

我々は一次元有機導体の電荷秩序状態とその起源を理解するために、おもに微視的な観点から TMTTF 系の電子状態に関する研究を行ってきた¹。さらに最近我々は、1)種々の TMTTF 塩に対する重水素効果による電荷秩序転移温度の顕著な上昇の発見、2)四面体アニオンを有する (TMTTF)₂ReO₄ に対して常磁性相における電荷秩序転移およびアニオン転移における電荷秩序の再配列の発見を行った。これらの発見を契機に進められた詳細な研究により、電荷秩序形成の起源にせまる知見を得ることが出来たので報告する。

TMTTF 分子の末端メチル基の全水素を重水素で置換した TMTTF-*d*₁₂は、TMTSF に対する重水素化の手法の一部に従って行った²。GC-MAS の結果から重水素置換率は 97%以上である。また、¹³C NMR 測定のために中央二重結合部を ¹³C に置換した TMTTF 分子を、¹³CS₂ から既報に基づき合成した^{3,4}。結晶は通常の電解法により作成した。ESR 測定は、Bruker E500 spectrometer と Oxford ESR900E cryostat を用いて行った。NMR 測定はすべて周波数 85.071MHz でパルス法にて行った。単結晶 X 線構造解析は、Rigaku R-AXIS IV (MERCURY CCD) と解析ソフトウェア Crystal Structure を用いて行った。

ESR 線幅の温度変化測定およびその異方性から、TMTTF 系の電荷秩序転移温度(T_{CO})ならびにその配列パターンに関する知見を得ることが知られている¹。八面体アニオンを持つ(TMTTF)₂SbF₆および(TMTTF)₂AsF₆に関して、重水素置換体(以下 D 体と略す)と天然存在比のもの(以下 H 体)との ESR 測定を行ったところ、SbF₆ 塩で約 8K、AsF₆ 塩で約 16K におよぶ T_{CO} 上昇が観測された。この T_{CO} の大きな上昇は、ごく最近誘電率測定からも確認されている⁵。また四面体アニオンを有する (TMTTF)₂ReO₄ では、158K でのアニオン秩序化に伴うスピン一重項転移に関しては重水素化で誤差の範囲内で転移温度の変化は観測されないが、新たに見つかった 225K 近傍の常磁性相の電荷秩序転移(後述)に関しては上記八面体アニオン系と同様に重水素化に伴う 8K 程度の大きな T_{CO} の上昇が観測された⁵。八面体アニオン系の電荷秩序に加え(TMTTF)₂ReO₄ での 225K における電荷秩序転移でも一次元鎖方向に -o-O-o-O-タイプの電荷秩序が起こっていると考えられるが、これらの電荷秩序形成は重水素化に非常に敏感であることが分かった。

有機導体において重水素化が顕著な影響を与えることはすでに幾つかの系で良く知られており、一般には CD の結合距離が CH より短いため、加圧方向へのシフト(いわゆる化学圧力効果)が期待される。しかしながら、本系の T_{CO} の変化を説明するには、現象論的には約 0.5kbar 程度の負圧が必要である。また後述するように、低温 X 線構造解析の結果からも単純な圧力効果からの説明はできない。さらに、 T_{CO} の圧力変化が一般の電子相に比べて大きいことも本当に純電子的な現象なのか未解決な問題である。これらのことから電荷秩序形成がアニオンの効果によるというモデルも排除できない。我々はこの問題を明らかにするために、H 体と D 体の (TMTTF)₂SbF₆ に対する ¹⁹F NMR 測定を行った(最近 UCLA グループからも H 体に関する ¹⁹F NMR 吸収線幅の報告が独立にあった⁶)。詳細は当日発表するが、スピン格子緩和率の解析から、いずれの塩に対しても八面体アニオンの運動は両塩とも電荷秩序転移形成とは独立に振る舞っている事が分かった。

(TMTTF)₂ReO₄ は 158K のアニオン秩序化にともなうスピン一重項転移温度以下で、一次元鎖方向に-o-o-O-O-タイプの電荷秩序を起こすことが知られている^{1,7}. 我々は TMTTF 系の電荷秩序形成を長距離クーロン力であまねく理解できるのかどうかを調べるために、(TMTTF)₂ReO₄ の常磁性相について ¹³C NMR 測定による再検討を行った. 中心二重結合部を ¹³C で選択的に同位体置換した試料に対して、マジックアングルの配置で吸収線の温度変化を測定した. ¹³C NMR の吸収線は、225K 近傍以下で各々2 本に分裂を示し、明瞭な電荷秩序転移の存在を示している. 実は、この 225K 近傍で、電気抵抗測定などで小さな異常があることが見いだされており、それに対応していると推測される^{8,9}. 一方 158K 以下では、NMR 吸収線の重心は急激なシフトを示し、スピン一重項転移と対応している. 同時に、電荷分離相からスピン自由度が消失していく過程で、NMR 吸収線の形は劇的に変化する. このことは 225K で-o-o-O-O-タイプの電荷秩序が生じ、158K ではアニオンポテンシャルによって安定化した-o-o-O-O-タイプの電荷再配列が起こっていると推測される.

電荷秩序形成に関する重水素効果を理解するために H 体と D 体の(TMTTF)₂SbF₆ および (TMTTF)₂ReO₄ の低温 X 線構造解析を行った. 格子定数は、双方の塩とも重水素化にともない、どの軸方向にも縮んでおり、T_{CO} の上昇を説明できない. 一方、TMTTF 系は一次元鎖方向にわずかに二量体化しているが、二量体間の TMTTF 分子面間距離を A、二量体内の距離を B とすると、各系で B/A の値は温度低下とともに大きくなるが、有るしきい値(~0.985)を越えたところで電荷秩序相が安定化するように見える. 重水素化に伴い B/A の値が増加する(二量体化が抑制される)ので、これらを考慮すると顕著な T_{CO} の増加を説明することが出来る.

我々は、これら一連の研究を通して TMTTF 系の電荷秩序形成(-o-O-o-O-)の主たる起源が長距離クーロン相互作用によるものであり、系に寄らず普遍的なものであると考えている. TMTTF 系では温度低下とともに一般に二量体が徐々に小さくなるが、電荷秩序相は有るしきい値をこえたところが安定化するように見える. つまり、1/4 占有バンドにおける電荷秩序形成と 1/2 占有バンドにおけるモット-ハバード絶縁相との競合で電子相が支配されるとも言える. 四面体アニオン系のスピン一重項基底状態は、純電子的な電荷秩序形成を凌駕するアニオンポテンシャルが、アニオン秩序化で形成し、電荷配列の再構築が起こるためと考えられる.

¹ T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 213.

² F. Wudl, E. Aharon-Shalom and S. H. Bertz: *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4612.

³ J.P. Ferraris, T.O. Poehler, A.N. Bloch and D.O. Cowan: *Tetrahedron Lett.* **27** (1973) 2553.

⁴ A. Mas, J.-M. Fabre, E. Torrilles, L. Giral and G. Brun: *Tetrahedron Lett.* **30** (1977) 2579.

⁵ F. Nad, P. Monceau, T. Nakamura and K. Furukawa: submitted to *J. Phys. Cond. Mat.*

⁶ W. Yu, F. Zhang, F. Zamborszky, B. Alavi, A. Baur, C.A. Merlic and S. E. Brown: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 121101.

⁷ Y. Nogami and T. Nakamura: *J. Phys. IV* **12** (2002) Pr9-145.

⁸ C. Coulon S.S.P Parkin and R. Laversanne: *Phys. Rev.* **31** (1985) 3583.

⁹ F.Nad and P.Monceau: *J. Phys. IV* **12** (2002) Pr9-133.