2014S2-001 有機分子集合体の物性発現機構の解明とその最適化のための構造物性研究

Structural sciences for the understanding of the origin of physical properties and optimization of functions in the organic molecular assemblies.

実験組織
研究代表者 熊井 玲児(KEK 物質構造科学研究所 PF & CMRC)
産総研FLEC(山田、峯廻、堤、野田、井上)、物構研CMRC(小林、中尾、佐賀山、村上)、CROSS(中尾)、岡山大(近藤、野上)、東北大(野田、渡邊)、理研(賀川)
東大(佐藤、須波、宮川)、東大物性研(森、上田、古田、鈴木、沼尾、山田)

課題有効期間　2014年4月 ~ 2017年3月

研究目的
種々の有機材料結晶(単結晶、あるいは薄膜)における電子相転移に伴う構造変化を精緻に観測することを目的とする。それぞれの結晶における精密構造解析、極限条件下(低温、低温・高圧、電場下など)における構造変調などの知見に基づき、種々の物性(電気伝導性、磁性、誘電性、あるいはそれらの交差相関物性)発現機構を明らかにする。

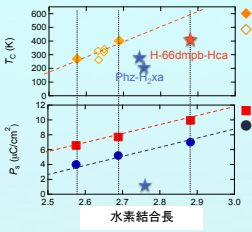
実験ステーション　BL-8A, , BL-8B, BL-3A, BL-4C, BL-7C

2014年度の進捗状況

水素結合系有機強誘電体における水素結合長と誘電特性

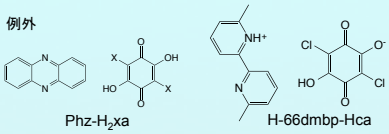
BL-8A, 8B

O-(H)-N 一次元水素結合鎖を形成する(反)強誘電体における転移温度・分極値の水素結合長依存性

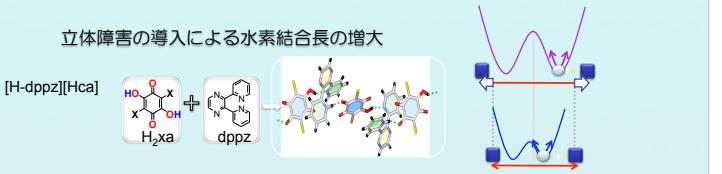


水素結合長(N-O距離)と Tc, Ps に直線関係

例外

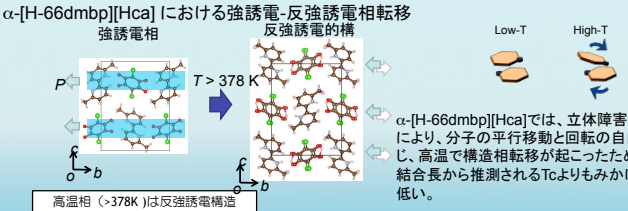


立体障害の導入による水素結合長の増大



J. Am. Chem. Soc. (2013)

α-[H-66dmbp][Hca] における強誘電-反強誘電相転移



高温相（>378K)は反強誘電構造
$P2_1$ → $P2_1/c$

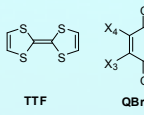
α-[H-66dmbp][Hca]では、立体障害の導入により、分子の平行移動と回転の自由度が生じ、高温で構造相転移が起こったため。水素結合長から推測されるTcよりもみかけのTcが低い。

K. Kobayashi *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **20**, 17515 (2014).

電荷移動錯体型強誘電体における相制御

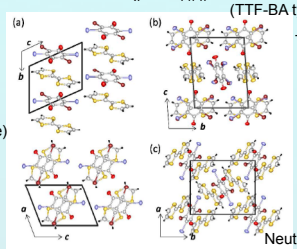
BL-8A, 8B

TTF-CAに代表される電荷移動錯体型の強誘電体では、分子の価数の変化にともなう電子移動によって、単純なイオン変位から予想される値よりはるかに大きな分極を示す。TTF-CAとよく似た構造を示すTTF-QI_4をもとに、置換ハロゲンおよび静水圧印加によって、転移温度の制御を試みた。

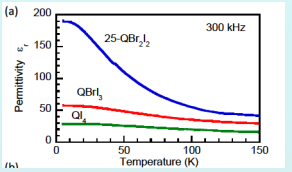


$X_1=X_2=X_3=X_4=Br$: QBr_4
$X_1=X_2=X_3=Br,\ X_4=I$: QBr_3I
$X_1=X_2=Br,\ X_3=X_4=I$: 2,3-QBr_2I_2
$X_1=X_3=Br,\ X_2=X_4=I$: 2,5-QBr_2I_2
$X_1=X_4=Br,\ X_2=X_3=I$: 2,6-QBr_2I_2
$X_1=Br,\ X_2=X_3=X_4=I$: $QBrI_3$
$X_1=X_2=X_3=X_4=I$: QI_4

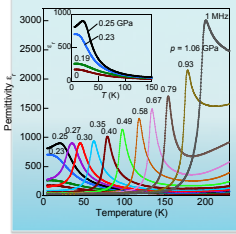
Crystal Structures of $(TTF)_x(QBr_{4-n}I_n)$



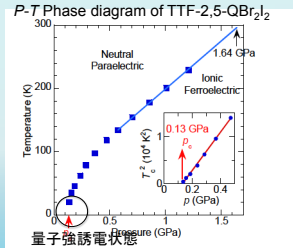
Temperature dependence of dielectric constant



Pressure dependence

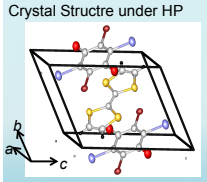


P-T Phase diagram of TTF-2,5-QBr_2I_2



量子強誘電状態
(QCP)

Crystal Structre under HP

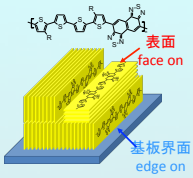


T = 10 K, *P* = 0.2 GPa

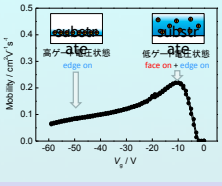
半導体ポリマーの分子配向-デバイス特性の相関

BL- 7C

PNTz4T 薄膜内の分子配向

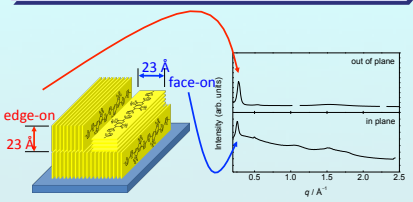


電界効果移動度のゲート電圧依存性



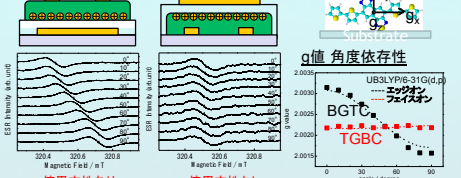
✓ 薄膜の表面と基板界面で分子配向が異なることを発見。
✓ 2種類の分子配向が寄与する場合に高移動度が得られることを明らかにした。

GIXD による分子配向評価



✓ エッジオンとフェイスオンの2種類の分子配向が混ざった膜構造

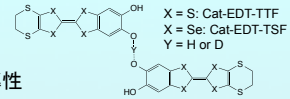
ESR による分子配向評価



下側はエッジオン、上側はフェイスオン

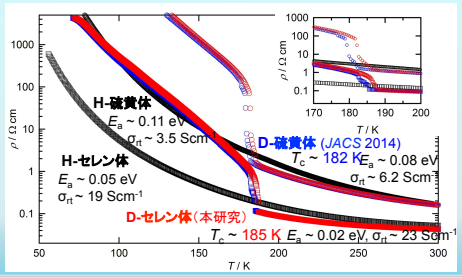
カルコゲン及び重/軽水素置換による純有機導体における磁性・伝導性の制御

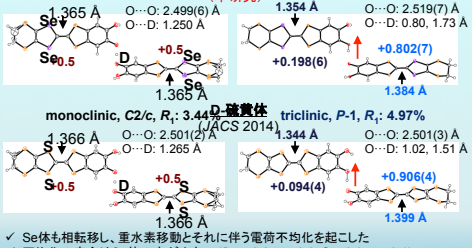
BL- 8A



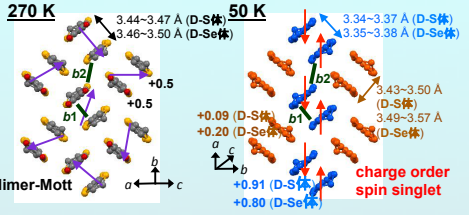
X = S: Cat-EDT-TTF
X = Se: Cat-EDT-TSF
Y = H or D

Cat-EDT-TXFの電気伝導性





✓ Se体も相転移し、重水素移動とそれに伴う電荷不均化を起こした
✓ 不均化の度合はSe体の方が小さい (Se: +0.8 vs +0.2, S: +0.9 vs +0.1)



	270 K		50 K	
	D-硫黄体	D-セレン体	D-硫黄体	D-セレン体
b1 (meV)	218	365	335	425
b2 (meV)	79	163	79	139
b1/*b2*	2.76	2.24	4.24	3.06

S体に比べ、Se体のほうが電荷秩序がやや緩やか

主な発表論文・学会発表

論文
1. S. C. Lee, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, "Protonation of Pyridyl-Substituted TTF Derivatives: Substituent Effects in Solution and in the Proton-Electron Correlated Charge-Transfer Complexes", *Chem. Eur. J.*, **20**, 1909-1917 (2014).
2. T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami and Y. Tokura, "Emergence of nonequilibrium charge dynamics in a charge-cluster glass", *Phys. Rev. B*, **89**, 121102(R) (2014).
3. T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, A. Ueda, H. Mori, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, "Systematic Variations in the Charge-Glass-Forming Ability of Geometrically Frustrated θ-(BEDT-TTF)2X Organic Conductors", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 083602:1-4 (2014).
4. A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K Yamamoto, Y. Nishio, and H. Mori, "Hydrogen-Bond-Dynamics-Based Switching of Conductivity and Magnetism: A Phase Transition Caused by Deuterium and Electron Transfer in a Hydrogen-Bonded Purely Organic Conductor Crystal", *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 12184–12192 (2014).
5. K. Kobayashi, S. Horiuchi, S. Ishibashi, F. Kagawa, Y. Murakami, and R. Kumai, "Structure–Property Relationship of Supramolecular Ferroelectric [H-66dmbp][Hca] Accompanied by High Polarization, Competing Structural Phases, and Polymorphs", *Chem. Eur. J*, **20**, 17515-17522 (2014).

学会発表
1.「単一次元強相関有機導体α, α'-(BPDT-TTF)2ICl2の絶縁体状態の研究」橋本他、日本物理学会2014年秋季大会
2.「TDA型π)マー半導体の電荷変調分光: 励起子間相互作用にもとづく分子秩序評価2」松岡他、日本物理学会2014年秋季大会
3.「非対称置換型BTBT誘導体の単結晶構造解析とインクジェット法による薄膜印刷」峯廻他、日本物理学会2014年秋季大会