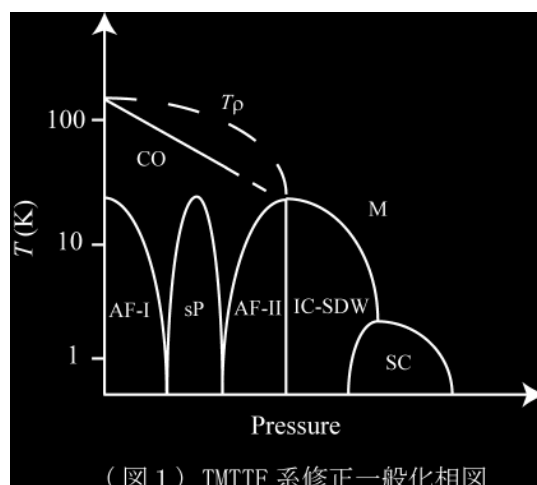


3C13 一次元電子系 TMTTF 塩における一般化相図の新展開

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

【序論】一次元 1/4-filled 系 $(\text{TMTTF})_2X$ 塩は、電荷秩序相や競合基底状態の発見など近年再び注目を集め、我々も主に磁気共鳴の観点から研究を行ってきた¹⁻⁶⁾。加えて最近、東大物性研グループにより、一般化相図の最陰圧側に位置する $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ においても超伝導が発見され、スピン一重項状態が2つの反強磁性相に挟まれているという修正一般化相図が提唱された⁷⁾。一方同時に、リエントラント反強磁性相の是非や異常超伝導相の起源など、新たな未解決な問題も生じている。我々はこの修正一般化相図の是非、基底状態や常磁性相の詳細な電子状態を理解するために、



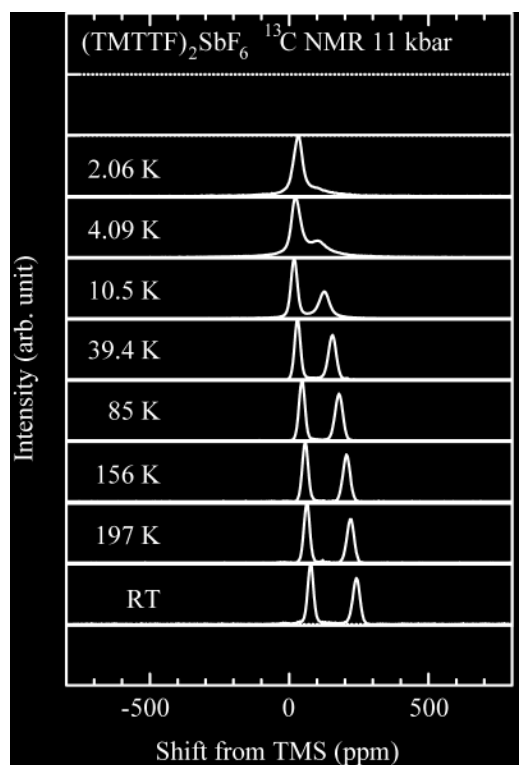
(図1) TMTTF 系修正一般化相図

- 1) $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ の高圧下での ^{13}C -NMR 測定
 - 2) $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ より陰圧側に位置すると考えられる $(\text{TMTTF})_2\text{TaF}_6$ の構造、物性測定
 - 3) sP 相と AF-II 相近傍に位置すると考えられる $(\text{TMTTF})_2\text{I}$ の構造、物性測定
- の研究を行っている。本発表では、これらの研究を合わせて報告する。

【 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ の高圧下での ^{13}C -NMR 測定】

競合電子相の電子状態を微視的な観点から理解するために、 ^{13}C -NMR 測定を行っている。NMR 測定は、TMTTF 分子中央部の C=C 二重結合部分を ^{13}C で同位体置換した試料に対しておこなった。圧力印加は NiCrAl-BeCu 二重セル、圧力媒体は当初は Daphne7373 オイルを用いていたが、より高圧力領域での静水圧性を高める Daphne7474 に変更した。主要な低圧領域で再現性を確認している。圧力セルごと回転が出来るようにプローブを作成し、角度依存測定が行えるようにしている。 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ 塩の単結晶試料に対して圧力下 NMR 実験を行った。温度変化測定は、いわゆる Magic-angle 配置で行っている。

$(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ 塩は、常圧では 8K 近傍で反強磁性相転移を起こす。実際、常圧での ^{13}C -NMR 測定では、転移点直上で臨界発散に由来すると考えられる T_1^{-1} の顕著な増大と、転移温度以下で内部磁場由来する吸収線の分裂が観測された。11kbar の静水圧を印加



(図2) 11kbar における吸収線の温度変化

すると電荷秩序転移は急速に下がり、同時に反強磁性転移は抑制され、低温でスピンギャップ生成に由来すると思われる吸収線の T_1^{-1} の急激な減少が観測される。2つある ^{13}C 独立サイトの電子密度の違いに由来する吸収線が低温で 1 本になりスピン一重項を示唆しているが、Knight-shift(常磁性相)の明瞭な変化は見られずこの基底状態はミステリーである。さらに圧力を加え 17kbar になると反強磁性相に由来すると考えられる吸収線の急激な増大が観測される。25kbar になると吸収線の分裂も臨界発散も明確になり長距離磁気秩序が起こっていると考えられる。同時に反強磁性相転移温度も上昇している。詳細については当日報告する。

【(TMTTF)₂TaF₆ 塩および(TMTTF)₂I 塩の結晶構造と電子状態】

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。TaF₆ は SbF₆ よりもイオン半径が大きく、一般化相図において SbF₆ 塩よりさらに陰圧側に位置すると予想される。また、上述の(TMTTF)₂SbF₆ 塩の 5kbar~15kbar 領域で観測される高圧スピンギャップ相は、明瞭な Knight-shift が観測されない。AFII 相の陰圧領域を調べることも急務である。(TMTTF)₂I 塩は (TMTTF)₂PF₆ (sP)と(TMTTF)₂Br (AF-II)の間に位置すると考えられるが、室温での構造の報告があるだけで、物性測定は行われていない。我々はこれらの塩に対して室温、低温での構造や ESR, SQUID 測定を行っている。

(TMTTF)₂TaF₆ 塩は TMTTF 塩と Bu₄N₄TaF₆ とをジクロロメタン中で電気化学的酸化をすることにより得られる。(TMTTF)₂I は、TMTTF 分子をアセトニトリル中で I₂ による直接酸化で単結晶試料を得ている。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)を用いて測定した。

得られた(TMTTF)₂TaF₆, (TMTTF)₂I はおおよそ期待されている格子定数が得られ、当初の目的を果たしていると考えられる。(TMTTF)₂TaF₆ の ESR 測定を行ったところ、10K 近傍で ESR 線幅の発散的増大とともに $g \sim 2$ 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(AF-I)と考えられる。(TMTTF)₂I は ESR 信号が 20K 付近より急激に減少し何らかの相転移の存在が示唆される。ただし一般的な AF 相転移直上で観測される特徴的な線幅の増大(臨界発散)は明確でなく、現段階で SG 相か AF-II 相かの断定はできない。現在、精密な測定を進めており、詳細は当日報告する。

【文献】

- ¹ T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 213-216.
- ² K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3288-3294.
- ³ T. Nakamura, K. Furukawa and T. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 013707.
- ⁴ S. Fujiyama and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 014705.
- ⁵ T. Nakamura, K. Furukawa and T. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 064715.
- ⁶ F. Iwase, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys.: Conf. Series*, in press.
- ⁷ M. Itoi, C. Araki, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 023701.