



# 分子性結晶における構造物性研究 - 外場下における物性と構造 -

## Structural studies of molecular crystals under extreme conditions

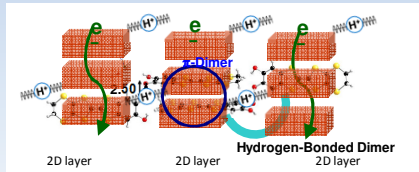
中尾朗子・CROSS・CMRC

### プロトン-電子相関系分子性物質の構造研究

東大物性研・森初果, 上田顕, 磯野貴之, Lee Sangchul

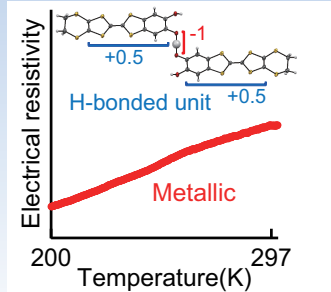
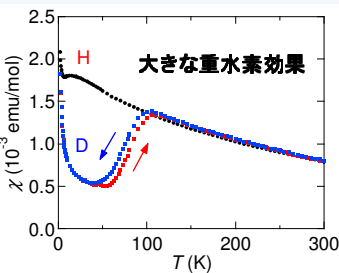
#### 電子-プロトン相関系分子性導体

H体;  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)

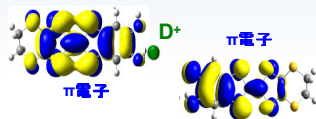


水素結合で連結された2次元伝導層

重水素効果:  $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>

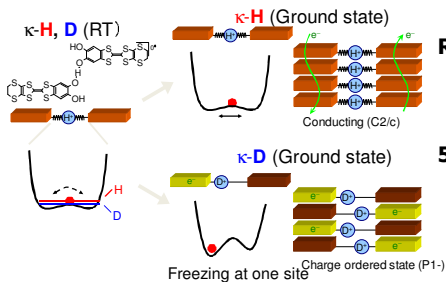
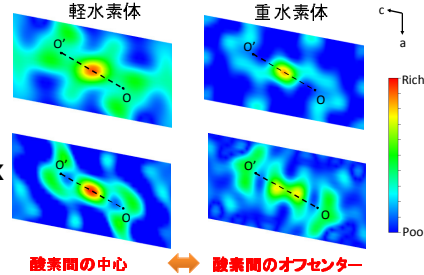


T. Isono et al., Nature Commun., 4: 1344 (2013).



- H体, D体の構造解析による違い
- D体の転移点100Kの構造変化

#### 電子密度マップ

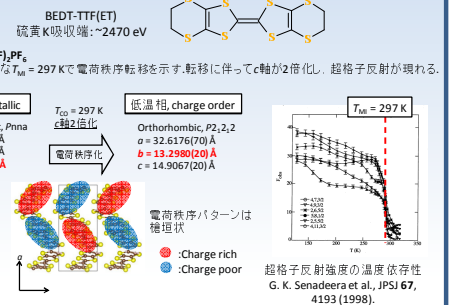


### $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における共鳴散乱実験

PF・CMRC・小林賢介

#### 目的

有機導体の物性を担うHOMOは、硫黄3p軌道の寄与が大きい。この硫黄3p軌道への遷移であるK吸収端を用いた軟X線共鳴散乱法によって、有機導体の電子状態の直接観測を行う。

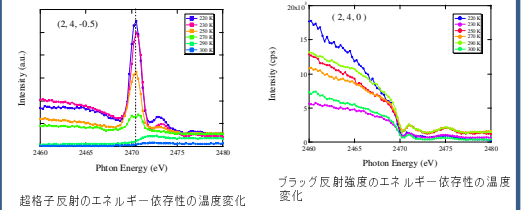


#### 実験

ビームライン: BL-11B  
温度: 220 - 300 K  
X線エネルギー: 2460 - 2480 eV ( $\lambda = 5.04 - 5.00$  Å)

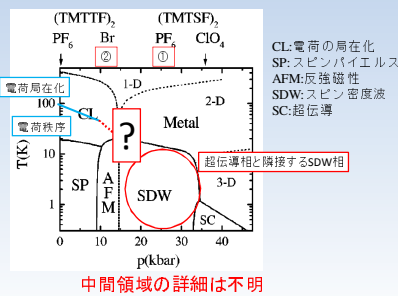
#### 結果

- 超格子反射(2, 4, -0.5)のエネルギー依存性測定を行った結果、硫黄の共鳴エネルギーで発散的な挙動を示し、共鳴散乱を確認した。



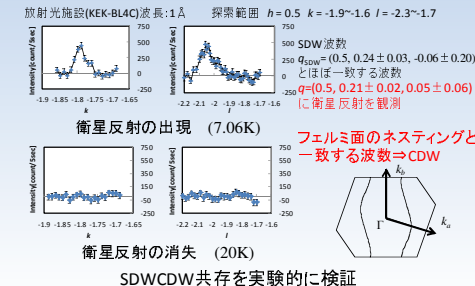
### 擬一次元導体(TMTCF)<sub>2</sub>X塩における反強磁性状態と電荷秩序構造

岡山大・野上由夫, 近藤隆祐, 戸田敦基



#### (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

高精度波数決定@BL-4C



#### 目的

↑, ↓のスピンの持つ電子の密度の波位相差:  $180^\circ$   $150^\circ$

$-\rho \uparrow$   
 $-\rho \downarrow$

$-\text{SDW} = \rho \uparrow - \rho \downarrow$   
 $-\text{CDW} = \rho \uparrow + \rho \downarrow$

位相差が180度から変化  $\Rightarrow$  このモデルでSDWとCDWの波数が一致するSDWCDW共存を示すには正確な波数決定が必要

- (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>のSDW相での変調構造の高精度な波数決定
- (TMTTF)<sub>2</sub>Brでの低温絶縁相の絶縁化機構の解明

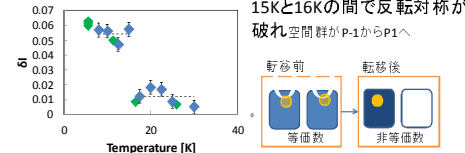
Jerome相図の中間領域の理解へ

#### (TMTTF)<sub>2</sub>Br

電荷秩序  $\sim$  反転対称の破れの観測@BL-8A

フリーデルペアの強度比

$[0, 3, 7] \sim [0, -3, -7], [0, 1, 4] \sim [0, -1, -4]$



- フリーデルペアの反射強度差が、低温でゼロでなくなる。15~16Kで反転対称が破れ、空間群はP-1からP1となる。
- 実験的に明瞭な価数分離に比べ、Br位置や格子定数変化はきわめて小さいが、TMTTF分子上の電子の相関効果により、電荷秩序する。

SDW相内で衛星反射をカメラ法と放射光の両方で観測。

#### ◆X-ray実験

低角の衛星反射+ $h^*$ の指数の大きな衛星反射を新たに観測。強度はブラッグ反射の1/10000程度。電荷分離による分子の変形を示唆 ((TMTTF)<sub>2</sub>Brで詳述)。

#### ◆@BL-4C

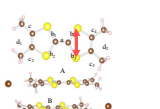
変調波数(0.5, 0.21±0.02, 0.05±0.06)を初めて高精度で決定。SDW波数(0.5, 0.24±0.03, -0.06±0.20)とほぼ一致。波数はネスティングベクトルとも一致しており、同波数のSDWCDW共存を形成。

構造解析@BL-8  
CO秩序(8.4K)とCO無秩序(25K)

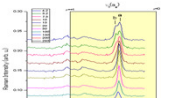
	8.4K	25K
$R_{\text{merge}}[\%]$	2.5	2.5
$R_{\text{int}}[\%]$	2.27	2.13

ボンド長の比較

	8.4K(A)	8.4K(B)	25K
a	1.3695	1.3749	1.3715
b	1.7368	1.7351	1.7359
c	1.7497	1.7471	1.7479
d	1.3492	1.3502	1.3518
e	0.7678	0.7570	0.7605



ラマンスペクトルの変化



片方の分子がイオン性になり2~4%の価数分離が現れるcf. (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>での分子変形も同じ機構で現れる

- 放射光構造解析(R=2.13~2.27)により、分子変形から価数は0.54e : 0.46eとなり電荷秩序を結論できる。ラマン分光もこの結果を支持。