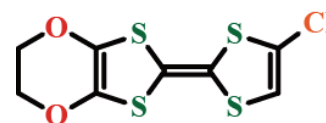
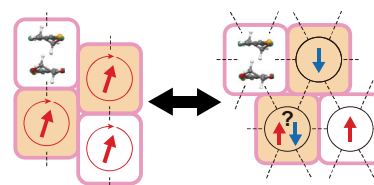


(京大低物セ¹、京大院理²、名城大農³、分子研⁴、豊田理研⁵)○石川 学^{1,3}、前里 光彦²、中野 義明¹、平松 孝章^{1,3}、賣市 幹大⁴、大塚 晃弘¹、
矢持 秀起¹、齋藤 軍治^{3,5}Pressure effect on the phase transition behavior of (EDO-TTF-Cl)₂PF₆(LTM Center, Kyoto Univ.,²Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.,³Fac. Agr., Meijo Univ.⁴Inst. Mol. Sci.,⁵Toyota
Phys. and Chem. Res. Inst.)○Manabu Ishikawa^{1,3}, Mitsuhiro Maesato², Yoshiaki Nakano¹, Takaaki Hiramatsu^{1,3}, Mikio Uruichi⁴,
Akihiro Otsuka¹, Hideki Yamochi¹ and Gunzi Saito^{3,5}

【序】 特異な金属—絶縁体転移を示す陽イオンラジカル塩 (EDO-TTF)₂PF₆ [1]への化学修飾による新規相転移物質開発を目指し、ドナー分子である EDO-TTF のビニル位に塩素原子を1つ導入した (EDO-TTF-Cl)₂PF₆ (**1**)を得た。**1** もまた母物質とは異なる特異な相転移を示し、基底状態が未だ確定していない新奇な物質である。昨年度の本討論会で報告した様に[2]、ドナーは室温で積層カラム構造を形成しており、擬1次元的な電子状態を持っている。室温からの冷却に伴ってドナー分子間の相対配置が変化し、ドナー層内の分子配列パターンは BEDT-TTF の塩における β型から β'型[3]へと変化する。即ち、室温では僅かに2量化した1次元的なカラム構造(図1左)が低温では強く2量化し、ダイマーを単位とする2次元的なレンガパターン(図1右)へと変化する様な次元性クロスオーバー(DCO)が起きている事が分かっている。単位格子内に1スピンの持つダイマーが1つ含まれている低温相での拡張ヒュッケル計算の結果、スピントラステーションのある S=1/2 の三角格子の形成が示唆されている。図2(a)に示される35 K以下での磁化率の急激な減少に際し、ラマン分光測定の結果から各 C=C 伸縮バンドの線幅は単調に減少し、ドナーの電荷は均一であるという結果が得られている他、X線回折にも明瞭な散漫散乱は観測されなかった。そのため、この物質の基底状態は反強磁性秩序、もしくは Resonating Valence Bond 状態である可能性が考えられた。今回この物質 **1** について、ESR による単結晶のスピンの磁化率の異方性を測定し、基底状態や相転移挙動についてより詳細に検討し、その相転移挙動が最大約 3 GPa の静水圧によってどの様に変化するか調べたので報告する。

【結果と考察】 **1**について、単結晶の導電面内である a*方向

EDO-TTF-Cl



Q1D Paramagnetic ↔ 2D Antiferromagnetic

図1. **1** の DCO の模式図。スピンを矢印で、有効なダイマー(4角形)間相互作用を点線で示した。

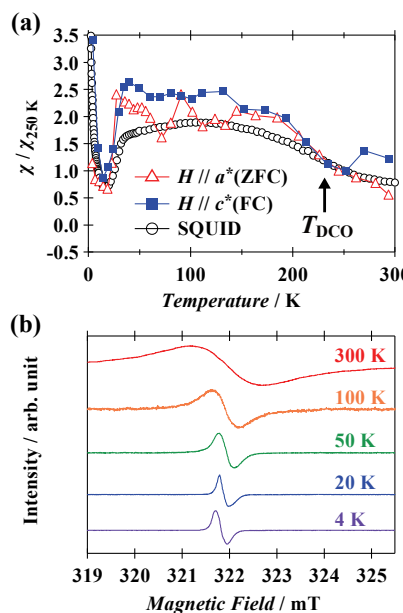


図2. (a) **1** の規格化したスピンの磁化率および静磁化率、(b) H // c* (FC) の ESR シグナルの温度変化。

および導電面に垂直な c^* 方向に磁場を印加した際のスピン磁化率の温度依存性を測定した。図2(a)において、 $H // a^*$ はゼロ磁場冷却後の昇温過程(ZFC)、 $H // c^*$ は磁場下での冷却過程(FC)のデータをそれぞれ示しており、スピン磁化率および静磁化率の温度変化はそれぞれ250 Kの値で規格化したものである。スピン磁化率は、サンプル量が少なく縦軸のばらつきが大きいものの、共に静磁化率の挙動と類似しており、誤差以上の異方性は認められなかった。また図2(b)に示す様に、磁化率が急激に減少した35 Kの前後(50-20 K)においてESRシグナルは明瞭な幅広化やシフトを起こさず、むしろ線幅は減少した。このことから、35 K以下で磁化率が急激に減少した起源は反強磁性秩序の発達ではなく、スピンサイト周囲の対称性が保たれたままスピン1重項が形成されるResonating Valence Bond状態である可能性が高まったと考えている。今後、 ab 面内の磁場方向依存性の測定を行い、再現性の確認を行っていく予定である。

次に、各圧力下における電気抵抗率の温度変化を測定した結果について述べる。測定は結晶長軸である b 軸方向、即ちHead-to-Tail型積層カラム方向について4端子法を用いて行った。圧力の印加にはクランプセルを用い、圧力媒体には出光ダフネ7373、または7474を用いた。図3(a)の常圧の電気抵抗率に見られた230 K近傍の変曲点はDCO温度(T_{DCO})に対応しており、0.5 GPa以上の圧力ではこの変曲点は観測されなかった。図3(b)には室温における電気抵抗率の圧力変化が示してあり、約1 GPaに極大が観測された。図3(c)に示す様に、各圧力について300 K近傍および200 K近傍の活性化エネルギーをプロットすると、300 K近傍の活性化エネルギーは0.5 GPa程度の圧力印加に対して顕著な増大を示し、その後ほぼ線形な変化を示した。これに対し、200 K近傍の活性化エネルギーは常圧からほぼ線形に減少した。このことから、300 K近傍では加圧による格子の圧縮に伴ってDCOが起きたと考えた。また、約3 GPaまでの圧力では絶縁体から金属や超伝導体への相転移は見られなかった。これは常圧における低温相のダイマー間重なり積分値がおよそ 6×10^{-3} 程度と小さかったためだと考えられるが、活性化エネルギーは圧力印加によって減少を続けていた。そこで活性化エネルギーの圧力変化に対する線形フィッティングを行い、その外挿値として活性化エネルギーがゼロとなる印加圧力を求めたところ、約4 GPaで金属化に十分なダイマー間相互作用が得られると予測された。

《参考文献》

- [1] H. Yamochi and S. Koshihara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 024305 (2009)
- [2] 石川 学 他、第8回分子科学討論会 2014 東広島 2D06
- [3] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, 71, 2509-2526

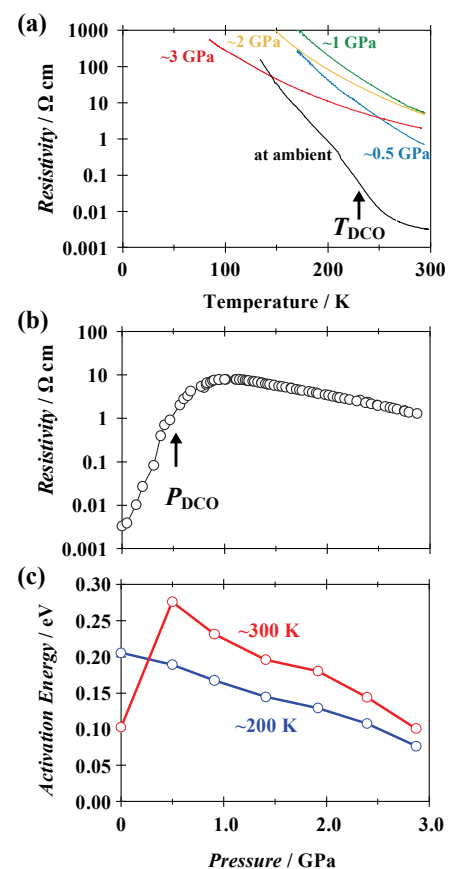


図 3. 1 の(a) 電気抵抗率の温度変化、(b) 室温比抵抗、および(c) 活性化エネルギーの圧力依存性。