

水素- π 電子相関係有機伝導体 κ - $X_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [$X = \text{H}, \text{D}$] における圧力効果：電気抵抗とX線回折

¹東大物性研, ²KEK物構研PF/CMRC, ³理研

○上田 顕¹, 岸本幸樹¹, 山田翔太¹, 磯野貴之^{1,3},
小林賢介², 熊井玲児², 村上洋一², 森 初果¹

Pressure Effects on Hydrogen and π -Electron Coupled Organic Conductors, κ - $X_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [$X = \text{H}, \text{D}$]: Electrical Resistivity and X-ray Diffraction

○Akira Ueda¹, Kouki Kishimoto¹, Shota Yamada¹, Takayuki Isono^{1,3},
Kensuke Kobayashi², Reiji Kumai², Youichi Murakami², Hatsumi Mori¹

¹The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

²CMRC and Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, Japan

³RIKEN, Japan

【Abstract】 Purely organic conductors, κ - $X_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [$X = \text{H}, \text{D}$], have a peculiar crystal structure, in which two-dimensional conducting layers composed of the electron donor molecules, Cat-EDT-TTF, are connected with strong $[\text{O}\cdots\text{X}\cdots\text{O}]^{-1}$ hydrogen bonds (H-bonds) [$X = \text{H}, \text{D}$]. The π -electronic structure and properties are strongly influenced by the dynamics of hydrogen (or deuterium) in the H-bond: The deuterated analogue [$X = \text{D}$] undergoes a charge-ordering phase transition triggered by localization of the deuterium, whereas the hydrogen compound [$X = \text{H}$] provides a quantum spin liquid state with quantum fluctuations of the hydrogen. In this study, the hydrostatic pressure effects on this cooperative behavior of the hydrogen (deuterium) dynamics and π -electrons were investigated in terms of electrical resistivity and X-ray diffraction.

【序】我々のグループで開発された純有機伝導体 κ - $X_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [$X = \text{H}, \text{D}$] は、テトラチアフルバレン誘導体 (Cat-EDT-TTF) からなる二次元電気伝導層が $[\text{O}\cdots\text{X}\cdots\text{O}]^{-1}$ 型 [$X = \text{H}, \text{D}$] の強い水素結合で連結された特異な結晶構造を有している (Fig. 1) [1, 2]. その π 電子構造や物性は、水素結合中の (重) 水素のダイナミクスに強く影響され、重水素体 [$X = \text{D}$] は重水素の局在化に起因する電荷秩序化を [2], 一方、軽水素体 [$X = \text{H}$] は水素の量子揺らぎと連動した量子スピン液体状態を示す [3, 4]. 本研究では、この (重) 水素- π 電子相関に対する静水圧力効果を電気抵抗ならびに X 線回折の観点から調査した.

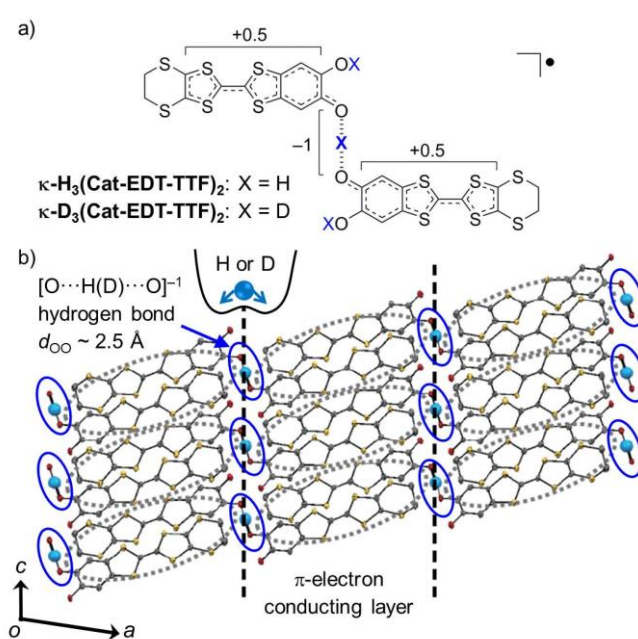


Fig. 1. Structure of κ - $X_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [$X = \text{H}, \text{D}$]:
a) Hydrogen-bonded molecular unit, b) crystal structure.

【実験方法】 κ - $X_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [$X = \text{H}, \text{D}$] の単結晶試料は、文献の方法で合成した [1, 2]. 電気抵抗は、Quantum Design 社の PPMS を用い、4 端子法で測定した. 静水圧の印加は CuBe-NiCrAl 製の二重構造クランプ型セルを用いて行った (圧力媒体 Daphne 7373). X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー (KEK PF, BL-8A) において、シンクロトロン放射光 ($\lambda = 0.6889 \text{ \AA}$) を用いて行った. 静水圧の印加には、ダイヤモンドアンビルセルを用いた (圧力媒体 Daphne 7373).

【結果・考察】 前述したように、常圧下において重水素体 [$X = \text{D}$] は水素結合部の重水素の局在化 $[\text{O}-\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ を引き金とする電荷秩序相転移を示す ($T_c \sim 185 \text{ K}$) [2]. そこでまず、重水素体に対して静水圧力を印加し、電気抵抗率の温度依存性を調べた. その結果、相転移温度 T_c が圧力の増加に伴い線形的に上昇することが分かった. 続いて、常圧下では極低温まで相転移を示さない軽水素体 [$X = \text{H}$] についても同様の測定を行ったところ、印加圧力 $P \sim 0.8 \text{ GPa}$ において $T \sim 80 \text{ K}$ で半導体-絶縁体転移が観測された. 圧力をさらに印加すると、重水素体の場合と同様に転移温度は上昇し、Fig. 2a の黒線で示したように、 $P \sim 1.7 \text{ GPa}$ では $T \sim 150 \text{ K}$ で絶縁体転移が生じた.

軽水素体におけるこの圧力誘起の絶縁体転移に関して構造的な知見を得るために、続いて静水圧力下での X 線回折実験を行った. $P \sim 1.7 \text{ GPa}$ での結果を Fig. 2 に併せて示した. Fig. 2b から明らかなように、圧力下で軽水素体は構造相転移し、その転移温度は電気抵抗測定における絶縁体転移温度とよく一致している. この圧力下低温相の格子定数は、重水素体の低温電荷秩序相のものと同様であり、以上の結果から、静水圧力印加により軽水素体においても水素結合中の水素が低温下で局在化し電荷秩序化することが明らかとなった.

水素結合系の相転移物質においては、通常、圧力印加によって水素結合距離が収縮し、相転移温度が低下さらには相転移が消失することが知られているが [5], 今回の系はこれとは反対の傾向を示している. 本発表では、上記の実験結果を詳細に報告し、この特異な圧力応答性について考察する予定である.

【参考文献】

[1] T. Isono *et al.* *Nature Commun.* **4**, 1344 (2013). [2] A. Ueda *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014). [3] T. Isono *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014). [4] M. Shimozawa *et al.* arXiv: 1703.00324 [5] 例えば G. A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 103 (1971).

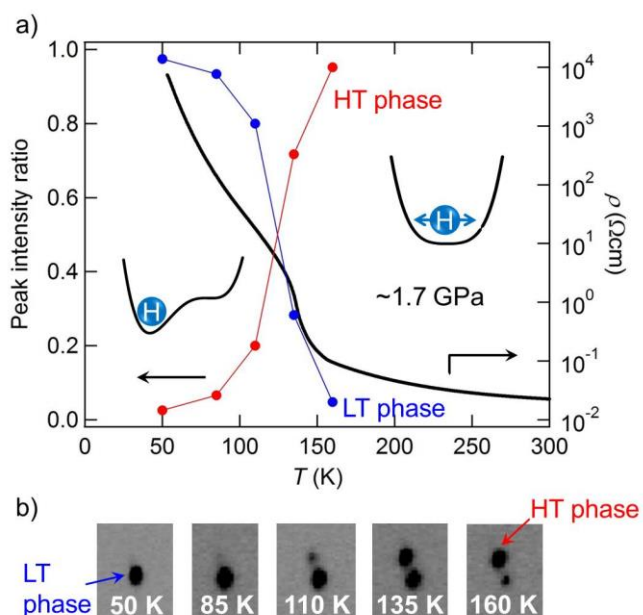


Fig. 2. Hydrostatic pressure effects on κ - $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$: a) Temperature dependence of electrical resistivity (black line, right) and X-ray peak intensity ratio of the high-temperature (HT) phase (red circles) and low-temperature (LT) phase (blue circles), b) variation in an X-ray diffraction peak as a function of temperature.