ の違いを説明可能であろうか？ ReO₄とClO₄とでは前者が

図9 (TMTTF)₂ Xでの電荷秩序の相図。(Schematic phase diagram of the electronic states including CO for (TMTTF)₂ X.)

サイズも大きく総電子数も多いので一見すると2k_Fポテンシャルの大小によって $\rho(2k_F)$ の違いをうまく説明できそうである。しかし、これではReO₄での $\rho(2k_F)$ を説明できても、ClO₄で $\rho(2k_F)$ はほぼゼロであることを説明できない。CDWによる2k_F不安定性があるのなら、2k_Fポテンシャルにまったく応答しないことはあり得ないからである。

では $\rho(2k_F)$ は何に起因するのだろうか？ そのヒントは超格子形成後の分子配列にあった。X = ReO₄では分子四量体化(二量体の二量体化)が観測される。四量体化の強さは、四量体の中心の t_2'' と四量体の端の t_2' の比で見積もることができる(図7c)。X = ReO₄では分子四量体化の程度 t_2''/t_2' は1.51に達するが、X = ClO₄では分子四量体化は1.04ときわめて小さい。これは、大きな陰イオンReO₄の秩序化により、分子配置が変化したと考えれば理解できる。つまり巨大な陰イオンの配向により分子の並進が起こり、その結果として分子四量体化が生じる。これにより、同周期の電荷分布も誘起されるであろう。実際に図8に示すように、分子四量体化と $\rho(2k_F)$ の温度依存性は同傾向である。やはり大きな陰イオンであるFSO₃をもつ(TMTTF)₂FSO₃でもX = ReO₄と同じく顕著な四量体化と $\rho(2k_F)$ が観測されている。¹⁴⁾ 他方小さい陰イオンClO₄では、分子の並進が起こらず、四量体を起こせないであろう。¹⁴⁾

5. まとめ

これらの結果は、同形構造の物質(TMTTF)₂Xでは、クーロン反発などのほかのパラメータがほぼ同一であるため、Xのサイズや配向により分子二量体化や四量体化の程度がコントロールされた結果、 $\rho(2k_F)$ や $\rho(4k_F)$ が誘起されさまざまな電子相が出現していることを示している。これを図9にまとめた。室温では比較的大きな分子二量体化が多くの(TMTTF)₂Xで観測されている(唯一の例外はX = SCNであるが、これはXのサイズが小さいためであろう)。冷却に伴い、X = PF₆, AsF₆, SbF₆では分子二量体化の程度 $\Delta t/\langle t \rangle$ が0.25を横切るところで、分子対上に電荷が局在するモット絶縁相から電荷が分子上に1個置き

に配列する $4k_F$ 電荷秩序相に入る. $X = \text{SCN}$ では X の秩序化温度付近ですでに 0.25 付近であるため, $4k_F$ 電荷秩序と整合する $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ の超格子構造が形成される. $X = \text{ReO}_4$, ClO_4 , FSO_3 では分子二量体化の程度 $\Delta t / \langle t \rangle$ が大きい, $4k_F$ 電荷変調は実現が難しい. 強い二量体を崩さずに, 二量体の二量体化 (分子四量体化) が起こり, 四量体化の強弱により, $2k_F$ 電荷変調の振幅 $\rho(2k_F)$ が決定される.

波数を考えなくとも, 実空間で電荷秩序パターンが定性的に理解できるということは, この電荷秩序では, CDW のような波動性が重要なのではなく, 粒子性が重要であると言ってもよい.

なお, 移動積分 t で見積もった分子二量体化の程度 $\Delta t / \langle t \rangle$ や分子四量体化の程度 t_2' / t_2 は大変大きい, これは実際の分子間距離の変化では $0.1 \text{ \AA}$ 程度であり, 決して大きい変化ではない. この分子軌道はあまり空間的に広がっていないのでわずかな分子位置の相対変化により大きな変化が移動積分に生じるのである.

このように, $(\text{TMTTF})_2X$ では $0.1 \text{ \AA}$ 程度のわずかな構造の変化でさまざまな電荷の不均一が起こる. いわば微妙な構造変化によって電荷分布のコントロールが起きていると言える.

本原稿は, JASRI/SPring-8 の池田 直氏, 分子科学研究所の中村敏和氏, 岡山大学の山本健一郎君, 入江直明君, 堀田慎太郎君, 中島悠策君, 大嶋孝吉氏, 神戸高志氏, 長尾暢顕氏, 藤原基靖氏 (現分子科学研究所), に協力いただきました研究に基づくものです. また SPring-8 BL02B1 の低温真空カメラの使用に関し兵庫県立大学の鳥海幸四郎氏, 小澤芳樹氏と SPring-8 課題選定にあたった審査員の方々に感謝致します. また岡山大学 Venture Business Laboratory の R-AXIS IV の使用に関し, 責任者の宇根山健治氏と田中秀雄氏をはじめ監守者の皆様に感謝します.

文 献

- 1) 鹿兒島誠一 他 著: 低次元導体, 裳華房.
- 2) S. Kagoshima, T. Ishiguro and H. Anzai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 2061 (1976).
- 3) 妹尾仁嗣, 鹿野田一司, 福山秀敏: 日本物理学会誌 **58**, 801 (2003).
- 4) 移動積分は場所 r_j にある分子軌道を $\phi(r-r_j)$, 結晶中の周期的ポテンシャルを $V(r)$, 孤立分子によるポテンシャルを $v(r)$, 単位胞の体積を v_c とすると, $t = \int \phi(r-r_{j+1}) [V(r) - v(r)] \phi(r-r_j) / v_c$ で表される隣接分子間の飛び移りやすさを表す量である.
- 5) D. S. Chow, F. Zamborsky, B. Alavi, D. J. Tantillo, A. Baur, C. A. Merlic and S. E. Brown: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1698 (2000).
- 6) P. Monceau, F. Ya. Nad and S. Brazovskii: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4080 (2001).
- 7) T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 213 (2003).
- 8) P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo and P. Day: *Synth. Met.* **86**, 1973 (1997). この論文では TMTTF 分子とはほぼ同じ HOMO の対称性をもつ BEDT-TTF について分子価数の見積もりを行っている. どちらの分子の HOMO でも C=C は結合性であり, C-S は反結合性であり, 同様の原子間距離の変化が期待される.
- 9) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 627 (1984).
- 10) M. Mitsumi et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **123** (45), 11179 (2001).
- 11) J. -P. Pouget and S. Ravy: *J. Phys. I France* **6**, 1501 (1996).
- 12) L. Duccase, M. Abderrabba, J. Hoarau, M. Pesquer, B. Gallois and J. Gaultier: *J. Phys. C, Solid State Phys.* **19**, 3805 (1986).
- 13) Y. Nogami and T. Nakamura: *J. Phys. IV France*, **12**, Pr-9-145 (2002).
- 14) Y. Nogami, T. Ito, K. Yamamoto, N. Irie, S. Horita, T. Kambe, N. Nagao, K. Oshima, N. Ikeda and T. Nakamura: to be published in *J. Phys. IV France*.
- 15) H. Seo and H. Fukuyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1249 (1997).
- 16) K. C. Ung, S. Mazumdar and D. Toussaint: *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2603 (1994).
- 17) ReO_4 では $t_1 = 0.119$ $t_2 = 0.087 \text{ eV}$ であるが, ClO_4 では $t_1 = 0.121$ $t_2 = 0.089 \text{ eV}$ である.

プロフィール

伊藤崇芳 Takayoshi ITO
岡山大学理学部物理学科
Department of Physics, Faculty of Science, Okayama University
〒700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1
3-1-1, Tsushimanaka, Okayama 700-8530, Japan
TEL. 086-251-7770, FAX. 086-251-7830
e-mail: ito@science.okayama-u.ac.jp
最終学歴: 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科 博士後期課程修了 材料科学博士
専門分野: 分子性固体, 構造物性

野上由夫 Yoshio NOGAMI
岡山大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University
〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1
3-1-1, Tsushimanaka, Okayama 700-8530, Japan
TEL. 086-251-7770, FAX. 086-251-7830
e-mail: nogami@science.okayama-u.ac.jp
最終学歴: 1989年3月 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 理学博士
専門分野: 固体物理, 構造物性
現在の研究テーマ: 極限環境下での放射光回折実験
趣味: 凝った装置を作成すること. 経営学や歴史の本を読むこと. 最近は健康のために始めたトレーニングと水泳.