

電荷秩序物質 (TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂] の相転移挙動

¹京大院理, ²京大環安保, ³分子研, ⁴高エネルギー加速器研究機構
 ○平原 誉士¹, 村上 賢太郎¹, 上中 敬太¹, 石川 学², 大塚 晃弘^{1,2}, 中野 義明^{1,2}
 矢持 秀起^{1,2}, 春木 理恵⁴, 熊井 玲児⁴, 足立 伸一⁴, 賣市 幹大³

Phase transition behavior of the charge ordered material, (TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂]

○Takashi Hirahara¹, Kentaro Murakami¹, Keita Uenaka¹, Manabu Ishikawa²
 Akihiro Otsuka^{1,2}, Yoshiaki Nakano^{1,2}, Hideki Yamochi^{1,2}, Rie Haruki⁴, Reiji Kumai⁴
 Shin-ichi Adachi⁴, Mikio Uruichi³

¹ Division of Chemistry in Graduate School of Science, Kyoto University

² Agency for Health, Safety, and Environment, Kyoto University

³ Institute for Molecular Science

⁴ High Energy Accelerator Research Organization

【Abstract】

The electronic structure of (TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂] (**1**), for which the [+1, 0, +1] charge distribution in a TMTTF trimer at 300 K is reported, is regarded as a charge ordered state in an extended concept based on the charge distribution on TTF cores^[1]. In this study, the thermal phase transition behavior of **1** is demonstrated. The structural and physical properties implied the temperature independent charge on [TTF(CO₂)₄H₂]²⁻, in which TTF core is neutral and total molecular charge is -2. On the other hand, the charge rearrangement transition in TMTTF trimer is suggested, in which high temperature paramagnetic state with [+1, 0, +1] type charge disproportionation undergoes to low temperature nonmagnetic phase with the [+2/3, +2/3, +2/3] uniform charge.

【序】

電荷秩序状態にある分子結晶中では, 同一分子種の電荷が不均一になっており, それが長距離秩序を持った配列を形成している. この様な物質に光や熱, 圧力などの外部刺激を印加すると, 導電性や磁性などの物性の顕著な変化, 即ちスイッチング機能が発現する場合がある. この様な物質には応用の可能性が考えられるほか, その特異な電子物性そのものにも学術的な関心が向けられている.

我々は, Fig. 1 に示した TMTTF および [TTF(CO₂)₄H₂]²⁻ を成分分子として, 全分子種がテトラチアフルバレン (TTF) の誘導体で形成された周期的混晶 (TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂] (**1**) を作製した. また, この塩が 300 K 近傍において [TTF⁰(CO₂)₄H₂]²⁻, TMTTF⁺, TMTTF⁰, TMTTF⁺ で示される電荷配列を持ち, TTF 核に着目すると電荷秩序状態であることを既に報告した^[1]. 今回この塩に対して, 新たに

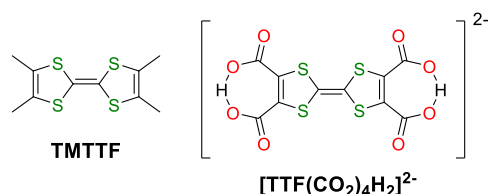


Fig. 1. The structure of utilized molecules

ラマンスペクトル, 結晶構造, および磁化率の温度変化の測定を行ったところ, 顕著な相転移を示す物質であることが明らかとなったので報告する.

【実験】

X線回折実験は不活性ガス気流下, 30 Kでは 0.68887 \AA , 他の温度では 0.71073 \AA の波長の線源を用いて行った. 250-297 K の電気抵抗率測定は定電圧二端子法によって行った. 7-290 K のラマン分光測定では, 分子の短軸および長軸方向に偏光した 633 nm のレーザー光 ($63 \mu\text{W}$) を試料表面に入射した. ランダム配向試料に対する磁化率測定では, 0.1 T の磁場を印加した.

【結果・考察】

Fig. 2 に **1** の 30 K における結晶構造を示した. 分子積層様式について検討した結果, 先行研究[1]において調べられた 300 K での結晶構造と同様の ring-over-bond 型の積層様式であった. **1** の電子構造について調べるために隣接分子の HOMO-HOMO 間の重なり積分を計算した. 300 K および 30 K の積層カラム内の重なり積分の値は $6\sim 8 \times 10^{-3}$ であったのに対し, カラム間の値はこれより一桁以上小さかったことから, **1** は積層方向での相互作用が大きい一次元性の強い電子系であることが示された. 分子積層方向に沿った **1** の室温電気抵抗率は $1.5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ であり, 0.30 eV の活性化エネルギーを持つ半導体であった.

Fig. 3 に反磁性成分を補正した **1** の磁化率(2-290 K)を示す. モデルフィッティングを検討した結果, Singlet-Triplet モデルがおおよそ良い一致を示し, 基底状態は非磁性であると結論した.

この常磁性から非磁性への変化を, 7 K~290 K で行ったラマン分光測定によって追跡し, 各温度における分子価数を推定したところ, $[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ 分子は測定温度域において常に TTF 核が 0 価で, 分子全体としてジアニオンであると推定された. これに対し, 全ての TMTTF の価数は 7 K において, $+2/3$ であると推定された. これらの結果から, 高温常磁性状態から低温非磁性状態への変化は, Fig. 4 に模式化した通りの TMTTF トリマー内での電荷配列の変化に伴う相転移によるものであると推定した. 以上のように, $(\text{TMTTF})_3[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ の相転移挙動は TMTTF トリマー内における価数転移と連動していることが明らかとなった. 各温度における構造, 物性, および分光測定の詳細については当日の講演にて報告する.

【参考文献】

[1] 村上, 上中, 石川, 中野, 賣市, 大塚, 矢持, 第11回分子科学討論会, 3C02 (2017).

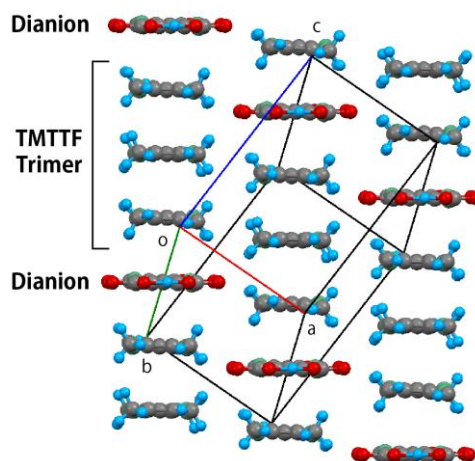


Fig. 2. Molecular packing of **1** at 30 K

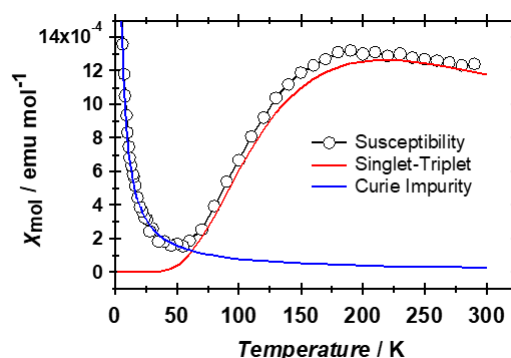


Fig. 3. The magnetic susceptibility of **1** with the applied fitting curves

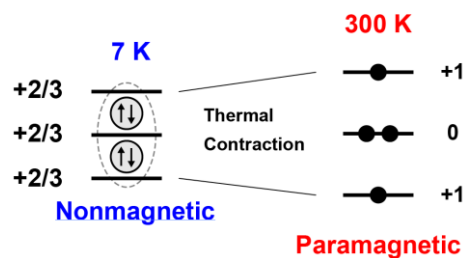


Fig. 4. Schematic illustration of the configuration of four electrons in a TMTTF trimer in **1**