

# 1P013 一次元電子系(TMTTF)<sub>2</sub>Xの低温電子状態:最近の展開

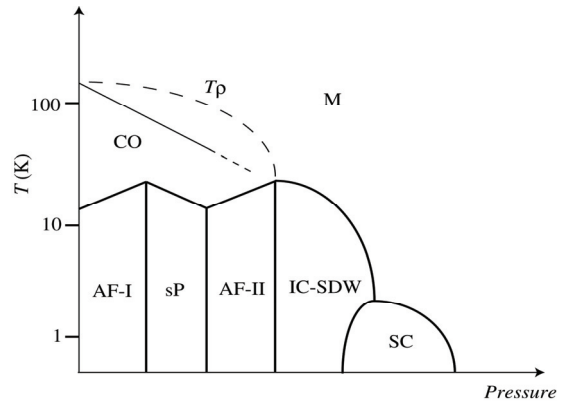
(分子研<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup>・学習院大理<sup>3</sup>) ○中村 敏和<sup>1,2</sup>, 薩川 秀隆<sup>3</sup>, 古川 貢<sup>1,2</sup>, 高橋 利宏<sup>3</sup>

【序論】一次元電子系(TMTTF)<sub>2</sub>X 塩は, 1970 年代後半に開発された第一世代の有機導体であるが,<sup>1)</sup> Oh 対称性アニオンを持つ塩で電荷秩序相の発見など近年になって再び脚光を浴びている.<sup>2-3)</sup> 我々も TMTTF 系の電荷秩序配列ならびに基底状態について, 主に磁気共鳴の観点から研究を行ってきた.<sup>4-8)</sup> <sup>13</sup>C NMR 測定並びに低温 X 線構造解析による, これら(TMTTF)<sub>2</sub>X 塩の電荷秩序相や低温基底状態の電子状態研究について, 最近の進展を報告する.

## 【(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の電荷秩序と反強磁性】

(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>は電荷秩序転移温度が155Kと, 同じく Oh 対象のカウンターイオンをもつ AsF<sub>6</sub> 塩(100K), PF<sub>6</sub> 塩(65K)と比較して高く, いわゆる Jerome の一般化相図の陰圧側に位置しているものと考えられる. 中間常磁性相における電荷秩序相では, これらの Oh 対象のカウンターイオンをもつこれらの塩では, 同じ電荷秩序配列を取っているものと考えられるが, AsF<sub>6</sub> 塩と PF<sub>6</sub> 塩の基底状態がスピンパイエルズ転移に伴うスピン一重項状態であるのに対し, SbF<sub>6</sub> 塩は反強磁性磁気秩序を取ると考えられている. さらに最近, 東大物性研上床研において, SbF<sub>6</sub> 塩においても高圧下超伝導状態が見つかり, 反強磁性一スピンパイエルズ一反強磁性といったリエントラント相の可能性など, Jerome の一般化相図の再考察が求められている(図1).<sup>9)</sup>

我々は SbF<sub>6</sub> 塩の反強磁性状態を理解するために, 分子中央二重結合部を <sup>13</sup>C 同位体置換を行った単結晶試料に対して <sup>13</sup>C NMR 測定を行った. <sup>13</sup>C NMR 吸収線は 155K 以下で電荷秩序形成に伴う分裂を示した後, 8K 以下で明瞭な broadening を起こす. これは, バルクな反強磁性秩序が起こっていることを示している. また, 反強磁性相における吸収線は構造をもっており, 波数が整合であることを意味している. さらに, スピン一格子緩和時間 <sup>13</sup>C-T<sub>1</sub><sup>-1</sup> は, 反強磁性点移転近傍で臨界発散を示し, 8K 以下で T1 急速に減少する. この急激な <sup>13</sup>C-T<sub>1</sub><sup>-1</sup> の減少も, 整合反強磁性相を支持している. ただ, 吸収線の broadening はそれほど大きくなく, 詳細な解析は済んでいないが, 磁気モーメントはそれほど大きくない(0.1μ<sub>B</sub>程度). これらの結果から, SbF<sub>6</sub> 塩の反強磁性相は Br 塩の反強磁性相と類似しているが, 1)最近の <sup>1</sup>H-NMR の結果からは反強磁性磁気構造(波数ベクトル)が異なる. 2)常磁性相では, SbF<sub>6</sub> 塩の <sup>13</sup>C-T<sub>1</sub><sup>-1</sup> や ESR 線幅がほとんど温度に依存しない古典的な三次元的磁性体的挙動を示すのに対し, Br 塩の <sup>13</sup>C-T<sub>1</sub><sup>-1</sup> や ESR 線幅では一次元スピン系でしばしば観測される温度と共に減少する振る舞いを示す. これらの違いは中間電荷秩序相の有無によるものと考えられるが, 詳細は当日議論する.



(図1)

### 【(TMTTF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>の低温電子状態】

我々は、Oh 対称のカウンターイオンを持つ系だけではなく、四面体アニオンを有する (TMTTF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> 塩においても、アニオン秩序化転移より高温側の 225K において -O-o-O-o-タイプの電荷秩序転移を見だし、TMTTF 系の電荷秩序転移は普遍的なものと考えている。<sup>6)</sup> また、我々は TMTTF 塩の電荷秩序転移温度  $T_{CO}$  は重水素化で顕著な上昇を示すことも見いだしているが、水素体ならびに重水素体の TMTTF の二量体化度と  $T_{CO}$  とを比較することにより、a) 二量体化度ある閾値より小さくなると電荷秩序が安定化し、b) 重水素化により二量体化が抑制され転移温度が上昇する、ことを明らかにしている。<sup>5)</sup> さらに、最近の吉岡による理論的研究では、1/4-filled 系の電荷秩序相がモット絶縁相と競合し、二量体化で  $T_{CO}$  が抑制されることが報告されている。<sup>10)</sup>

我々は、上記のモデルの妥当性を調べるために、ReO<sub>4</sub> 塩と同じく四面体アニオンを有する ClO<sub>4</sub> 塩について、<sup>13</sup>C NMR、低温 X 線構造解析測定を行った。ClO<sub>4</sub> 塩は 80K 近傍でアニオン秩序化によるスピン一重項状態になることが知られている。実際、<sup>13</sup>C NMR の吸収線測定からは、80K 近傍以下でアニオン秩序化に伴うナイトシフトの減少が観測される。しかしながら、常磁性領域では吸収線の分裂や線幅の増大は観測されず、電荷秩序転移は起こっていないと考えられる。ClO<sub>4</sub> 塩の二量体化度は既報の通り、あまり大きな温度変化を示さず、<sup>11)</sup> 電荷秩序安定化の閾値あたりにちょうど位置している。このことは、ClO<sub>4</sub> 塩が電荷秩序を示す前にアニオン秩序化が起こりスピン一重項転移が安定化しているものと考えられる。

上記に加え、<sup>13</sup>C NMR による (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub> 塩でのスピンパイエルズ転移における電荷再配列発見についても言及したい。

### 【文献】

<sup>1</sup> for example: T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors* (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1998) 2nd ed.

<sup>2</sup> for review: N. Toyota, M. Lang, J. Muller, *Low-Dimensional Molecular Metals* (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2007),

<sup>3</sup> for review: H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, (2006) 051001.

<sup>4</sup> T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 213-216.

<sup>5</sup> K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3288-3294.

<sup>6</sup> T. Nakamura, K. Furukawa and T. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 013707.

<sup>7</sup> S. Fujiyama and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 014705.

<sup>8</sup> T. Nakamura, K. Furukawa and T. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 064715.

<sup>9</sup> M. Itoi, M. Kano, N. Kurita, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 053703.

<sup>10</sup> H. Yoshioka private communication.

<sup>11</sup> Y. Nogami, T. Ito, K. Yamamoto, N. Irie, S. Horita, T. Kambe, N. Nagao, K. Oshima, N. Ikeda and T. Nakamura, *J. Phys. IV France* **131** (2005) 39.