

4A06 有機導体(TMTTF)₂X の分子構造とスピン構造の相関

(分子研) 古川 貢, 原 俊文, 中村 敏和

【序】

有機導体の研究は現在までに数多くなされており,中でも TMTTF (図 1)は,ドナーをかえることにより,スピンパイエルスや SDW, 電荷秩序などのさまざまな電子物性が発現することから,多くの研究者の注目を集めている.近年,対称性の違いによりカウンターイオンを系統的に調べ,ESR 線幅の異方性から 3 種の電荷秩序が存在することを明らかにした¹.しかし,電荷秩序状態のメカニズムやスピン構造と分子構造との相関は,ほとんど理解されていない.そこで,本研究の目的は有機導体(TMTTF)₂X のスピン構造と分子構造との相関を解明することである.スピン構造を解明するために,(TMTTF)₂X (X = Br, SbF₆)の ESR スペクトルを測定した.また,密度汎関数法による分子軌道計算から *g* 値の理論計算を行い,実験的に得られたスピン構造と分子構造との相関の解明を試みた.SbF₆ 塩は,150 K 近傍で電荷秩序相転移し,8 K で反強磁性相転移すること,Br 塩は,16 K で反強磁性相転移することがすでに報告されている¹.

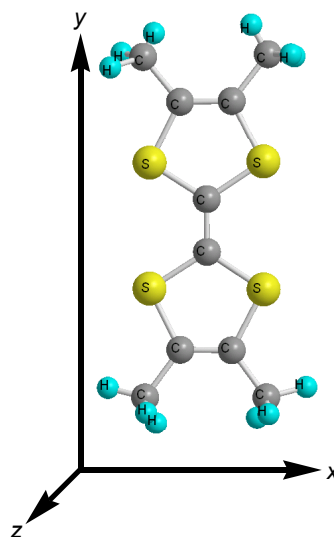


図 1. TMTTF 分子.

【実験】

X-band (~9.5GHz) 単結晶 ESR スペクトルの測定は Bruker E500/E680 spectrometer で 3.5-300 K の温度領域で測定した.分子軌道計算は Gaussian03 を用いて行い,*g* 値は GIAO(Gauge-Including Atomic Orbital)法²により計算した.

【結果と考察】

(TMTTF)₂SbF₆, 及び(TMTTF)₂Br より得られた *g* 値の温度依存性を図 2 に示した.

Br 塩では 20 - 300 K の温度領域で,*g* 値は温度によらず一定であり,16 K 以下では反強磁性相転移に伴った *g* シフトが観測された.一方,SbF₆ 塩では,20 K 付近での反強磁性相転移揺

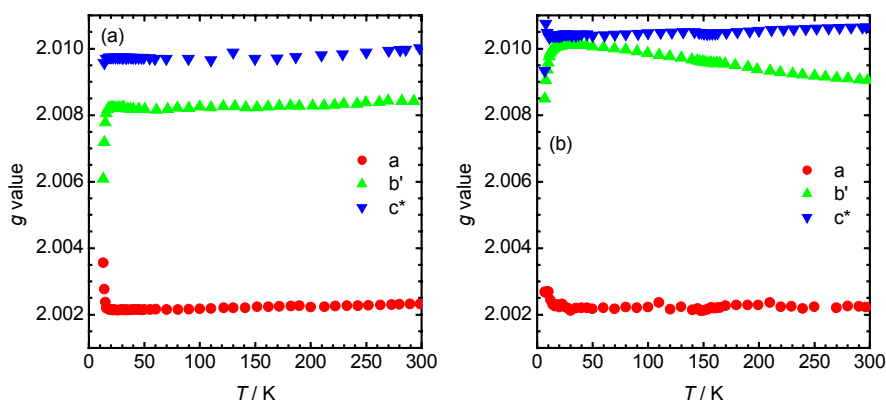
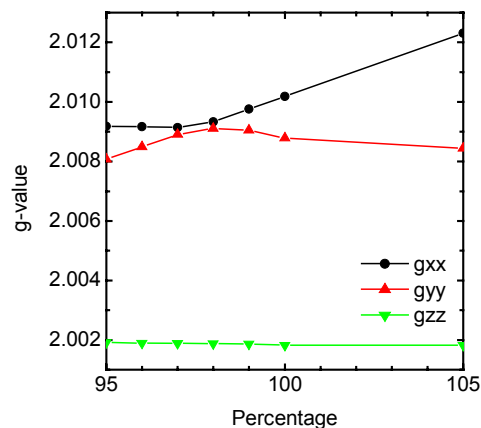


図 2. (a)(TMTTF)₂Br, および(b) (TMTTF)₂SbF₆ の *g* 値の温度依存性

らぎに伴う g シフトのみならず, 20 - 300 K の温度領域でも, 温度低下に伴う bc 面内で, 異方性が小さくなるという異常 g シフトが観測された.

SbF_6 塩は 150 K 付近で電荷秩序状態への転移があることが報告されている¹. 観測された異常 g シフトは, その相転移点で生じているわけではなく 20 - 300K というかなり広い温度領域にわたってシフトしている. したがって, 観測された異常 g シフトは電荷秩序状態のような電子物性的相転移による影響とは考えられない. さらに, 異常 g シフトが観測された温度領域では, 磁気物性的相転移も報告されていない

図 3. GIAO 法に基づいた g 値の TMTTF 分子の長軸方向の長さ依存性. 永田理論のようなスピンの長距離秩序の発達による g シフト³とは考えられない. Br 塩, SbF_6 塩ともに g 値は 2.002 から 2.011 の範囲内であることより, g 値そのものは TMTTF 分子の分子構造に大きく依存していると考えられる. 例えば, 温度低下に伴った異方的な化学結合の収縮により, 分子構造が歪められたことによる g シフトが生じることが予想される. そこで, TMTTF 分子の分子構造と g 値との関係を調べるために, g 値の理論計算を試みた. 図 3 に, g 値の y 軸方向の収縮率依存性を示した. 大きな収縮率依存性が見られ, 約 2%収縮すると, g_{xx} と g_{yy} が等方的になることが明らかになった. 一方, x 軸方向の収縮に対しては, ほとんど g 値の変化は見られなかった. TMTTF 分子の g 値は, 分子長軸方向に対して敏感であり, 異常 g シフトが分子構造の微妙な変化に起因していることを示唆している. 現在, この分子構造歪みに伴う波動関数のスピン密度変化について検討を行っている.



【まとめ】

(TMTTF)₂X (X = Br, SbF₆)単結晶 ESR スペクトルを測定し, g 値の温度依存性を調べた. その結果, SbF_6 塩で 20-300K という広い温度領域での異常 g シフトを観測した. 密度汎関数法を用いた分子軌道計算および GIAO 法による g 値の理論計算を行い, その異常 g シフトは分子構造の熱的变化を反映していることを明らかにした. 当日は, 計算結果の詳細, 及び, 分子構造, 結晶構造とスピン構造の相関について議論する予定である.

¹ T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 213-216 (2003).

² G. Schreckenbach and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3388-3399 (1997).

³ K. Nagata and Y. Tazuke, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **32**, 337 (1972).