

2C17 (TMTTF)₂X 系の示す競合電子相の構造的理解

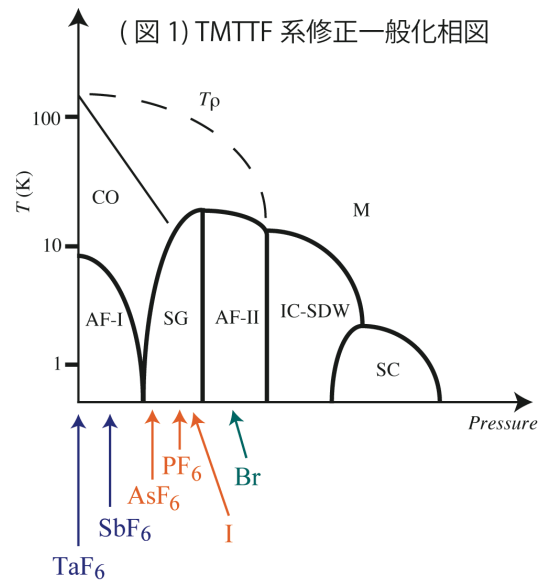
(分子研¹ 総研大² 岡山大³) 古川 貢^{1,2}, 杉浦 晃一², 岩瀬 文達³, 中村 敏和^{1,2}

【序論】一次元 1/4-filled 系(TMTTF)₂X 塩は、2000 年代初めの電荷秩序相の発見や、加えてここ数年の異常超伝導相などの発見など近年再び注目を集めている¹⁻¹³。我々は一次元有機導体(TMTCF)₂X 系の示す多彩な電子状態(圧力-温度一般化相図)に対して統一的な理解を行うために、

a) (TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}] (x~0.5) を用いた反強磁性(AF-I)-スピングャップ相(SG)境界の量子臨界性研究^{8,9}, b) (TMTTF)₂SbF₆ の超高压下での¹³C-NMR 測定^{10,11}, c) 圧力-温度一般化相図の最陰圧側に位置する(TMTTF)₂TaF₆ の開発ならびに構造、物性測定¹², d) SG 相と高压側の反強磁性相(AF-II)相近傍に位置する(TMTTF)₂I の構造、物性測定の研究を行

ってきた。それらの結果から、スピングャップ相(SG)が 2 つの反強磁性相(AF-I, AF-II)に挟まれて存在している事を明らかにした(図1)。また我々は、(TMTTF)₂PF₆ に対する¹³C-NMR 測定やパルス ESR 測定による緩和率測定から、この系のスピン一重項転移が従来考えられていた一次元性由来のスピンパイエルズ相転移ではなく、二次元系のスピングャップ相である可能性を提唱した^{5,13}。

我々は、このリエントラント型反強磁性相を含む修正一般化相図の発現機構ならびに、反強磁性に挟まれる異常なスピン一重項相の電子状態を理解するために、磁気共鳴ならびに構造解析研究を行っている。本発表では上記の問題を明らかにするため、特に一次元鎖間の相互作用に注目し、一連の塩に対する結晶構造解析ならびに重なり積分計算を行ったので報告する。



【一連の(TMTTF)₂X 塩に対する結晶構造解析】

(表 1) (TMTTF)₂X 塩の室温における結晶学的パラメータと基底状態

	TaF ₆	SbF ₆	AsF ₆	PF ₆	I	Br
<i>a</i> (Å)	7.1910(4)	7.1796(11)	7.1662(4)	7.1572(11)	7.0542(10)	6.9919(17)
<i>b</i> (Å)	7.6617(4)	7.6536(11)	7.6091(5)	7.5795(13)	7.4252(11)	7.3447(18)
<i>c</i> (Å)	13.523(1)	13.507(2)	13.3172(11)	13.213(3)	12.798(2)	12.611(3)
α (°)	81.227(6)	81.240(10)	82.006(5)	82.644(12)	87.300(11)	90.160(4)
β (°)	83.380(6)	83.421(11)	84.195(6)	84.720(13)	85.874(12)	93.052(6)
γ (°)	74.004(6)	73.966(9)	72.963(5)	72.406(10)	70.973(8)	108.894(6)
<i>V</i> (Å ³)	705.73(7)	702.93(19)	686.15(8)	676.60(2)	631.88(18)	611.7(2)
<i>R</i>	0.0792	0.0473	0.0520	0.0685	0.0498	0.0477
<i>wR</i>	0.1661	0.0572	0.0734	0.0849	0.0793	0.0561
G.S.	AF-I	AF-I	SG	SG	SG	AF-II
<i>T</i> _{CO}	175 K	155 K	100 K	65 K	-	~ <i>T</i> _N
<i>p</i> _{SC}	-	6 GPa	5 GPa	4.3 GPa	-	2.6GPa

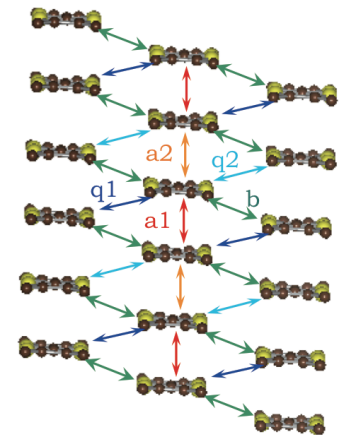
X線構造解析は、微量単結晶試料に対してマイクロ単結晶 X線回折装置(Rigaku 4176F07)を用いて行った。室温の結果を(表1)に示す。格子定数や単位胞体積はアニオンが小さくなるとともに減少している。電荷秩序温度、基底状態も系統的に変化し、化学圧力効果が達成できている事が分かる。これらの塩に対して、25Kの低温まで構造解析研究を行い、各温度での重なり積分を拡張 Hückel 法により見積もった。

【鎖間の重なり積分による(TMTTF)₂X塩の鎖間相互作用の見積もり】

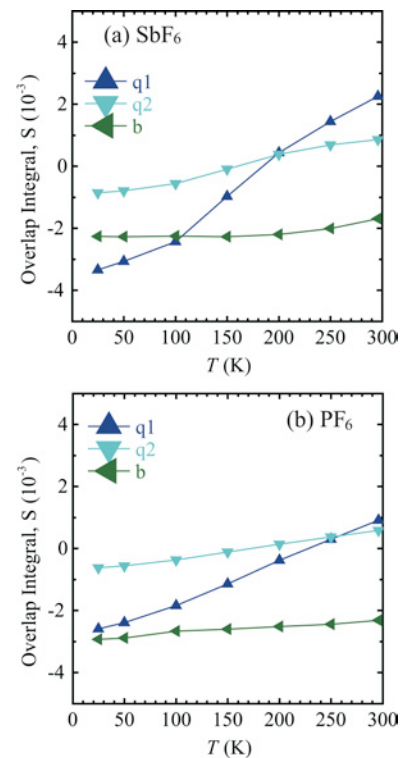
(TMTTF)₂SbF₆と(TMTTF)₂PF₆の重なり積分の温度依存性を(図3)に示す。(図2)は各重なり成分の定義である。すべての温度領域において、TMTTF分子の積層方向の重なり積分 a1, a2 が最も大きいことは明らかである。しかしながら、鎖間の磁気相互作用に着目すると、(TMTTF)₂SbF₆では基底状態直上で q1 が際だって大きいのに対し、(TMTTF)₂PF₆では、b と q1 の大きさがほぼ等しい。磁気的なフラストレーション効果が示唆され、スピンギャップ基底状態との相関が興味深い。一連の塩に対する結果から、TMTTF系では磁気相互作用ネットワークが化学圧力印可とともに系統的に変化していることが明らかとなった。詳細については当日報告する。

【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 M. Itoi, M. Kano, N. Kurita, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 053703.
- ⁷ M. Itoi, C. Araki, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 023701.
- ⁸ F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys.: Conf. Series*, **132** (2008) 012015.
- ⁹ F. Iwase, K. Furukawa and T. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 245126.
- ¹⁰ T. Nakamura, F. Iwase, H. Satsukawa, K. Furukawa and T. Takahashi, *J. Phys.: Conf. Series*, **150** (2009) 042137.
- ¹¹ F. Iwase, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys.: Conf. Series*, **215** (2010) 012063.
- ¹² F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 104717.
- ¹³ K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 043702.



(図2) 鎖間重なり積分の定義



(図3) 鎖間重なり積分の温度依存性