

中 村 敏 和 (助 教 授)

A-1) 専門領域：物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) 擬一次元電子系の電荷秩序配列の決定
- b) 電荷局在状態の電荷・スピンダイナミクス
- c) 分子性導体における新電子相の探索

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 強相関低次元電子系の低温電子状態は、物理の基本的かつ重要な問題を含有しており、今なお非常に大きな注目を浴びている。特に電荷局在状態の詳細な電子状態を理解することは、強相関電子系の競合電子相を理解する上で非常に重要である。最近、 $(\text{TMTTF})_2\text{MF}_6$ ($M = \text{P, As, Sb}$) に対する ^{13}C NMR や誘電率測定が行われ、電荷分離状態、強誘電状態の可能性が示唆されている。しかしながら、その電荷秩序配列の詳細については実験・理論の両面から非常に注目を浴びているものの、ほとんど明らかにされていない。これまでのTMTTF系に対するESR測定は、主に基底状態の同定に主眼を置くもので、常磁性状態の詳細な研究はほとんど為されていない。我々は電荷局在状態に注目し、一連のTMTTF塩に対し詳細なESR測定を行った。高温金属相では、一連のTMTTF塩のESR挙動に定性的な差は見られないが、低温絶縁相では明瞭な差が見られる。特にESR線幅の異方性に注目するとTMTTF系は、 $\text{ReO}_4 \cdot \text{ClO}_4$ 塩 (Type I)、 $\text{SbF}_6 \cdot \text{AsF}_6$ 塩 (Type II)、 $\text{Br} \cdot \text{SCN}$ 塩 (Type III) の3つのグループに大別できる。Type Iでは、アニオンが秩序化する温度近傍でESR線幅および磁化率にjumpが観測され、低温では異方性の変化とともに急激な線幅の増加が観測される。Type IIでは誘電率等に異常が観測される温度でESR線幅はhumpを示し、その温度以下で徐々に異方性が変化する。Type IIIのグループではESR線幅の異方性に大きな変化は見られないが、反強磁性転移直上でType I、Type IIとは違った異方性の変化が観測される。我々は、低温局在相のESR線幅の異方性を考察し、各グループにおける電荷秩序配列のモデルを提案した [*J. Phys. Soc. Jpn.* 72 印刷中]。
- b) NMRは微視的な観点から電荷・スピン状態にせまれる非常に強力な実験手法である。電荷秩序形成のダイナミクスは強電子相関係の競合電子相理解に不可欠であるが、分子性導体に関してはNMRが唯一の測定手段といっても決して過言ではない。またTMTCF系では、わずかな圧力範囲にspin-Peierls相、整合反強磁性相、不整合SDW相、超伝導相が隣接していることがすでに知られており、物質(化学圧力)ならびに物理圧力による一般化相図が確立している。同一系(同一物質)で多彩な電子相が競合している例は他に類がなく、擬一次元電子系の理解を深めるのに非常に有利な系である。我々は ^{13}C 同位体置換したTMTTF分子を合成し、一連のTMTTF系化合物に対する ^{13}C NMR測定を開始した。現在までに $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ および $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ について測定を行った。これらの塩では ^1H NMRの結果から、反強磁性相では一次元軸方向にスピンの $-\text{up}-0-\text{down}-0-$ と配列していることが示され、常磁性相での電荷秩序形成が強く示唆されている。SCN塩に対するX線構造解析の報告では、アニオン秩序化に伴い電荷秩序状態が出現していると考えられている。 ^{13}C NMR吸収線もアニオン秩序化相転移温度で分裂が起こり、TMTTF分子の不均化が示唆されているが、スペクトルおよびスピン格子緩和率は必ずしも単純ではない。詳細については検討中である。さらに $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ についても測定を開始しており、電荷揺らぎ状態について考察を行っている。
- c) 分子性導体における新電子相を探索するために、興味深い新規な系に対して微視的な観点から測定を行っている。

本年度は以下の2つのテーマについて成果を取りまとめた。他のいくつかの系についても研究が進行中である。

遍歴 - 局在複合スピン系の電子状態: (CHTM-TTP)₂TCNQは、ドナー・アクセプターが分離積層構造を為し、それぞれシートがスピン自由度を有する複合スピン系である。電気抵抗は、室温で弱い温度依存性を示した後、220 Kで急激なjumpを示す。しかしながら、それより低温でも、30 K付近までは金属的な挙動を示す。この系に対しEPRのg値の解析、¹H NMRスピン格子緩和率測定から複合スピン系における寄与の分離を行った。その結果、TCNQ分子上の局在スピンの実効モーメント減少とともに電気抵抗が大きくジャンプすること、さらに低温では局在スピンが完全に消失することを明らかにした。

有機二本足梯子系のスピンギャップと反強磁性揺らぎの競合: (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆)は東北大高橋らによって開発された有機二本足梯子系である。我々は、この系の低温電子状態を磁気共鳴測定により明らかにした。上記の2つの塩は、ほとんど結晶構造が同じであるにもかかわらず、低温電子状態が顕著に異なっている。PF₆塩は175 K近傍で磁化率が急激に減少し、スピン一重項転移を起こす。一方、AsF₆塩は250 K近傍で磁化率の大きなjumpを伴う一次転移を示し、低温側ではCurie的に振る舞う。しかし、低温の50 K以下で磁化率は急速な減少に転じ14 Kで反強磁性転移をおこす。スピンギャップ成長に伴い磁気モーメントはきわめて小さくなるが、鎖間の磁気双極子相互作用が有限に存在し、磁気秩序が起こることが分かった。

B-1) 学術論文

T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI, "Magnetic Investigation of Possible Quasi-One-Dimensional Two-Leg Ladder Systems, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆, AsF₆)," *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2022–2030 (2002).

T. NAKAMURA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA and Y. NOGAMI, "Microscopic Investigation of a New Two-Component Organic Conductor with Itinerant and Localized Spins: (CHTM-TTP)₂TCNQ," *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2208–2215 (2002).

M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA, "Structural Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Conductors (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5} (X = PF₆ and AsF₆) [BDTFP = 5,7-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-5,7-dihydrofuro[3,4-b]pyrazine; PhCl= chlorbenzene]," *J. Mater. Chem.* **12**, 2696–2700 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. ISE, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI, "Magnetic Properties of Organic Spin-Ladder Systems, (BDTFP)₂X(PhCl)_{0.5}," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 95–100 (2002).

T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO, "g-Tensor Analyses of β'-Type Pd(dmit)₂ Metal Complexes," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 53–58 (2002).

T. SAKURAI, Y. INAGAKI, S. OKUBO, H. OHTA, R. KATO and T. NAKAMURA, "Frequency Dependence Millimeter Wave ESR Measurements of Et₂Me₂P[Pd(dmit)₂]₂," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 59–64 (2002).

T. NAKAMURA, "Low-Temperature Electronic Phases of EDT-TTF Based Molecular Conductors," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 233–237 (2002).

S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA, "NMR Study of Charge Localized States of (TMTTF)₂Br," *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1259–1261 (2002).

B-3) 総説、著書

T. NAKAMURA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA and Y. NOGAMI, “ESR Investigation of Organic Conductor with Itinerant and Local Spins, $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$,” in *EPR in the 21st Century*, A. Kawamori, J. Yamauchi and H. Ohta, Eds., Elsevier Science; Amsterdam (2002).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “ESR Investigation of Charge Localized States in $(\text{TMTTF})_2\text{X}$,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai (China), June 2002.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会 領域7世話人 (2000-2001).

日本物理学会 評議員 (2001-).

日本物理学会 名古屋支部委員 (2001-).

日本化学会 実験化学講座編集委員会 委員 (2002-).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部化学科, 「物性化学1」, 2002年10月 - 2003年3月.

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは、分子性導体の電子構造(磁性、電荷)を主に微視的な手法(NMR、ESR)により明らかにしている。これまでにNMR分光器2台が稼働し、平成14年度には3台目のNMR分光器が整備され間もなく通常運転を開始する。さらに高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行っている。分子性導体における未解決な問題を理解するとともに、新奇な分子性物質の新しい電子相・新機能を探索する。