

TMTTF 系のスピン構造

(分子研¹・総研大²)○古川貢^{1,2}, 原俊文¹, 中村敏和^{1,2}

【序】

TMTTF 分子は、カウンターアニオンの対称性に依存し、種々な電荷秩序状態を形成し、また低温側では、spin-Peierls(SP)転移、反強磁性転移、SDW といった多岐に渡る電子状態を形成することが知られている¹。本研究の目的は、有機導体 TMTTF 系のスピン構造を解明することが目的である。

PF₆塩では 19K 以下で SP 相に、Br 塩では 15K 以下で反強磁性相へと転移し、カウンターアニオンの種類によって異なる基底状態をもつことが知られている¹。そこで、基底状態および常磁性相でのスピン構造と分子構造との相関を明らかにするために、単結晶 ESR スペクトル測定および X 線結晶構造解析を行った。

一般に相転移点の直上と直下ではスピンの挙動が異なる。反強磁性相転移が生じた場合には、スピン相関が強くなるために、スピン-格子緩和時間は短くなり、一方、SP 転移ではスピン相関は弱くなり、 T_1 は長くなることが期待される。スピン緩和時間はスピンダイナミクスを反映する物理量なので、詳細なスピン構造を解明する有力な情報を得ることが期待できる。そこで、パルス ESR システムを使用してスピン-格子緩和時間の温度依存性を調べた。パルス ESR システムの測定限界(数十 ns)を超えないためには、スピン-格子緩和時間が十分に長い必要がある。つまり、cw-ESR スペクトルの線幅が十分に狭い必要がある。PF₆塩、Br 塩の相転移点近傍での、ESR 線幅は共に 1 G 未満と十分に狭く、今回のテーマにあった系である。したがって、本研究では、(TMTTF)₂X (X = PF₆, Br)の 2 つの塩を比較した。

【実験】

cw-ESR スペクトル測定には Bruker E500 スペクトロメータを、pulsed ESR スペクトル測定には Bruker E680 スペクトロメータを使用した。単結晶 ESR スペクトルは、1 軸回転ゴニオメータを使用して ESR スペクトルの角度依存性を 10 - 300 K の温度領域で測定した。緩和時間測定には、一般的に固体の場合には、スピン-スピン緩和時間 T_2 は装置の測定限界より十分に早いために、電子スピンの echo を検出することは不可能である。したがって、Free Induction Decay (FID)を用いて、inversion recovery 法($\pi - \tau - \pi/2$)を使用して 8 - 45 K の温度領域で T_1 を測定した。単結晶 X 線回折は、Rigaku R-AXIS IV に MERCURY CCD 検出器を組み合わせ、100 K - 296 K の温度領域で測定し、解析には CrystalStructure を使用した。

【結果と考察】

PF₆塩、Br 塩のそれぞれに対して、単結晶 ESR スペクトルを測定し、 g テンソルの温度依存性を調べた。図 1 に PF₆塩、Br 塩に対する ESR スペクトルから得られた g 値の温度依存性を示した。 g 値の温度依存性は 2 つの領域に分離することができる。(1)300K から 20K までの温度領域の常磁性領域と、(2)20K 以下の、スピン相転移によ

り領域に分けることができる。

まず PF₆ 塩の領域(1)で、20K から 300K という広い温度領域で緩やかな g 値のシフトが観測された。 g テンソルの温度依存性を詳細に調べたところ、主値の異常シフトと、それに伴う主軸の回転が観測された。しかし Br 塩では異常 g シフトは観測されていない。つまりこの現象は、以下に示すようなカウンターアニオンの嵩高さの違いにより現れたスピン物性と考えることができる。 X 線結晶構造解析から、分子・結晶構造と異常 g シフトの相関を調べた。結合距離、結合角はどちらの塩でも、温度による大きな変化は観測されなかった。しかし、TMTTF とカウンターアニオン間の距離は Br 塩ではほとんど変化しないのに対して、PF₆ 塩では数%程度の変化が観測された。また TMTTF 分子の最隣接分子はカウンターアニオンであり、PF₆ のような嵩高いカウンターアニオンの場合には、静電ポテンシャルの変化が波動関数に摂動をもたらし、異常 g シフトが起こったと考えられる。その際に TMTTF 分子上のスピン密度分布にも影響があり、 g テンソルの主軸の回転が生じたと考えられる。

領域(1)と(2)の間で相転移が生じており、領域(2)では、長距離秩序の発達による g シフトが観測されている。この相転移に関する詳細な知見を得るために、10 K から 40 K の温度領域で電子スピンのスピン-格子緩和時間 T_1 測定を行った。PF₆ 塩から得られる緩和率 $1/T_1$ は、温度低下と共に減少しており、20 K あたりに変曲点が存在し、その温度以下で緩和時間が長くなっていることを示している。ESR スピン磁化率の温度依存性と比較すると、上記変曲点は SP 転移点に一致する。上記のように、緩和率測定では基底状態と常磁性相でのスピンドYNAMIKSの違いを直接反映する情報を得ることができる。現在、PF₆ 塩での緩和率の異方性、および、基底状態の違いに関する直接的な情報を得るために Br 塩での T_1 の測定中である。当日は、領域(1)に対するスピン密度分布と分子構造との相関について、領域(2)に対しては緩和率の異方性とスピン構造について詳細に議論する予定である。

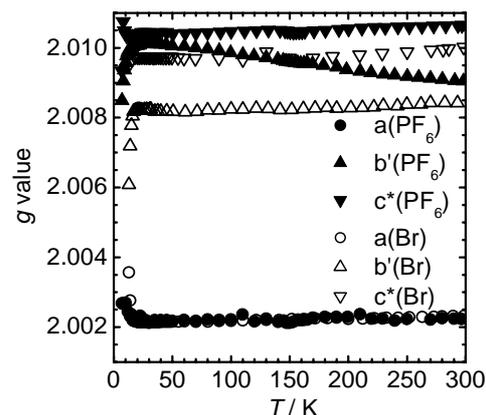


図 1. PF₆ 塩, Br 塩に対する g 値の温度依存性.

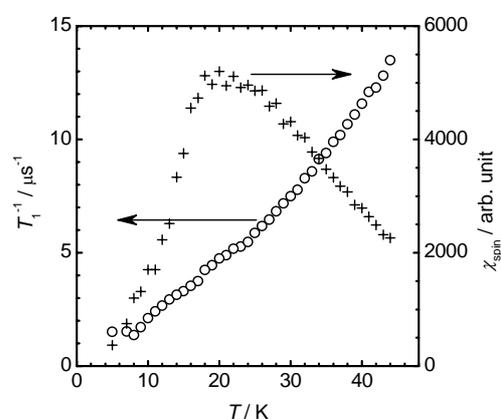


図 2. PF₆ 塩の b' 軸に対する緩和率 $1/T_1$ と χ_{spin} の関係.

¹ T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1998 and the references cited therein. s