

## TTFCOONH<sub>4</sub> 塩ならびに類縁体の磁気共鳴研究

(分子研<sup>1</sup>, 総研大<sup>2</sup>, 物材機構<sup>3</sup>, 愛媛大院理工<sup>4</sup>)

中村 敏和<sup>1,2</sup>, 古川 貢<sup>1,2</sup>, 寺内 毅<sup>3</sup>, 小林 由佳<sup>3</sup>, 御崎 洋二<sup>4</sup>

Magnetic Resonance Investigation for TTFCOONH<sub>4</sub> and Its Analogue

(IMS<sup>1</sup>, SOKENDAI<sup>2</sup>, NIMS<sup>3</sup>, Ehime Univ.<sup>4</sup>)

T. Nakamura<sup>1,2</sup>, K. Furukawa<sup>1,2</sup>, T. Terauchi<sup>3</sup>, Y. Kobayashi<sup>3</sup>, Y. Misaki<sup>4</sup>

### 【序論】

近年, 電子物性とプロトンダイナミックスが関連している事を示唆する実験結果が報告されている[1,2]. これらの系では顕著な同位体効果など, 容易には説明できない現象も多数観測されている. (TTFCOO)[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]は物材機構の小林グループによって開発された新規な有機伝導体である. 図のように, 構成分子の TTFCOO · NH<sub>4</sub> は, 一次元カラム構造を取るが, TTFCOO<sup>-</sup>も NH<sub>4</sub><sup>+</sup>も閉殻

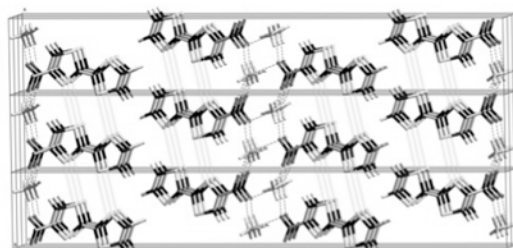


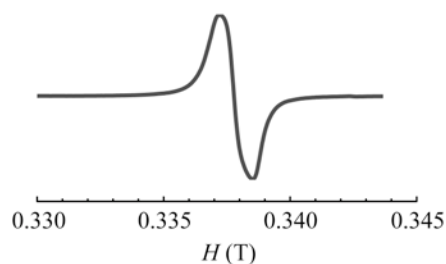
図1 (TTFCOO)[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>] の構造

であり本来電気は流れないはずある. ところが, 結晶化時に NH<sub>3</sub>が入ることでセルフドーピングされ, 伝導体になっていると考えられている[1]. 一方, 粉末試料しか得られていないこともあり, 微視的な観点からの電子状態解明は行われていなかった. しかしながら, 以下に述べるように, その電子状態やプロトンダイナミックスが明らかになりつつある.

### [(TTFCOO)[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]系の強磁場 ESR

W-band(94GHz)領域の強磁場 ESR 測定により, (TTFCOO)[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]系の電子状態を調べた[3]. *g* 値の異方性は小さく X-band では十分な分離が行えないが, W-band測定では粉末 ESR パターンが観測され, ここから *g* 主値, 線幅を決定し, 単結晶試料と同等の情報を得る事が出来た. 併せて, 量子化学計算を行うことにより, 観測している信号が, TTFCOO 中性ラジカルに由来していて, スピンは主にホール的な TTF に分布していることが分かった. SQUID による磁化率結果と, ESR 信号強度から見積もった磁化率に対応していて, 双方が本質的であること. この系は金属的ではないが, 室温付近ではかなりの熱励起スピンの発生していて, ナローギャップ状態が達成できていることが明らかとなった. このギャップは, バンド絶縁体に由来するものとしては非常に小さく, おそらくは強相関

(a) X-band (9.489007GHz)



(b) W-band (93.9817GHz)

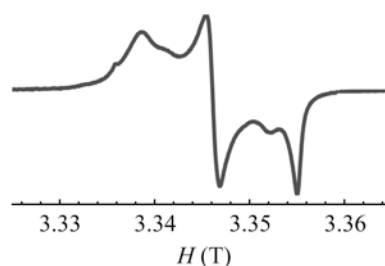


図2 X-band, W-band ESR スペクトル

性かランダムポテンシャルに由来するもので、金属状態になる一步手前の状態まで実現できている物と考えられる。

### 【(TTF<sub>2</sub>COO)[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]系の<sup>1</sup>H-NMR】

本系の電子状態、分子運動、イオン伝導の是非を含め<sup>1</sup>Hのダイナミクスを理解するために固体広幅<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。伝導を担うTTF<sub>2</sub>COO分子とドーパ量を支配しているアンモニウム(アンモニア)サイトがあるので、任意性を減らすため重水素化した(TTF<sub>2</sub>COO)[(ND<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(ND<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]とpristine試料対して測定を行った。図はD体の<sup>1</sup>H-NMRスピン格子緩和率 $T_1^{-1}$ (69MHz, 95MHz)の温度依存性を示したものである。

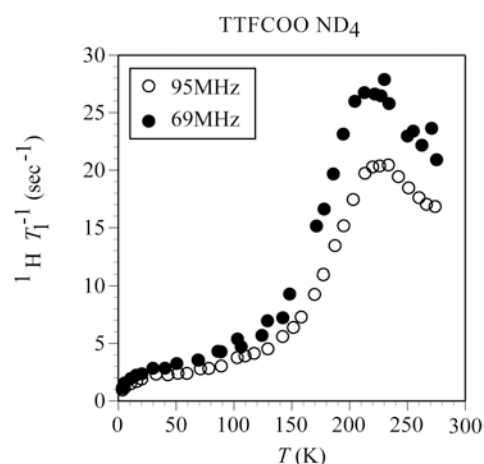


図3 <sup>1</sup>H-NMRスピン格子緩和率

和率は顕著な周波数依存性を示す。200K近傍ではピーク構造を示すことから、高温部では分子運動が支配的であると考えられる。また低温では、 $T_1^{-1}$ の温度依存性が $T^{0.5}$ 乗に比例するように見えることから一次元スピン拡散が支配的なように思える。しかしながら、バンド計算の結果からは2次元的なフェルミ面が予想されており[4]、未解決な部分も残っている。

### 【TTPCOO系の電子状態】

金属性の向上のため、メインフレームをTTP骨格にした新規な分子が物材機構と愛媛大グループによって開発された[5]。TTP骨格は、TTF骨格に比べて $\pi$ 拡張性がかなり高く、電子相関の現象と次元性の向上が期待される。今回はこのTTPCOO系の電子状態を磁気共鳴(ESRおよびNMR)により調べている。(TTPCOO)[(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]系の<sup>1</sup>H-NMRスピン格子緩和率 $T_1^{-1}$ はTTF骨格の物と同様に、170K近傍でアンモニウムの運動に由来すると思われるピークを示す。分子運動の寄与が見えなくなる低温では、Korringa的な緩和率の減少を示し金属的な挙動が示唆されるが、20K以下で温度依存性が弱くなり局在化の可能性がある。この系の強磁場ESR観測を行ったところ一軸対称的な $g$ 値の異方性が観測された。二次元的な分子配列の可能性が示唆されるが詳細は検討中である。

### 【文献】

- <sup>1</sup> (a)Y. Kobayashi, M. Yoshioka, K. Saigo, D. Hashizume, and T. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 9995. (b)T. Terauchi, Y. Kobayashi, H. Iwai, A. Tanaka, *Syn. Met.* **162** (2012) 531.
- <sup>2</sup> H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, K. Takahashi, and H. Mori, *Tetrahedron Lett.* **53** (2012) 4385.
- <sup>3</sup> K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Kobayashi and T. Ogura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 053701 (4 pages).
- <sup>4</sup> 小林由佳他, 物理学会 2011年「秋季大会」(富山大) 24pTG-3~24pTG-5.
- <sup>5</sup> T. Terauchi, Y. Kobayashi and Y. Misaki, *Tetrahedron Lett.* **53** (2012) 3277.