

3P016 大きなカウンターイオン MF_6 および M_2F_{11} ($M=Ta, Nb$) をもつ

一次元電子系 TMTTF/TMTSF 塩の低温電子状態

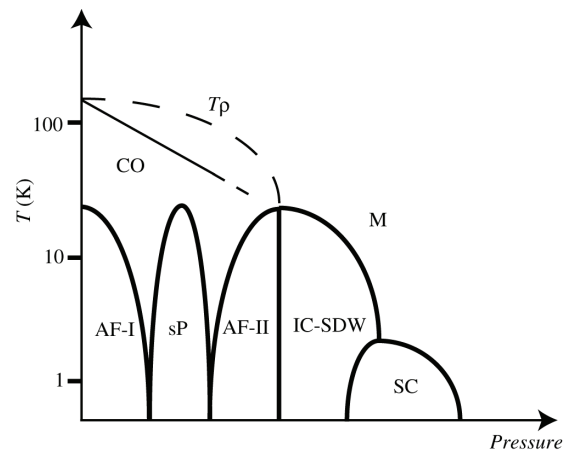
(総研大¹・分子研²) 杉浦 晃一¹, 古川 貢^{1,2}, 岩瀬 文達², ○中村 敏和^{1,2}

【序論】一次元 1/4-filled 系(TMTTF)₂X 塩は、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。¹⁻³⁾ 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。⁴⁻⁸⁾ 加えて最近の超高压実験の進展により、一般化相図の最陰圧側に位置すると考えられている(TMTTF)₂AsF₆ や(TMTTF)₂SbF₆ においても超伝導が発見されるに至った。^{9,10)} 一方同時にこれらの塩の超伝導相の存在は、リエントラント反強磁性相や異常超伝導相の可能性が示唆するものであり、これまでの一次元電子系の一般化相図に修正を促すものである。我々は右図のような修正版一般化相図を提案した(AF=反強磁性相, sP=スピンパイエルス相, IC-SDW=不整合スピン密度波相, SC=超伝導相, 二つの反強磁性相は現在まで同じ起源のものかどうかかわかっていないので、便宜的に AF-I, AF-II とした)。我々は、1)なぜこの狭い圧力領域に種々の電子相が競合し、このようなリエントラント型の相転移が起こるのか、2)このような現象は 1/4-filled 系に固有な問題なのか、に興味をもち研究を行っている。

圧力セルによる物理圧力では、陰圧側領域の情報を得ることはできない。TMTTF 塩の TaF₆ 塩や NbF₆ 塩は、これまで報告されていないが、Jerome 相図において SbF₆ 塩よりさらに陰圧側に位置すると予想される。電荷秩序状態や基底状態を観点から興味深い。また、二核金属からなる M₂F₁₁ を有する塩は TMTCF 系としては珍しく 3:1 塩をとり、一次元 1/6-filled(あるいは 1/3-filled)系として未開拓な分野である。我々はこれらの塩を作成し、構造解析・バンド計算ならびに詳細な磁気共鳴測定を行っている。本発表では、結晶育成時に化学的に安定で良質な結晶が得られる Ta 塩を中心に紹介する予定である。

【実験方法】

TaF₅ と Bu₄N をアセトニトリル中で反応させ、2回再結晶することにより電解支持塩である Bu₄NTaF₆ 塩を得た。Bu₄NNbF₆ も同様にして得ることができる。元素分析により同定を行っている。TMTTF 塩と Bu₄NTaF₆ とをアセトニトリルあるいはジクロロメタン中で電気化学的酸化をすることにより、それぞれ (TMTTF)₃Ta₂F₁₁ および (TMTTF)₂TaF₆ を得た。X 線構造解析は、単結晶試料に対して、単結晶 X 線回折装置 (Rigaku MERCURY CCD-1・R-AXIS IV) あるいはマイクロ単結晶 X 線回折装置 (Rigaku 4176F07) を用いて行った。ESR 測定は電子スピン共鳴装置 (Bruker EMX Plus あるいは E500) を用いて定常波法で行った。磁化率測定は、SQUID 型磁化測定装置 (Quantum Design MPMS-1 あるいは MPMS-XL7) を用いて測定し、ESR 測定との整合性を確かめている。

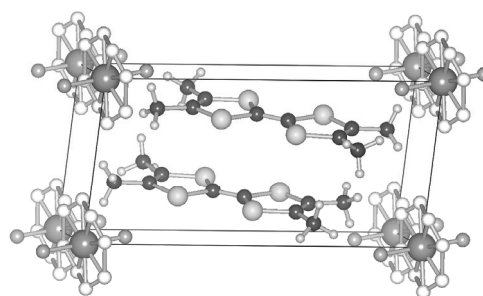


(図1) TMTTF 系一次元有機導体の圧力 - 温度相図

【(TMTTF)₂TaF₆の結晶構造と電子状態】

得られた(TMTTF)₂TaF₆の結晶構造を図2に示す。TaF₆の結晶構造は期待通りに、他のTMTTF塩と同型であり、格子定数はSbF₆塩に比べて大きく、Jeromeの一般化相図においてSbF₆塩よりも陰圧側に位置しているものと考えられる。予備的なESR測定を行ったところ、磁化率は他の(TMTTF)₂X塩と同じく、温度と共に緩やかな減少を示すが基本的に弱い温度依存性を示す。10K近傍でESR線幅の発散的増大とともにg~2付近のESR吸収線が消失することにより、基底状態は反強磁性と考えられる。

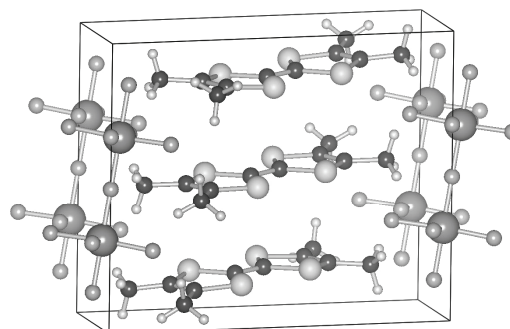
また、170K近傍でESR線幅の温度依存性にhumpがあり、この温度近辺で電荷秩序形成が起こっている可能性がある。これらの実験結果は、SbF₆塩を含めて最陰圧側に反強磁性相(AF-I)が存在していることを強く支持しているように、思われる。現在、精密な測定を進めており、詳細については当日報告する。



(図2) (TMTTF)₂TaF₆の結晶構造

【(TMTTF)₃Ta₂F₁₁の結晶構造と電子状態】

(TMTTF)₃Ta₂F₁₁の結晶構造を図3に示す。Ta₂F₁₁は組成比を反映して、強い三量体構造が観測される。本来1/6-filling系であれば金属的な挙動が期待されるが、3量体間の相互作用は特に鎖内方向に弱い。実際、磁化率は基本的に孤立系で期待されるWeiss温度の小さなCurie的な温度依存性を示している。詳細については当日に報告する。



(図3) (TMTTF)₃Ta₂F₁₁の結晶構造

【文献】

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁰ M. Itoi, C. Araki, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 023701.