

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系の電荷秩序と基底状態研究
- b) NMRによる競合電子相の電荷・スピンダイナミックス
- c) (BEDT-TTF)₂MF₆系の低温電子状態
- d) 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) TMTTF系の電荷秩序状態が近年注目されている。いくつかの塩については、X線低温構造解析により電荷秩序配列が提案されているが、最初に¹³C NMRや誘電率測定で電荷秩序の可能性が議論された八面体アニオン系(TMTTF)₂MF₆塩(M = P, As, Sb)では、電荷配列状態の詳細については明らかになっていない。我々はESR線幅の異方性に注目し、TMTTF系の電荷秩序配列が、SbF₆・AsF₆・PF₆塩、ReO₄・ClO₄塩、Br・SCN塩の3つのグループに大別できることを提案した(*J. Phys. Soc. Jpn.* 72, 213–216 (2003))。しかしながら、MF₆塩では、常磁性絶縁相において一次元鎖方向に $-o-o-o-o-$ タイプの電荷秩序状態が起こっていると考えられるが、基底状態はSbF₆塩が反強磁性なのにに対しAsF₆、PF₆塩ではスピナー重項であり低温まで同一の電子状態であるかは新たな問題となった。一方UCLAのグループは¹³C NMRなどから、電荷秩序とspin-Peierlsの共存を提案している。これらの低温基底状態近傍の電子状態を理解するために、さらに我々はMF₆塩および混晶系のESR線幅測定を行った。AsF₆塩はスピナー重項転移前後で線幅の異方性は変化しておらず、電荷秩序とspin-Peierlsの共存の可能性もある。一方PF₆塩はsP転移後で線幅の異方性が変化し、 $-o-o-o-o-$ に電荷の再配列が起こっているように思われる(*Synth. Met.* submitted)。
- b) 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、非常に大きな注目を浴びている。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り、種々の電子相における電荷・スピンのダイナミックスは強相関系の競合電子相理解に不可欠である。以下のテーマが進行中である。
TMTTF系の¹³C NMR:¹³C同位体置換した一連のTMTTF塩に対して¹³C NMR測定を行っている。(TMTTF)₂Brおよび(TMTTF)₂SCN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ナー $-up-down-up-$ 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。¹³C NMR吸収線測定を行ったところ、常磁性相でTMTTF分子の不均化がおこり電荷秩序状態が起こっていることがわかった(*Synth. Met.* 133-134, 67-68 (2003))。しかしながら、SCN塩では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く、またSDW相におけるスピン変調の位相もBr塩と若干異なっているようである。さらに、(TMTTF)₂AsF₆については、低温基底状態における電荷状態について検討を行っている。(TMTTF)₂ReO₄では常磁性相で2段階の相転移が報告されているが、それらの温度領域での電荷状態について実験を行っている。 κ -(BETS)₂FeBr₄の強磁場NMR:磁場誘起超伝導は π -d相互作用が顕著に出現した現象として非常に注目を浴びているが、現在電気抵抗など限られた物性測定しか行われていない。その超伝導相の対称性やFFLO状態の可能性など未解決な問題が残されている。 κ -(BETS)₂FeBr₄は、12.5 Tで磁場誘起超伝導挙動を示すことが知られており、 λ 型と比較して転移の磁場が低い、結晶性が圧倒的によいという利点がある。我々は、東大物性研究所の高磁場NMR分光器を用い、 κ -(BETS)₂FeBr₄の⁷⁷Se NMR測定を行った。BETS分子のSe

核NMRによって得られた核スピン格子緩和率($1/T_1$)は、すでに報告されているGaCl₄塩におけるそれと全く異なる温度依存性を示し、Feのモーメントが π 電子系に顕著な影響を与えていることを示している。また、25 K近傍で $1/T_1$ の温度依存性に異常が観測され、相転移の可能性が示唆されている。引き続き測定を行なうとともに、詳細な検討を行っている。

- c) 近年のBEDT-TTF系やTMTTF系の電荷秩序現象理解の進展により、種々の有機導体における電子相の再考察・再検討が迫られている。これらの観点から以下の系についてESRおよび静磁化率測定を行っている。 β -(BEDT-TTF)₂MF₆($M = P, As, Sb$)は室温直下での金属-絶縁体転移を示す。X線超格子構造解析やラマン分光測定からは単純な $2k_F$ CDW転移では説明できない異常が報告されている。我々はこの系の詳細なESR測定を行い、絶縁体相の電子状態について研究を行った。ESR積分強度から見積もったスピン磁化率は、293 Kで相転移に伴う急激な減少を示し、それより低温ではCDW状態ではなく、ギャップをもった孤立スピン系の温度挙動を示す。ESR線幅は、室温以上の領域においては温度の低下とともに減少し、金属状態であることを支持している。磁化率の減少する293 K近傍でESR線幅は急激に減少しており、スピン系のダイナミクスが大きく変化していることがわかる。180 K以下で、ESR線幅の異方性変化が観測された。ESR線幅の角度依存性を測定から、低温では二次元スピン拡散的な寄与が支配的であることが分かった。これらの事実から、この系の低温電子状態が、絶縁体化の起源は既報の通りCDWよりも電荷分離型と思えること、面内で等方的な電荷状態になっていること、を示している。 α -(BEDT-TTF)₂PF₆は小さなギャップをもった半導体であり、BEDT-TTFダイマーがside-by-side方向に強い相互作用がもつ一元的な電子構造をもつ。BEDT-TTF系で初期に合成された系であるが、その電子状態はほとんど明らかにされていない。我々は、その詳細を理解するためにESRおよび静磁化率測定を行った。スピン磁化率の温度依存性は典型的な $S = 1/2$ 低次元磁性体の挙動を示すが、2 Kまでは磁気秩序の兆候は見られない。ESRパラメーターにも明瞭な異常は観測されない。しかしながら、ESR線幅の異方性が徐々に変化し、スピン緩和過程のクロスオーバーが起こっていることを示唆している。また、磁化率が極大を示す30 K以下で、線幅も急激に減少し短距離的な磁気相関の発達を示唆している。現在それらの起源を理解するために、詳細な測定が進行中である。
- d) 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。本年度は以下のテーマについて研究が進行中である。複合スピン系の電子状態:(BEDT-TTF)TCNQは、理研山本らによって合成された新規の電荷移動錯体である。ドナー・アクセプターが分離積層構造を為し、それぞれのシートがスピン自由度を有する。電気抵抗は、いくつかの異常を示しながら低温まで金属的な挙動を示す。この系のBEDT-TTF側の中心二重結合部を¹³C同位体置換した試料に対し¹³C NMR測定を行っている。巨視的な測定では、ドナー・アクセプター双方の寄与を分離できないが、¹³C NMRではBEDT-TTF側の電子状態を選択的に得ることが出来る。電気抵抗の異常が観測される温度領域で、NMR緩和率にも異常が観測される。現在、詳細な解析を進めている。有機一次元ワイヤーの低温電子状態:(EDT-TTF)₄BrI₂(TIE)₅は理研山本らによって開発された新規な系である。一次元積層構造を為しているEDT-TTFが、閉殻のテトラヨードエチレン分子にすっぽりと囲まれた極めて良好な一次元電子系を為している。一般に一次元系の電子状態は、格子欠陥の存在のためにマクロな測定では本質的な情報を得ることが困難である。我々は、この系の低温電子状態を微視的な観点から明らかにするためにESR測定を行っている。ESR線幅の温度依存性から電導性について検討を行っている。

B-1) 学術論文

- T. NAKAMURA**, “Possible Charge Ordering Patterns of the Paramagnetic Insulating States in $(\text{TMTTF})_2\text{X}$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 213–216 (2003).
- A. ISHIKAWA, N. MATSUNAGA K. NOMURA, T. SASAKI, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO**, “Electron Correlation and Two Dimensionality in the Spin-Density-Wave Phase of $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ under Pressure,” *Phys. Rev. B* **67**, 212404 (4 pages) (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- A. ISHIKAWA, N. MATSUNAGA K. NOMURA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO**, “Magnetic field dependence of incommensurate SDW transition in $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$,” *Synth. Met.* **133-134**, 65–66 (2003).
- S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “NMR Investigation of $(\text{TMTTF})_2\text{X}$: Charge Configurations and Spin Dynamics,” *Synth. Met.* **133-134**, 67–68 (2003).
- R. CHIBA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “Charge ordering in θ -(BEDT-TTF) $_2\text{MZn}(\text{SCN})_4$ [$M = \text{Rb}, \text{Cs}$],” *Synth. Met.* **133-134**, 305–306 (2003).
- Y. KUBO, Y. TAKANO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “The electronic state of α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ under hydrostatic pressure,” *Synth. Met.* **133-134**, 307–308 (2003).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA**, “Characterization of quasi-1D conductors, $(\text{BDTFP})_2\text{X}(\text{PhCl})_{0.5}$ ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$),” *Synth. Met.* **133-134**, 407–409 (2003).
- T. SAKURAI, S. OKUBO, H. OHTA, R. KATO and T. NAKAMURA**, “Temperature dependence millimeter wave ESR measurements of $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$,” *Synth. Met.* **133-134**, 421–422 (2003).
- T. NAKAMURA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA and Y. NOGAMI**, “Magnetic Investigation of Itinerant and Local Hybrid Spins System, $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$,” *Synth. Met.* **133-134**, 441–442 (2003).
- Y. KUBO, Y. TAKANO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “ ^{13}C -NMR studies of the ‘narrow gap semiconducting’ state of α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ under pressure,” *Synth. Met.* **135-136**, 591–592 (2003).
- R. CHIBA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA**, “Pressure Effect on the Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF) $_2\text{MZn}(\text{SCN})_4$ [$M = \text{Rb}, \text{Cs}$],” *Synth. Met.* **135-136**, 595–596 (2003).
- T. IMAKUBO, N. TAJIMA, T. SHIRAHATA, A. MIYAKE H. SAWA, T. NAKAMURA, H. OHNUKI, M. TAMURA, R. KATO, M. IZUMI, Y. NISHIO and K. KAJITA**, “Crystal design of organic conductors using the iodine bond,” *Synth. Met.* **135-136**, 601–602 (2003).
- T. NAKAMURA**, “ESR Investigation of Charge Localized States in $(\text{TMTTF})_2\text{X}$,” *Synth. Met.* **137**, 1181–1182 (2003).
- S. NISHIHARA, T. AKUTAGAWA, T. HASEGAWA, T. NAKAMURA, S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “Magnetic and ^1H -NMR of $[\text{Ph}(\text{NH}_3)](18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ Having Molecular Spin Ladder Structure,” *Synth. Met.* **137**, 1279–1280 (2003).
- T. NAKAMURA**, “ESR study of the charge ordering in $(\text{TMTTF})_2\text{X}$,” *Physica B* **329-333**, 1148–1149 (2003).

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 代議員 (2001-2003).

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 会誌編集委員 (2003-).

B-8) 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。平成15年度には分子スケールナノサイエンスセンター所有のBruker E500 ESR分光器に、本グループで調達したクライオスタットを導入し、詳細な温度変化測定を行えるようにした。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。