

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) TMTTF系電荷秩序状態と基底状態の微視的研究
- b) 多周波 ESR 法による $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 系のスピンドायナミックス研究
- c) $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の異常 g シフト：構造解析ならびに量子化学計算からのアプローチ
- d) $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MF}_6$ 系の多周波 ESR による低温電子状態解明
- e) 分子性固体の新機能探索

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) TMTTF系の電荷秩序状態の研究も進み、その起源自体の理解が求められている。我々は将来的な中性子散乱測定も念頭に置き、末端メチル基を重水素化した TMTTF 分子 (TMTTF-d_{12}) の合成を行った。一方で、分子性導体の場合には、重水素化によるわずかな構造変化でも電子物性に大きな影響を与えることが知られている。我々は重水素化の影響ならびに、TMTTF系の電荷分離現象が純電子的なものか、あるいはアニオンとの相互作用によるものかを議論するためにこれらの系に対して研究を行った。一連の TMTTF に対する実験の結果、カウンターイオンの対称性の違いにより、電荷秩序転移温度 (T_{CO}) の重水素効果が異なることが分かった。我々が、Type_I と称している四面体アニオン系の ReO_4 では重水素化でスピナー重項転移温度がほとんど変わらないのに対し、Type_II と呼んでいる八面体アニオン系 MF_6 塩では、 SbF_6 塩で約 8 K、 AsF_6 塩では約 18 K にも及ぶ顕著な T_{CO} の上昇が観測される。TMTTF 系の T_{CO} の大きな圧力変化が報告されており、重水素化は化学圧力効果を起こしているとも考えられる。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が期待されるが、 T_{CO} および sP 転移温度の変化からは現象論的には約 0.5 kbar 程度の負圧効果が起こっているように見える。我々は八面体アニオンの運動の重水素効果を調べるために、H 体と D 体の SbF_6 塩に対する ^{19}F NMR 測定を行った。八面体カウンターイオンの運動凍結は、H 体と D 体ともに電荷秩序転移温度 (T_{CO}) より十分に低く、電荷秩序形成が純電子的な起源によるものであることを強く示唆している。
- b) 擬一次元有機伝導体 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ は、近年の電荷秩序状態の発見により、低温絶縁相におけるミクロスコピックな電荷の振る舞いに興味をもたれている。我々はこれまでに $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 系列の ESR 測定を系統的におこない、カウンターアニオンの対称性と ESR 線幅の異方性との対応関係をもとにして低温絶縁相における電荷秩序状態が 3 つのグループに大別できることを提案した。しかしながら、電荷秩序形成のメカニズムや電荷秩序状態で観測される ESR 線幅の異方性や温度依存性についての定量的な理解は現在のところ十分ではない。 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ における ESR 線幅の振る舞いを特徴づける緩和機構についてさらなる知見を得ることを目的として、これまでに報告した X バンド (10 GHz) より高周波数帯の Q バンド (34 GHz) および W バンド (100 GHz) での ESR の測定をおこなった。 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ の X-, Q-, W-band の ESR 測定の結果、 g 値の温度変化の振る舞いならびに絶対値は周波数依存性を示さず、観測している ESR 信号が collective なものではなく、single particle 励起であることが分かった。また、 g 値が顕著な温度依存性を示すことも分かった (下記 c) 項参照)。一方、ESR 線幅からも下記のような興味深い結果を得た。電荷秩序転移温度以上の金属状態では、各周波数で絶対値ならびに温度依存性の違いは見られない。これはこの温度領域ではスピン

軌道相互作用を通じた伝導電子フォノン散乱による緩和(Elliot機構)が非常に速いために、10~100 GHz帯域の測定では周波数依存性が見られないものと考えられる。ところが、電荷秩序形成温度以下では、顕著な周波数依存性が観測された。X-bandからW-bandへと測定周波数が高くなるにつれ、ESR線幅が増大していく。この傾向は反強磁性ゆらぎによる臨界発散領域でより顕著になる。電荷秩序形成温度以下では、電子は局在するために、低温領域では緩和は徐々に T_2 機構が支配的になっていく。詳細については検討中であるが、反強磁性状態へと系が向かう過程に於いて、徐々にスピン-スピン相関時間が遅くなっていくためと考えられる。

- c) 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。また、b)項で述べたようにTMTTF塩のうち比較的大きなカウンターイオンを持つ(TMTTF)₂SbF₆等の系では温度依存する異常な g シフトが観測される。このような異常は有機・無機固体にかかわらず非常に珍しいもので、TMTTF塩でもBr塩やSCN塩では観測されない。 g シフトの温度変化は分子軌道が温度低下とともに変形していることを示唆している。そこで、(TMTTF)₂Xのスピン構造と分子構造との相関を解明するべく、室温並びに低温での構造解析を行い、その構造パラメータから密度汎関数法による分子軌道計算から g テンソルの理論計算を行った。X線測定はRigaku R-Axis IV回折計とMERCURY CCDを用いた。分子軌道計算はGaussian03を用いて、 g 値はGIAO(Gauge-Including Atomic Orbital)法より見積もった。SbF₆塩では、温度低下に伴い bc 面内で異方性が小さくなる。この異常は徐々に起こっており150 K近傍の電荷秩序転移とは直接の関連はない。また、先に述べたように g 値の周波数依存性がないことから、この異常はTMTTF分子のスピン分布に大きく依存していると考えられる。室温ならびに低温における構造から g 値の理論計算を行うと、Br塩では実験と同じく g 値の温度変化は予測されないが、SbF₆塩では計算からも低温になるにつれ g 値が等方的になっていく結果を得た。詳細については検討中であるが、TMTTF分子の結合長が変化しているか、二量体化などの効果によりフロンティア軌道のスピン分布が変化したものと考えられる。熱収縮の際にカウンターイオンがストレスになって、異方的な変形を受けているなどのことは十分考えられる。現在、種々の実験手法を用い、さらに詳細な研究を行っている。
- d) BEDT-TTF系の多彩な電子相を微視的な観点から理解するために、多周波ESRを用いて研究を行っている。二つの低次元反強磁性体 γ -(BEDT-TTF)₂PF₆と ζ -(BEDT-TTF)₂PF₆(THF)はSQUID測定からは同程度の巨視的な交換相互作用が見積もられるが、後述するように微視的なスピン間相互作用には顕著な違いがある。本研究ではX・QおよびW-band ESRを用い、スピン相関の発達をESR線幅の観点から理解しようとするものである。 γ -(BEDT-TTF)₂PF₆は小さなギャップをもった半導体であり、BEDT-TTF分子がside-by-side方向に強い相互作用がある一元的な電子構造をもつ。スピン磁化率は、低温まで有限の値を示し、強い一次元性を持った反強磁性体であると考えられる。古典的な反強磁性体の振る舞いとは異なり、ESR線幅は温度低下とともに減少する。また、170 Kで異方性が変化しており緩和機構のクロスオーバーが観測される。高温領域では、線幅異方性や温度依存性から遍歴的な電子スピン緩和が支配的である。低温側では電子は局在しているので、スピン間相互作用が線幅を担っていると考えられる。この系でも、高温領域ではESR線幅に明瞭な周波数依存性が見られず、ESR線幅のクロスオーバー温度以下で顕著な周波数依存性が観測された。X-bandからW-bandへと測定周波数が高くなるにつれ、ESR線幅が増大していく。低温領域で優勢になってくるスピン間相互作用による緩和時間が、高温領域に比べて遅くなっていると考えられる。 ζ -(BEDT-TTF)₂PF₆(THF)は、鎖間の相互作用が少なからずある構造になっているので γ -(BEDT-TTF)₂PF₆よりは二次元性が強い系と考えられる。 ζ -(BEDT-TTF)₂PF₆(THF)は、ESR信号が5 Kで消失するとともに、その温度直上でESR線幅の発散が観測された。このことから、5 Kで反強磁性的な長距離秩序化が起きていると考えられる。このことと、常磁性領域でのESR線幅が典型的な磁性体でよく見られる温度に依存しない振る舞いを取ると、この系が素序

- の良い反強磁性体と見なすことが出来る。恐らくは κ -(BEDT-TTF)₂PF₆(THF)の方が鎖間や面間の相互作用が大きいために、長距離秩序が安定化するものと考えられる。現在、構造およびバンド計算の観点から、研究を進めている。
- e) 分子性導体における新電子相ならびに分子性固体の新機能を探索するために、興味深い種々の系に対して微視的な観点から測定を行っている。これまでの固体広幅NMR測定に加え、本年度から BrukerE680、E500を用いた多周波ESR測定も精力的に行っている。NMRとESRは相補的な測定であり、特に広い時間スケールで電子系ならびに格子系のダイナミクスを理解することが出来る。本年度はTMTTF系、BEDT-TTF系および種々の分子性導体の研究を行ってきた。また、協力研究ならびに共同研究を通じて、他の大学機関で開発された新規な系の電子物性・スピンダイナミクスの研究も進行中である。

B-1) 学術論文

- S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “Charge Disproportionation in (TMTTF)₂SCN Observed by ¹³C NMR,” *Phys. Rev. B* **70**, 045102 (6pages) (2004).
- T. SEKINE, N. SATOH, M. NAKAZAWA and T. NAKAMURA**, “Sliding Spin-Density Wave of (TMTSF)₂PF₆ Studied with Narrow-Band Noise,” *Phys. Rev. B* **70**, 214201 (13pages) (2004).
- S. SHIMIZU, V. G. ANAND, R. TANIGUCHI, K. FURUKAWA, T. KATO, T. YOKOYAMA and A. OSUKA**, “Biscopper(II) Complexes of Hexaphyrin-(1.1.1.1.1.1): Gable Structures and Varying Antiferromagnetic Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12280–12281 (2004).
- L. O. HUSEBO, B. SITHARAMAN, K. FURUKAWA, T. KATO and L. J. WILSON**, “Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12055–12064 (2004).
- H. MATSUOKA, N. OZAWA, T. KODAMA, H. NISHIKAWA, I. IKEMOTO, K. KIKUCHI, K. FURUKAWA, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI and T. KATO**, “Multifrequency EPR Study of Metallofullerenes: Eu@C₈₂ and Eu@C₇₄,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 13972–13976 (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. NAKAMURA and K. MAEDA**, “Competition Electronic States of (TMTTF)₂MF₆: ESR Investigations,” *J. Phys. IV France* **114**, 123–124 (2004).
- T. TAKAHASHI, R. CHIBA, K. HIRAKI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “Dynamical charge disproportionation in metallic state in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄,” *J. Phys. IV France* **114**, 269–272 (2004).
- S. MOROTO, K. HIRAKI, Y. TAKANO, T. TAKAHASHI, H.M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “Charge disproportionation in the metallic states of α -(BEDT-TTF)₂I₃,” *J. Phys. IV France* **114**, 399–340 (2004).
- T. TAKAHASHI, N. TAKAHASHI, T. NAKAMURA, T. KATO, K. FURUKAWA, G. M. SMITH and P. C. RIEDI**, “Magnetic characteristics of Fe₄N epitaxial films grown by halide vapor phase deposition under atmospheric pressure,” *Solid State Sci.* **6**, 97–99 (2004).
- A. KAWAMORI, J. R. SHEN, K. FURUKAWA, E. MATSUOKA and T. KATO**, “W-band EPR studies of Mn-cluster in the S₀ and S₂ states of Cyanobacterial single crystals,” *Plant and Cell Physiology* **45**, 81–81 (2004).
- M. HIRAOKA, H. SAKAMOTO, K. MIZOGUCHI, T. KATO, K. FURUKAWA, R. KATO, K. HIRAKI and T.**

TAKAHASHI, "Spin soliton dynamics and pressure effects in the spin-Peierls system (DMe-DCNQI)₂M (M = Li, Ag)," *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 1077–1078 (2004).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

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-).

電子スピンスイエンズ学会 担当理事 (2003-).

Asia-Pacific EPR/ESR Society Secretary/Treasure (2004-).

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(ESR、NMR)により明らかにしている。平成16年度には元加藤立久グループの古川貢助手が本研究グループに加わり、多周波・パルスESRという強力な手法も行えるようになった。また、JMSフェローとして昨年度末から原俊文氏が加わり、多周波ESR測定とともに放射光での精密電荷分布測定も行っている。放射光での実験は学術創成研究の主幹的な役割も果たしている。総研大生の前田圭介氏はこれまでX-band ESRを中心に研究を進めてきたが、さらに多周波ESR、NMRへと実験を展開している。NMRは分光器3台が稼働し、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。