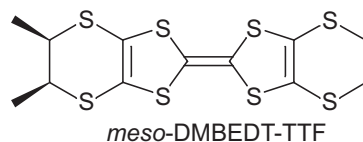


(東大物性研¹・JST-CREST²・東工大院理工³・総研大⁴・高エネ研⁵)木村伸也^{1,2}・鈴木秀明^{1,2}・森初果^{1,2}・川本正³・森健彦³・山浦淳一¹・垣内徹^{4,5}・澤博^{4,5}

[序] BEDT-TTF のエチレンジチオ基に二つのメチル基が付加した新規ドナー分子、*meso*-DMBEDT-TTF は、導入した立体障害の効果によって適度な負の化学圧と二量化の導入が期待できる。事実、このドナー分子を用いて得られた電荷移動錯体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ は、4.0 kbar の圧力下、4.3 K (onset) で超伝導転移を示すことが判明した。また常圧下では 220 K 付近では伝導挙動の変調が見られ、90 K で金属-絶縁体転移(MI 転移)を起した[1]。本研究ではこの錯体の超伝導について理解を深めるため、常圧下、11.5 K での X 線構造解析を行なって、絶縁相での電子状態を調べたので報告する。



[結果と考察] イメージングプレートによる低温領域での反射測定で、図 1 に示すように MI 転移温度より、 $b^*/2$ および $c^*/2$ に超格子の出現が観測され、構造転移を伴う絶縁化であることが分かった。

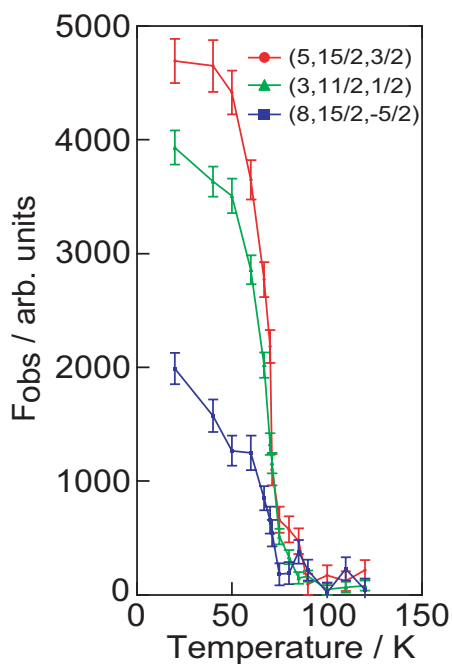


図 1. 超格子反射強度の温度依存性.
[(hkl)は室温構造に基づく]

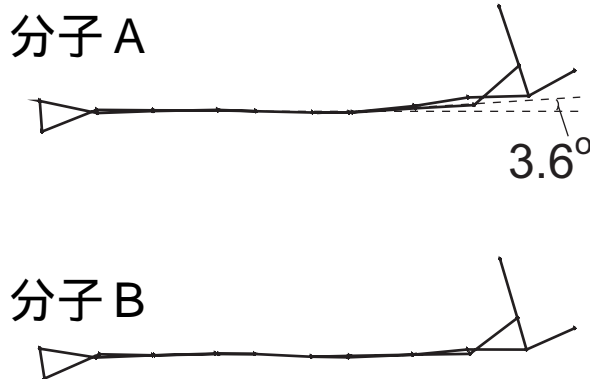


図 2. 11.5 K における β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ のドナー分子の構造

さらに低温構造の情報を詳しく知るため、シンクロトロンを線源として用いた低温結晶構造解析を行なった。11.5 K でドナーの二量体は結晶学的に独立な二個の分子となり、これらは互いに異なる分子構造を有することが判明した(図2)。結晶構造の結合長を用いて TTF 骨格内の一重結合と二重結合の差(δ)を比較したところ、ドナー平面が歪んでいる分子 A が 7.9 で分子 B が 7.3 となり、分子 A の方が大きくなる。 δ と電荷移動量(Q)は反比例の関係にあるため[2]、この歪んだドナー分子 A の方が電荷移動量が小さいことが分かった。このことは、低温域での絶縁相は電荷分離状態であることを示唆している。この電荷の分配を rich(赤)、poor(青)で区別して結晶構造を描くと、チェッカーボード型の配列をしていることが判明した(図3)。圧力誘起超伝導体の電荷秩序相を結晶構造解析で観測した例は、有機物では α -(BEDT-TTF)₂I₃[3]などがあるが、これらはいずれもストライプ状の配列である。本研究のようにチェッカーボード状の場合、カラム内でのドナーは rich と poor が交互に並び、-rich-rich-poor-poor-と特異的な配列となる。これを説明するためには分子の重心間距離のみでなく、分子軌道の広がりも考慮した分子間クーロン反発(V)を検討する必要があり、強相関電子系としてこのチェッカーボード型の電荷秩序は非常に興味深い。

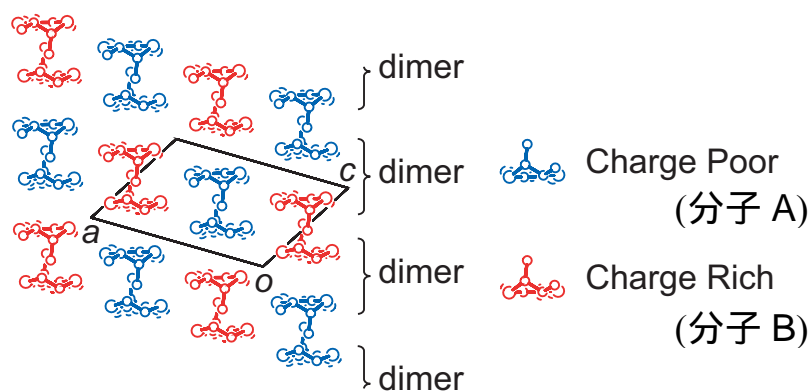


図3. 11.5 K における β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の結晶構造.

結晶学的データ (11.5 K): Space group : $P\bar{1}$, $a = 13.294(3)$, $b = 16.663(4)$, $c = 9.006(2)$ Å, $\alpha = 97.787(7)$, $\beta = 111.12(1)$, $\gamma = 68.101(9)^\circ$, $V = 1726.6(6)$ Å³.

Reference

- [1] S. Kimura, T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoto, T. Mori, H. Moriyama, Y. Nishio and K. Kajita, *Chem. Commun.*, 2004, 2454.
- [2] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo and P. Day, *Synth. Met.*, 1997, **86**, 1973.
- [3] N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nishio and K. Kajita; *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2002, **71**, 1832.