

有機導体 TMTTF 系の相転移点近傍の スピンドYNAMIX

(分子研¹・総研大²) 古川貢^{1,2}・原俊文¹・中村敏和^{1,2}

【序】

現在までに、TMTTF(図 1)は数多くの研究者によって調べられ、その基本的性質は明らかにされてきた。¹この分子は、カウンターアニオンと塩をつくり、 $(\text{TMTTF}^{0.5+})_2\text{X}^-$ という電子構造を持つ。2つの TMTTF 上に存在するひとつの不对電子が伝導性・磁性を担う。TMTTF 系はカウンターアニオンの種類により基底状態が異なることが知られている。さまざまな塩に対する電子状態に関しては Jerome らに相図²が報告されており、その議論も数多くなされてきた。中でも Br 塩と PF_6 塩では高温側では、同じ常磁性状態にあるにもかかわらず、その基底状態は、Br 塩では反強磁性相に、 PF_6 塩ではスピン-パイエルス相になることが知られている。我々は、現在までに Br 塩、 PF_6 塩の常磁性相でのスピン状態に注目してきた。両塩は同じ常磁性相ではあるが、 PF_6 塩でのみ異常 g シフトが観測されること、その起源が TMTTF - アニオンの静電相互作用にあることを明らかにしてきた。そこで、本研究では相転移点近傍でのスピン状態に注目する。上記に示した相転移はスピン転移現象であり、電子スピンの緩和時間を調べれば、転移による直接的なスピンドYNAMIXに関する情報が得られることが期待される。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。ただし測定対象は、パルス ESR システムの測定限界(数十 ns)のため、スピン - 格子緩和時間が十分に長い系に限られる。cw-ESR スペクトルの線幅は緩和時間と相関があるので線幅が狭いことが望ましい。 PF_6 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、パルス緩和時間測定の可能性が期待できる。そこで、有機導体 TMTTF 系の転移現象近傍でのスピンドYNAMIXと基底状態との関係を解明することを目的として、Br 塩、 PF_6 塩のパルス ESR により電子スピン緩和時間を測定した。両者の比較することにより相転移点近傍でのスピン構造の解明を試みた。相転移点近傍でのスピン - 格子緩和時間 T_1 、スピン - スピン緩和時間 T_2 の温度依存性を実験的に調べることにより、スピンドYNAMIXの知見を得た。

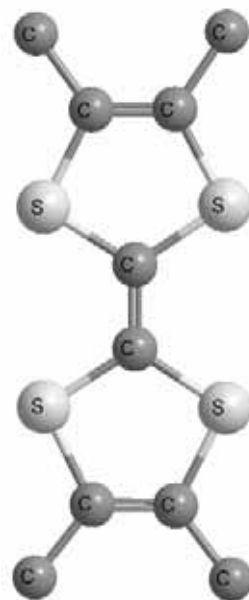


図 1. TMTTF 分子。

【実験】

Bruker E680 スペクトロメータを使用した。測定温度は OXFORD CF931 クライオスタット、ITC503 温度コントローラーにて制御した。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。Br 塩、 PF_6 塩共に測定は単結晶で行い、 a, b', c^* 方向に磁場を印加した場合の緩和時間を測定した。スピンエコー信号は観測できなかったため、cw-ESR の線幅と T_1, T_2 との関係式を用いることにより T_2 を間接的に得た。

【結果と考察】

図2にBr塩,PF₆塩におけるT₁の温度依存性を示した。両塩共に,T₁の温度依存性を以下の3つの領域に分けることができる。25 K - 室温 (温度領域A),相転移温度 - 25 K (温度領域B),相転移温度以下 (温度領域C)に分けることができる。領域Aでは,Br塩,PF₆塩共に常磁性領域である。そしてT₁の温度依存性は共に,T₁⁻¹に比例している。つまり,電子スピンのスピン - 格子緩和は直接過程で現されることを意味している。また,c*方向のT₁のみが大きな値を示しておりスピン相関が異方的であることを示している。また領域Bでは,c*方向でのみ緩和時間T₁の減少が観測された。この温度領域でスピン揺らぎが面間方向にのみ早くなっていることが分かる。領域Cでは,Br塩ではすべての方向でT₁の減少が観測された。一方,PF₆塩では,c*方向でのT₁の減少の後,すべての方向でのT₁の上昇が観測された。特に領域Cでは,Br塩とPF₆塩のT₁の温度依存性は,明らかに異なる挙動を示している。これは,基底状態の違いを反映しているものと考えられる。Br塩で全方向にT₁が減少しているのは,通常観測される磁気秩序転移と矛盾無い。また一方で,PF₆塩では,B領域で面内のスピン(あるいは電荷)揺らぎを伴う内部自由度変化があった後に,C領域でスピンギャップ状態へと系が移行していることを意味している。これらの結果は,このスピン-重項相は逐次的な電子状態変化を伴っていることを示唆している。当日は,T₂の温度依存性の結果も合わせ,相転移点近傍のスピンダイナミクスならびに電荷配列について議論する予定である。

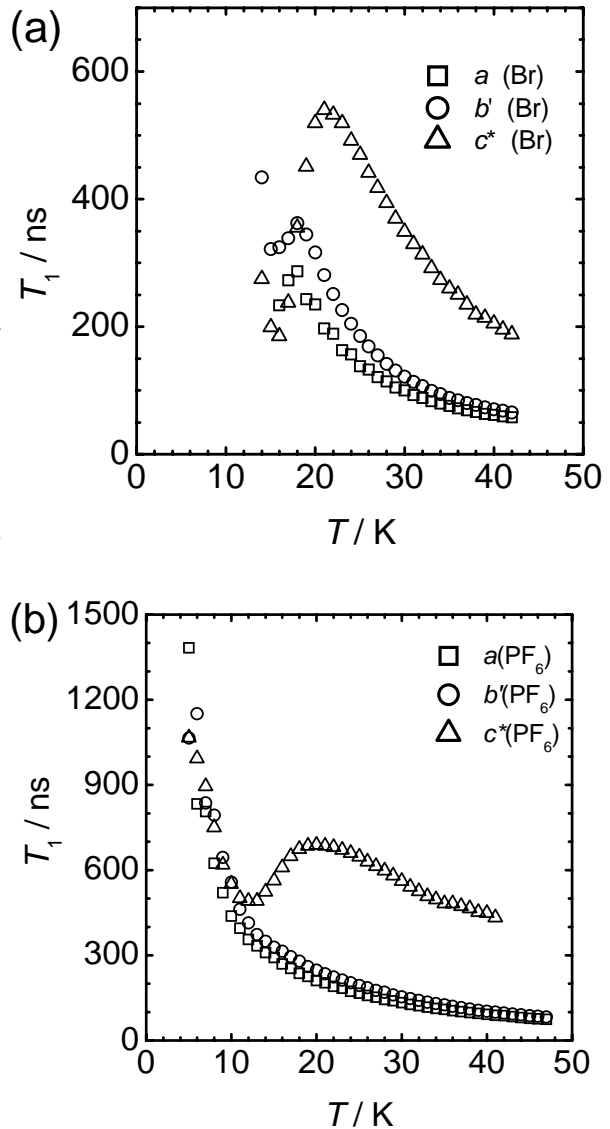


図2. (a)Br塩と(b)PF₆塩におけるT₁の温度依存性。

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

² P. Auban, D. Jerome, I. Johansen, K. Bechgaard, *Synth. Met.* **42**, 2285-2288 (1991).