

低次元構造の観測法 —異常分散を利用した X 線散漫散乱の解析

若林裕助 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大徳 1-1

要旨 三次元秩序が発達せず、一次元、あるいは二次元にのみ秩序化した低次元構造は、場合によっては物性の理解に欠かせない情報でありながら、測定が困難であるために見過ごされがちであった。我々は異常分散を利用した X 線散漫散乱法を用いることで、この低次元構造を明らかにすることに成功した。本稿では、ハロゲン架橋擬一次元金属錯体を例にとり、価数の低次元配列を明らかにする手順を紹介する。得られた低次元価数配列が物性の理解にどう役立つかも合わせて紹介する。

1. はじめに

最近の放射光回折実験とその解析手法の進展はめざましいものがある。有名なところでは共鳴 X 線散乱による局所構造の観測¹⁻³⁾、マキシマムエントロピー法による電子密度分布解析⁴⁻⁶⁾などが挙げられよう。物性物理の観点から回折実験を使うことを考えると、自分が注目している物質の電子状態を知りたいという場合が多く、特定原子の環境の微妙な違いや、電子密度を観測できるというのは極めて有用である。多くの場合、大まかな構造は研究の最初の段階でわかってしまっていて、物性に直接関連するのはとても小さな原子変位であったり、電子の移動であったりするため、その観測はしばしば大変な困難を伴い、放射光が果たすこのような研究への役割はこれまでも、これからも大きなものであるだろう。

上で例に挙げた手法は、回折実験であるために、当然ながら三次元的に周期性を持っている構造にのみ適用できる。全く周期性を持たない場合、たとえば液体やクラスターの構造情報を得るためには、散乱実験や EXAFS で二体相関関数を求めるという実験が通常行われている。特に後者は長距離の相関を観測するには不向きな実験であるが、そもそも長距離相関が無いので、この場合は問題ない。では、一次元方向にだけ秩序がある場合、二次元面内にだけ秩序がある場合はどうであろうか？ 通常の構造解析的な手法は、三次元秩序を前提としているので適用できない。EXAFS のようなやり方は、残っている長距離秩序をまともに観測することができない。ラマン散乱など、他の手法でも事態は同じである。情報を漏らさず取り込めるのは、散乱実験しか無さそうである。

低次元構造からの X 線散乱は、X 線散漫散乱として観測される。実空間で二次元の構造からは逆空間で棒状の、

実空間の一次元構造からは逆空間で面状の散乱強度が得られる。ここで、“低次元構造”とは、一次元あるいは二次元の方向にのみ周期性を持つ構造の成分を指す。Fig. 1

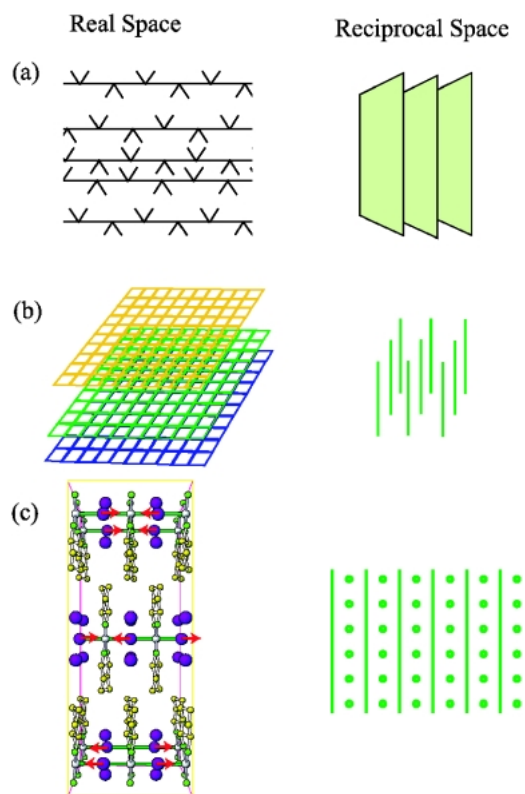


Fig. 1 Schematic view of (a) one-dimensional, (b) two-dimensional, and (c) partially two-dimensional structure. The one-dimensional (two-dimensional) structure has two-dimensional (one-dimensional) reciprocal structure, and partially two-dimensional structure has mixture of zero-dimensional and one-dimensional structures in its reciprocal space.

に、いくつか具体例を挙げる。一次元方向にのみ周期性を持つ構造の例は束ねた有刺鉄線、二次元方向にのみ周期性を持つ構造の例は、雑に重ねた金網である。これに類似の構造は高分子などに見られ、X線写真を撮ると三次元性を反映した Bragg 反射は一つも出ず、面状、あるいは棒状の散乱のみが観測される。これとは別に、三次元構造の中の一部だけが低次元構造をもつ場合もある。有機伝導体や、ここで例に挙げるハロゲン架橋擬一次元金属錯体の電荷密度波は、しばしば三次元秩序した骨格の中に低次元秩序のみを持って発現する。Fig. 1(c)に、ハロゲン架橋擬一次元単核金属錯体 (MX 錯体) の一つである Pd(*chxn*)₂Br₃ (*chxn*: シクロヘキサジアン) を例に図を描いた。ほとんどの原子は三次元秩序を持っている。この例では Br だけが二次元秩序を持っており、平均位置は決まっているものの Br の位置は三次元的には決まっていない。このような場合、三次元的な平均構造から点状の Bragg 反射が、そして二次元構造の成分から棒状の散漫散乱が出現する。このように、低次元構造は三次元構造と共存しうるものである。

本稿では、X線散漫散乱の解析法の有用性を、ハロゲン架橋擬一次元金属錯体の価数配列の解析を例に挙げて紹介する。

2. X 線散漫散乱に含まれる構造情報

インコヒーレントな入射光による散乱強度を考える。Fig. 1(c)に示したような場合、構造の平均部分が Bragg 反射を与え、平均からのずれの部分は散漫散乱部分を与える。式で書くと

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= \langle |F|^2 \rangle \\ &= \langle |F\rangle|^2 + (\langle |F|^2 \rangle - \langle |F\rangle|^2) \end{aligned} \quad (1)$$

となる。ここで F は散乱振幅、 I は強度、 $\langle \dots \rangle$ は平均を表す。平均の 2 乗が Bragg 反射を表し、2 乗の平均と平均の 2 乗の差が散漫散乱を表す。原子の熱振動によって起こる熱散漫散乱や相転移点近傍の臨界散乱も、静的な構造の乱れによって起こる散漫散乱も全部この区分で言うところの後者に分類される。一方、通常の構造解析で解析に取り込む温度因子は原子位置の乱れが平均的にどれだけ入っているかを表しており、前者に含まれる。つまり、三次元構造の情報は全て $\langle |F\rangle|^2$ に入り、低次元構造の情報を含めたその他全てが $\langle |F|^2 \rangle - \langle |F\rangle|^2$ として観測される。低次元構造を知るためには後者、つまり散漫散乱から情報を引き出す必要があるのは明らかである。

では、散漫散乱を解析する決まったやり方はあるだろうか？ 平均構造を調べるための構造解析用ソフトウェアは、Bragg 反射強度一覧と組成から、構造モデルを自動的に作り出す。その散漫散乱対応版はあるだろうか？ 無いの

である。その理由は、一つには散漫散乱強度分布の正確な測定がそもそも困難であること、もう一つには、乱れには様々な可能性があるために、一般的なモデル化が困難であることが挙げられる。とても簡単な例である、単位胞に 4 つしか原子を含まない Cu₃Au の秩序化の研究ですら、短距離秩序起因の散乱、熱散漫散乱と、Cu と Au の原子の大きさが違うことによる歪みに起因する強度変化 (size effect という) が観測され、それらが原子散乱因子の q 依存性を差し引いた後で q の 0 乗、2 乗、1 乗にそれぞれ比例することを利用して分離するということがされるほど複雑である⁷⁾。また、それらの乱れをどのように表現するのが適切か、という点についてもケースバイケースであるため、この状況はすぐには変わりそうに無い。

おそらく唯一の、恣意性を入らない表現法は二体相関関数 (パターソン関数とも言う) である。これは散乱強度をフーリエ変換したものであるので、実験結果そのものと言ってもあまり嘘ではない。一般には Bragg 反射と散漫散乱の境目は明瞭ではないので、バックグラウンドのみを差し引いてフーリエ変換をすることになる⁸⁾。この手法を使う場合、技術的にはバックグラウンドの見積もりがかなり難しいと聞いているが、そこさえクリアしたら実空間の二体相関関数が取り出せることになる。二体相関関数を計算してみればすぐわかるとおり、これは普通の三次元構造についてさえとてつもなく複雑な関数である。低次元構造を考える際、Bragg 反射を入れずに解析をする事ができれば、この複雑さは多少なりとも改善するであろう。

3. 共鳴 X 線散漫散乱による低次元構造の観測

説明の例として、擬一次元複核白金錯体 (MMX 錯体) を扱う。この錯体中の白金の平均価数は 2.5+ であり、Fig. 2 に示したような種々の電子構造が理論的にも直感的にも予想されている。実験結果はこれらの電子配置を当てはめる形で解釈されてきた。構造を直接確認することができれば、物性と構造の関係を先入観によらず研究することができる。

測定したのは、室温付近で高い電気伝導性を示す、どのような電子構造かはっきりしないが二倍周期であることだけわかっている Pt₂(dtp)₄I (dtp = C₂H₅CS₂, dtp 錯体) である。最終的には、この dtp 錯体の電気伝導の原因となる電子構造を知りたい、という目的で測定を行った。

測定は KEK PF の BL-1A, 1B, 4C と、SPring-8 の BL-02B1 で行った。1A, B は振動写真を撮影して全体像を調べるために利用し、4C と 02B1 は共鳴散漫散乱の測定に用いた。Pt の L 吸収端は 11.5 keV から 14 keV と PF で測りやすい波長である。これに対し I の L 吸収端は 4.5 keV から 5 keV で試料を貫通できず、K 吸収端は 33 keV で PF では測定が不可能であった。33 keV という丁度

SPring-8 で測りやすい波長であるので、この測定を SPring-8 02B1 で行った。もう一つ実験上で注意したのが検出器である。白金の吸収端での測定は通常の NaI (TI) シンチレーションカウンタを利用したが、ヨウ素の吸収端で NaI を使うのは、検出器の検出効率が波長依存するために得策ではない。YAP (Ce) デテクターを使うことで、この問題を回避した。

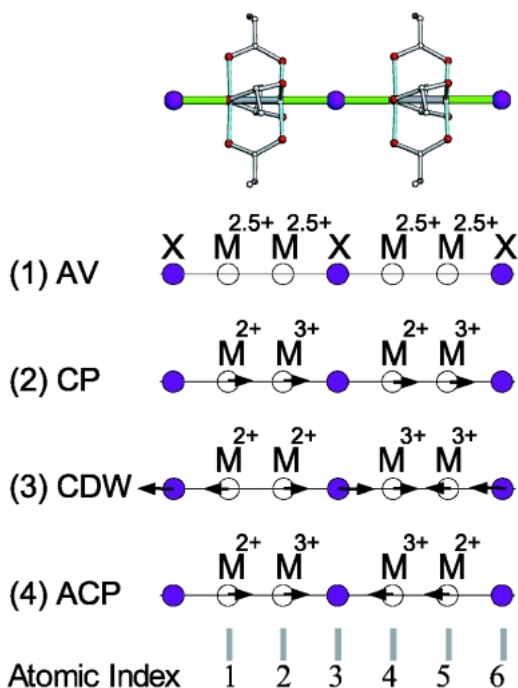


Fig. 2 Schematic view of the possible valence arrangement in MMX complex and expected concomitant displacement of atoms; (1) average-valence state, (2) charge-polarization state, (3) charge-density-wave state, and (4) alternate-charge-polarization state. The structure of the dtp complex is also shown in the top panel.

振動写真を Fig. 3 に示した。二倍周期の散漫散乱が観測されている。この散漫散乱強度は、文献⁹⁾に報告されている通り、 a^* 方向には特に構造がなく、非常になだらかな強度分布をしている。室温付近では c^* 方向に比較的細い棒状の散乱、200 K 以下では c^* 方向にも広がった面状の散乱となる。このことは、この散乱を出す構造が a 軸方向になんらの相関も持たず、 c 方向には室温付近では同位相になるような相関を持っているものの、低温にするとそれが崩れる、という事を意味している。続いてこの構造が何であるかを調べよう。今の段階では非共鳴散乱であるので、トムソン散乱項のみを考える。そうすると、 b^* 軸上の Bragg、散漫散乱強度全体のフーリエ変換は、 b 軸に射影した電子密度分布の二体相関関数である。一方、散漫散乱だけを取り出してフーリエ変換したものは、やはり b 軸に射影した電子密度の、平均からのずれの二体相関関数となる。これを既存の構造モデルと比べる場合には手続きは簡

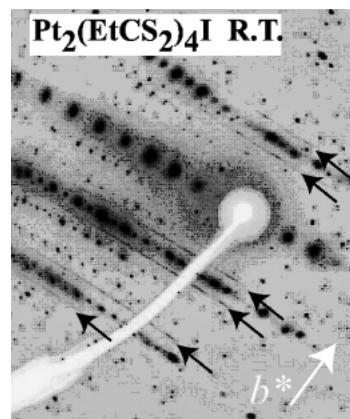


Fig. 3 Oscillation photograph of the dtp complex at room temperature. Diffuse streaks characterized by the wave vector $b^*/2$ are clearly observed.

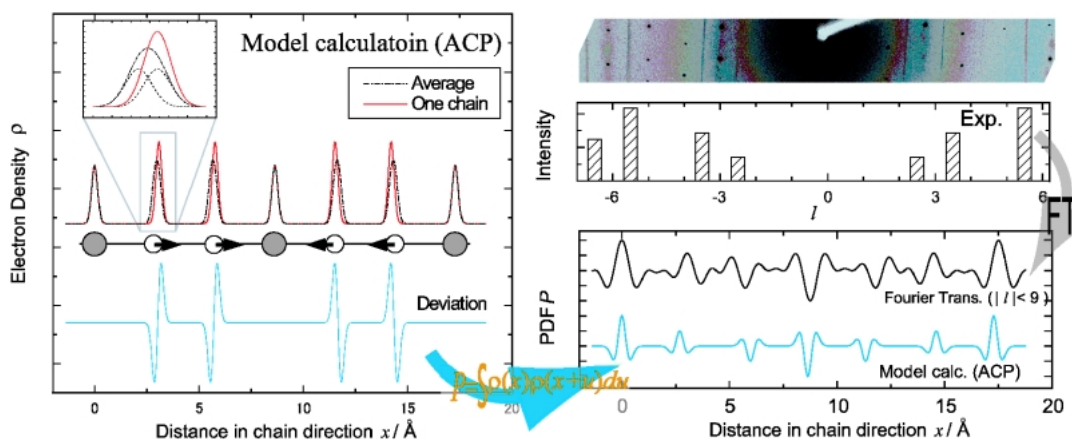


Fig. 4 A simple model of the electron density distribution along a 1D ACP chain. The black dash-dotted line shows the averaged electron density, the red line shows the electron density of one chain, and the blue line shows the difference between them. (Inset) Magnified view of the electron density around a metal site. The metal position in a chain is fixed while that of the average structure splits into two sites with occupancy of one half.

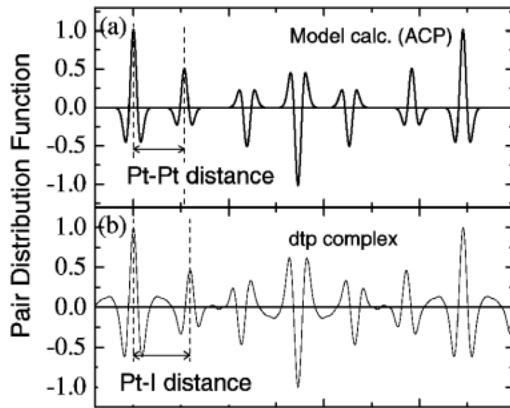


Fig. 5 Pair distribution function of (a) 1D ACP model and (b) dtp complex.

単で、Fig. 4 に示したように、原子変位に起因する電子密度の平均からのずれの二体相関関数を計算し、強度のフーリエ変換と比較すればよい。

ACP モデルに対する計算結果と、強度をフーリエ変換した結果を Fig. 5 にまとめた。まず、ACP 型に対するモデル計算の結果を見てみよう。原子変位に起因する二体相関関数はガウス関数の二回微分形で出てくる。その間の相関として、擬一次元軸方向に b だけ離れた位置に負の相関が、また Pt-Pt 距離だけ離れたところに正の相関が出ている。これは、ACP 型の場合には二つの隣接した金属イオンが同じ方向に変位する、という事に対応する。実験結果では明瞭にガウス関数の二回微分の形が 2 \AA 以下の距離に見られている。つまり、原子変位起因の散漫散乱であり、電子構造を反映していることが期待される。そして、擬一次元軸方向に b だけ離れた位置に負の相関が、また Pt-I 距離だけ離れたところに正の相関が出ている。これは ACP 型の構造と対照的に、隣り合った白金とヨウ素が平行に動いていることを示しており、Fig. 2 の CDW 型の構造と矛盾しない。

では、この構造が dtp 錯体の個々の鎖の構造であると結論してよいのだろうか？ まだ早い。隣接した白金とヨウ素が平行に動いていれば、定性的にはこのような二体相関関数が出るのであるから、他の構造である可能性も残っている。そこで、定量的な解析を行った。鎖方向 2 倍周期の原子変位による散漫散乱強度は次のように書くことができる。

$$I(\xi\eta\zeta) = L(2\eta)N_xN_z \left| \sum_j f_j \exp [i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j + \vec{\delta}_j)] \right|^2, \quad (2)$$

ここで N_x, N_z は a, c 方向の鎖の本数、 $L(\eta)$ はラウエ関数、 \vec{Q} は散乱ベクトル、 $\vec{R}_j, \vec{\delta}_j$ は j 番目の原子の平均位置と変位量である。和は一本の鎖の中の隣接した 6 つの原子についてとる。 j の 1-6 を、Fig. 2 で定義した。変位は b 軸

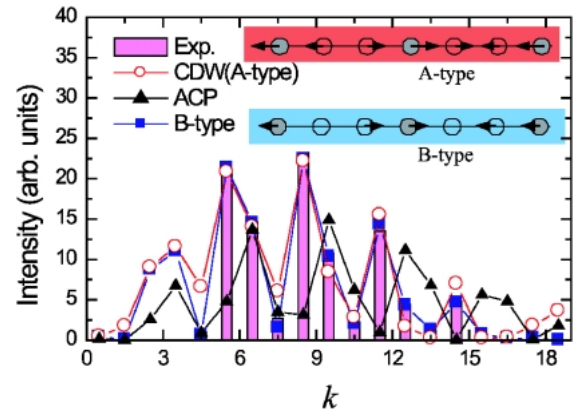


Fig. 6 Diffuse scattering intensity distribution along the b^* -axis at room temperature. The calculated intensity of CDW- and ACP-type structures is also plotted. (Inset) Schematic view of the structure of A- and B-type chains.

方向とわかっているので、 b 方向の成分のみ取り出して書く。Fig. 3 に見られるように、 b^* 成分が半奇数にしか散漫散乱は現れない。この事実と式(2)より、 $\delta_i = -\delta_{i+3}$ という関係が得られる。奇数の k について、 $(0 \ k/2 \ 0)$ の強度は次のように書くことができる。

$$I\left(0 \ \frac{k}{2} \ 0\right) \propto \left| \sum_j f_j \exp [2\pi i k (R_j + \delta_j)] \right|^2 \quad (3)$$

$$\propto |f_{\text{Pt}} (e^{2\pi i k D} \sin (2\pi k \delta_1) - e^{-2\pi i k D} \sin (2\pi k \delta_2)) + f_1 \sin (2\pi k \delta_3)|^2, \quad (4)$$

ここで D は Pt-I 距離を $2b$ に対する比で表したもので、dtp 錯体の場合 $D=0.172$ となるパラメタ、 f_{Pt} と f_1 は白金とヨウ素の原子散乱因子である。この式を使って実験結果を再現するパラメタを探した。全体のスケールファクターと、 $\delta_{1,2,3}$ の四つがパラメタである。絨毯爆撃的に初期値を変えながらフィッティングを行った結果、二つの構造が実験結果をよく再現する強度分布を与えることがわかった。一つは CDW 型の構造である (A) $\delta_1 = -\delta_2 = -0.02 \text{ \AA}$ 、 $\delta_3 = 0.23 \text{ \AA}$ であり、もう一つは、やはり隣り合った白金とヨウ素が平行に動いている (B) $\delta_1 = -0.00 \text{ \AA}$ 、 $\delta_2 = 0.21 \text{ \AA}$ 、 $\delta_3 = 0.21 \text{ \AA}$ の構造である。両方の構造の模式図と、それによる強度の計算結果は Fig. 6 に示した。強度分布を見る限りでは、どちらが実現しているのかほとんど区別がつかない。

この区別をつけるのが共鳴散乱である。Pt-I 距離に相関があることから、白金とヨウ素から散乱が生じていることは間違いない。その散乱強度の Q 依存性は、白金からの散乱振幅とヨウ素からの散乱振幅の干渉によって生じる。そして、この二つの構造から生じる散乱振幅は、測定した Q の範囲でほぼ等しいとはいえ、白金からの散乱振幅の大きさ、ヨウ素からの散乱振幅の大きさと分離して測

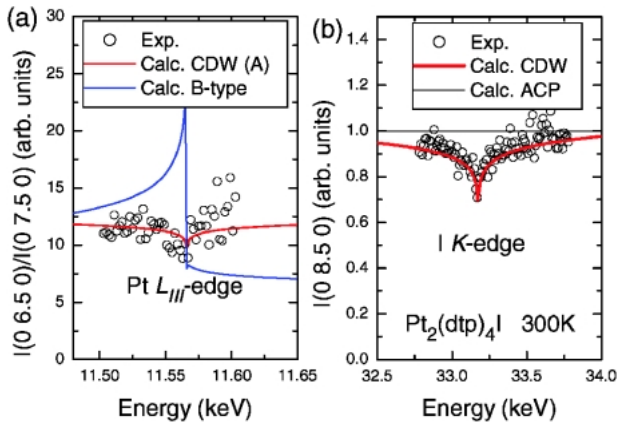


Fig. 7 Incident x-ray energy dependence of dtp complex. (a) Pt L_{III} -edge; (b) I K-edge.

定すれば違いが見える。具体的に分離をしないまでも、例えば白金の吸収端近傍でどのようなエネルギースペクトルになるはずかを、(A), (B) 双方の構造について計算するだけで違いは明らかとなる。計算も極めて簡単であり、式(4)の f_{Pt} と f_I に異常分散項を取り入れるだけである。Fig. 7 に、 $I(0\ 6.5\ 0)/I(0\ 7.5\ 0)$ のスペクトルを図示した。比を取った理由は、吸収係数のエネルギー依存性を取り除くためである（もちろん、完全にはキャンセルしないので、薄い試料を用いて誤差を小さくした）。明らかに異なるスペクトルが得られることがわかるだろう。

測定結果も同じ図に示した。その結果、CDW 型の構造である(A)の構造が実現していることが明らかとなった。確認のためにヨウ素吸収端でのエネルギースペクトルの測定も行った。その結果、測定結果が CDW 型の構造から期待されるスペクトルと一致することが Fig. 7(b) に示された。なお、ヨウ素吸収端での測定では、十分に吸収の効果が小さかったためにスペクトルの比を取るという操作は不要であった。

MMX 錯体の研究は長い歴史があり、一部の物質で CDW 型の構造が実現しているだろうと言われてはいたが、これが初の直接観測である。これまでは別の錯体について、ラマン散乱で Pt-Pt の伸縮モードが 2 種類に分裂している¹⁰⁾、などの根拠で CDW 型と言われている物質があったが、きちんと長距離秩序しているという証拠はなかった。散乱実験でのみ、長距離の秩序状態が議論できる。

4. 得られた低次元構造を基にした物性解釈

ここまで、低次元構造の求め方を述べてきた。では、低次元構造に、物性物理としてどれだけの重要性があるだろうか？ この節では、得られた dtp 錯体の低次元構造を基に、物性の解釈がどのように進むかを見ていく。まず、dtp 錯体の物性について短くまとめ、低次元構造が明らか

でない段階でどのように解釈されていたかを紹介する。次いで、今回明らかになった低次元構造を考えに入れるとどのような議論ができるかを紹介する。ここでは紙面の都合上、詳細には触れられないので、興味のある方は文献¹¹⁾をご覧ください。

MMX 錯体のほとんどは絶縁体であるが、二つだけ金属的な伝導を示すものが知られている。dtp 錯体 ($Pt_2(C_nH_{2n+1}CS_2)_4I$, $n=2$) はその一つ⁹⁾であり、もう一つは $n=1$ の dta 錯体¹²⁾である。つまり、配位子がもっとも小さいものと、二番目に小さいものである。物性物理的に興味深いのは、この低次元物質系での金属伝導を担うのはどのような電子状態であるか、である。これまでは、低温絶縁相での超構造が ACP 型である¹³⁾ので、鎖内は ACP 型の配列で、鎖間の相関が失われているのが絶縁相での状態であろう、電気が流れる 200 K 以上では、電気が流れるのだから Fig. 2 の AV 相に違いない、とか、構造解析では原子変位が全く見られないから静的な構造ではなくて動的な構造が物性発現に不可欠なのであろうとか⁹⁾、色々な事が議論されてきた。

低次元構造がわかることで、それ以前に“議論”されていた内容は“観測”できた事になる。つまり、電気が流れる状態は CDW の鎖が 2 次元の相関を持っている状態で、1 次元の CDW になると絶縁化する。AV 相は散漫散乱を出さないのも、もしかしたら CDW 相に AV 相が共存しているかもしれないが、CDW の次元性と伝導性に相関がある事は明らかになった。また、予備的な測定の結果、もう一つの金属伝導を示す dta 錯体も CDW 型の構造をとることを見出している。一方、 n を 4 以上の大きなものに置き換えた場合、低温で ACP 型の三次元秩序が発達することも報告があり¹³⁾、全体としては小さな配位子が CDW を好むという傾向が見出された。金属伝導と相関のある、カウンターイオンの無い系での CDW 状態は、なぜ小さな配位子の場合に出てくるのか、というのも面白い問題だろう。この、低次元構造が明らかになったことによって気づいた問題については、面白いことに三次元的な構造を基に解釈することができた。

CDW と ACP の安定性については理論的な考察がある¹⁴⁾。結果を直感的に述べると、金属複核同士の距離が容易に変わる場合には ACP が安定化され、そのパネ定数が大きいような場合には相対的に CDW が安定化される、という事であり、Fig. 2 に示した歪みモードが許されるかどうかによってそれぞれの相のエネルギーが強く関係している、とも解釈できる。従来、Fig. 8(a) に示した $[NH_3(CH_2)_6NH_3]_2[Pt_2(pop)_4I]$ ($pop = P_2O_5H_2^{2-}$, HMDA-pop) 等のカウンターイオンを持つ MMX 錯体は、カウンターイオンが複核間にはまり込む形で存在するためにこの変形を阻害し、ACP を起こさなくすると考えられてきた。事実、我々はこの HMDA-pop について dtp 錯体について行ったのと同様の測定を行い、一次元 CDW 構造を確認して

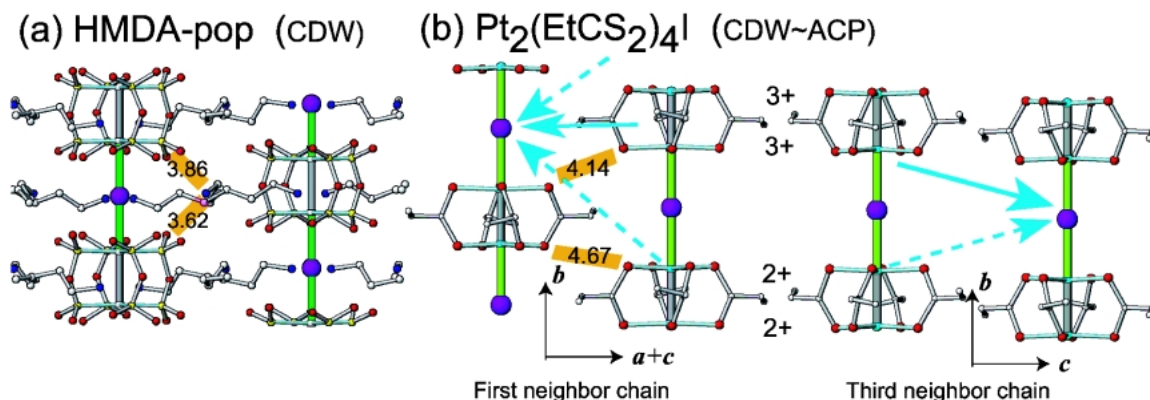


Fig. 8 Structure of (a) HMDA-pop and (b) $\text{Pt}_2(\text{dtp})_4\text{I}$. Counter ions in HMDA-pop (ligands of the nearest neighbor chain in dtp complex) block the displacement of metal dimer units because the distances shown by the orange bars are small. Interchain interactions in dtp complex shown by blue arrows ($\text{Pt}^{3+}-\text{I}$) and blue dashed arrows ($\text{Pt}^{2+}-\text{I}$) give the two dimensionality of the CDW.

いる。一方、(b)に図示した dtp 等のカウンターイオンを持たない物質群は ACP を阻害する要因を持たず、CDW より ACP が安定だと思われてきた。実験的には、HMDA-pop におけるカウンターイオンと配位子の間の距離は 3.7 Å 前後であり、図には示さなかったが dta 錯体の配位子間の距離と同程度であることがわかっている。大雑把な議論ではあるが、同じ程度の距離なのだから、同じくらい複核間距離の変化を阻害するであろう、と考えると、小さな配位子の場合は複核間の間隔が変わるのを隣接鎖の配位子が阻害し、結果的に ACP が阻害されるということが理解できる。低温で ACP、高温で CDW が出る dtp 錯体は、CDW と ACP の丁度境目に当たる程度の距離になっていると解釈できる。

CDW の 2 次元性が鎖間の相互作用に支配されるのは当然であるが、第三隣接の鎖と位相がそろい、第一、第二隣接の鎖とは位相がそろわない、というのが実験的に見られた関係である。一見不自然に見えるが、これも **Fig. 8(b)** に示した鎖の三次元的な配置を見ることで理解できる。第一・第二隣接はこの図の左側に示したような位置関係になっており、三価の複核と二価の複核が及ぼす影響（水色の実線、点線矢印で示した）が打ち消しあってしまう。一方、第三隣接はこの図の右側に示したような配置になっており、効率的に第三隣接の鎖へ影響を及ぼせることがわかる。このような構造によって、 b - c 面内で位相のそろった CDW 状態が実現していると解釈することができた。

5. 終わりに

構造の観点から、局在性の強い電子の状態を議論する際に必要になるのは、注目する原子の周辺を局所的に見た際にどのような構造になっているかである。三次元秩序がある場合には、通常の構造解析で得られる情報がまさに必要な情報を含んでいる。三次元秩序が無い場合の情報の取り

出し方として、X 線散漫散乱法をここでは取り上げた。散漫散乱の解析は、基本的には個々の原子散乱因子を丹念に足し合わせる計算を行って、実験を再現する原子配列を求めれば良いのであるが、その和の取り方は意外と難しい。さらに、今回の例のように、非共鳴の実験だけでは実験を再現する原子配列が一つに絞りきれない事も生じる。その場合の有力な解決策として、異常分散を利用する手法がある。低次元構造が重要そうな物質に行き当たった際、ああ、こんな手段があったな、と思い出してもらえれば幸いである。

謝辞

ここで紹介した研究は学術創成研究の補助を受けて、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の澤 博教授、九州大学の北川 宏教授、小林厚志博士、高輝度光科学研究センターの池田 直博士（現岡山大学教授）、大隅寛幸博士との共同研究で行われました。

参考文献

- 1) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Ari-ma, Y. Moritomo and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- 2) Y. Wakabayashi, H. Sawa, M. Nakamura, M. Izumi and K. Miyano: Phys. Rev. B **69**, 144414 (2004).
- 3) S. Grenier, J. P. Hill, Doon Gibbs, K. J. Thomas, M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, V. Kiryukhin, Y. Tokura, Y. Tomio-ka, D. Casa, T. Gog and C. Venkataraman: Phys. Rev. B **69**, 134419 (2004).
- 4) M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Shinohara: Nature **377**, 46-49 (1995).
- 5) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, M. Sakata and Y. Morito-mo: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2190 (1999).
- 6) H. Sawa, Y. Wakabayashi, Y. Murata, M. Murata and K. Komatsu: Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 1981 (2005).
- 7) B. Borie and C. J. Sparks Jr: Acta Cryst. A **27**, 198 (1971).
- 8) S. J. L. Billinge and M. G. Kanatzidis: Chem. Commun.

-
- 2004, 749 (2004).
- 9) M. Mitsumi, T. Murase, H. Kishida, T. Yoshinari, Y. Ozawa, K. Toriumi, T. Sonoyama, H. Kitagawa and T. Mitani: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11179 (2001).
 - 10) H. Matsuzaki, T. Matsuoka, H. Kishida, K. Takizawa, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Ya-mashita and H. Okamoto: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 046401 (2003).
 - 11) Y. Wakabayashi, A. Kobayashi, H. Sawa, H. Ohsumi, N. Ikeda and H. Kitagawa: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6676 (2006).
 - 12) H. Kitagawa, N. Onodera, T. Sonoyama, M. Yamamoto, T. Fukawa, T. Mitani, M. Seto and Y. Maeda: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10068–10080 (1999).
 - 13) M. Mitsumi, K. Kitamura, A. Morinaga, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, Y. Iso, H. Kitagawa and T. Mitani: *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2767–2771 (2002).
 - 14) M. Kuwabara and K. Yonemitsu: *J. Mater. Chem.* **11**, 2163 (2001).

● 著者紹介 ●



若林裕助

高エネルギー加速器研究機構 物質構造
科学研究所 助手

E-mail : yusuke.wakabayashi@kek.jp

専門：固体物理

【略歴】

2001年3月、慶應義塾大学大学院理工
学研究科博士課程修了、同年4月より
千葉大学自然科学研究科助手、2002年3
月より現職。

Observation of a low-dimensional structure —Utilization of anomalous scattering in analysis of X-ray diffuse scattering

Yusuke WAKABAYASHI Institute of Materials Structure Science High Energy Accelerator Research
Organization 1-1 Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-0801, Japan

Abstract A powerful method to determine the hidden structural parameters in functional molecules is developed. Local valence arrangements that dominate the material properties are not always three-dimensionally ordered. This method that comprises diffuse x-ray scattering and resonant x-ray scattering is suitable in such cases. Using this method, we present a clear evidence of the low-dimensional valence arrangement in halogen-bridged one-dimensional metal complexes, so-called MMX-chains. It is demonstrated with this complex that the present method makes it possible to have microscopic insight to low-dimensionally-ordered system.