

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

研究組織： 熊井玲児，中尾裕則，小林賢介，村上洋一（物構研/PF・CMRC），森初果，上田顕，磯野貴之，李相哲（東大物性研），野上由夫，近藤隆祐（岡山大），西川浩之（茨城大），野田幸男，渡邊真史（東北大），高橋一志（神戸大）

課題有効期間： 2010/10~2013/9

プロトン—電子相関系分子性物質の構造研究

$\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$

$R(\text{O}-\text{O}) = 2.486(3) \text{ \AA}$ for TTF
 $= 2.508(7) \text{ \AA}$ for STF
→ strong hydrogen-bond

$R(\text{C}=\text{C}) = 1.374(2) \text{ \AA}$ for TTF
 $= 1.356(8) \text{ \AA}$ for STF
 cf. neutral TTF donor
 $R(\text{C}=\text{C}) = 1.345(7) \text{ \AA}$
→ +0.5 oxidized state

2-fold axis
 space group: $C2/c, Z = 4$

重水素効果: $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$

$\chi (10^{-3} \text{ emu/mol})$ vs $T (\text{K})$

*** 大きな重水素効果**

π 電子, D^+ , π 電子

電子密度マップ

軽水素体 vs 重水素体

RT vs 50K

Center position between O atoms vs D atom displacement at low temperature

KEK PF BL-8A

電荷秩序誘起のプロトン配列

Charge-Order ↔ Proton arrangement ↔ Charge-Order

rich ↔ poor ↔ rich ↔ poor

PL-8Aでプロトンを含めた構造解析

Lee et al., Chem. Commun., 48, 8673–8675(2012), Chem. Eur. J. 20, 1907–1917(2014).

$\kappa\text{-H, D (RT)}$

$\kappa\text{-H (Ground state)}$
 $\kappa\text{-D (Ground state)}$

Conducting ($C2/c$)

Freezing at one site

Charge ordered state ($P1$)

純有機単成分金属状態

セレン誘導体; $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})$

電気抵抗率 ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) vs 温度 (K)

金属状態

* 室温常圧で最高の伝導度 $\sigma_{300} = 19 \text{ S/cm}$

* 1GPaで金属化

Isono et al., Nature Commun. (2013)

世界最高の室温伝導度を持つ
 東大物性研などの研究グループが発見

Lee et al., Chem. Commun., 48, 8673 (2012), Shikama et al., Crystals, 2, 1502 (2012), Isono et al., Nature Commun. (2013), Chem. Eur. J. 20, 1907–1917(2014), 修士論文, 博士論文, ISCOM2013他

電場下の時分割X線回折実験

$\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ 巨大非線形伝導を観測

低抵抗状態

電場が応答の速い電子系で電荷秩序を緩め、それに伴い格子が異方的に伸びる。
 電場効果による電荷秩序の緩み ⇒ 抵抗率の減少 ⇒ 非線形伝導に寄与

電場下時間分解X線回折@BL-8A

露光時間の1/4にX線照射

10 ms, 5 ms, 20 ms

Duty比: 50 %

12.4 keV 振動角 3° 露光時間 6分

chopper

超格子積分反射強度 平均 24% 減少

格子定数の異方的増加

$\Delta a(k)$, $\Delta c(k)$, $\Delta b(k)$

低抵抗状態

修士論文, AsCA2012, LPBMS2013 他

分子性結晶における軟X線共鳴散乱研究

$\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$

SR 3p, 1s

目的: HOMOの電子状態の観測

軟X線共鳴散乱@BL-11B

電荷秩序化

$T_{MI} = 297 \text{ K}$

● : Charge rich
 ● : Charge poor

超格子反射のエネルギー依存性の温度変化

電荷秩序による共鳴散乱信号を観測

物理学会 他

一次元導体における反強磁性状態と電荷秩序状態の構造研究

(TMTSF)₂PF₆ 高精度波数決定@BL-4C

放射光施設(KEK-BL4C)波長: 1 Å

500 SDW波数

$q_{SDW} = (0.5, 0.24 \pm 0.03, -0.06 \pm 0.20)$

とほぼ一致する波数 $q = (0.5, 0.21 \pm 0.02, 0.05 \pm 0.06)$ に衛星反射を観測

衛星反射の出現 (7.06K)

フェルミ面のネスタイングと一致する波数 ⇒ CDW

衛星反射の消失 (20K)

SDW/CDW共存を実験的に検証

(TMTTF)₂Br 絶縁相の構造研究@BL-8A

反転対称の破れの観測

フリーデルペアの強度比

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

$\delta I = \frac{I(hkl) - I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}{I(hkl) + I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$

転移前 (等価数) vs 転移後 (非等価数)

AF転移(14K)とは異なる温度で反転対称が破れを観測

A : B = 0.54e : 0.46e

片方の分子がイオン性になり2~4%の価数分離が見られる
 cf. (TMTSF)₂PF₆での分子変形も同じ機構で見られる

物理学会 他