

分子性物質での伝導電子と分子自由度が結合した電子系

平面分子 TMTSF と電気双極子モーメントを持つ非対称陰イオンからなる伝導物質 $(\text{TMTSF})_2\text{FSO}_3$ は、特異な陰イオンの構造のため、同系物質と大きく異なり多様で特異な電子状態を示す。Se と F の NMR で伝導電子の振舞と陰イオンのダイナミクスのそれぞれを微視的に観測することにより、この系が伝導電子と陰イオンの構造や電気的性質に起因する分子自由度が結合した系であることが明らかになった。

$(\text{TMTSF})_2\text{X}$ は平面分子 TMTSF と閉殻陰イオン X の電荷移動錯体であり、有機物で初めて超伝導が観測されたことでも知られる物質群である。結晶中で TMTSF 分子が一次元軸に規則正しく並ぶためその構造を反映して電気伝導も強い一次元性を示す。一次元性に起因する物性や一次元物質で実現される超伝導を調べるためのモデル物質として多くの研究がなされている。X は 1 価のハロゲンイオンや PF_6^- 、 ClO_4^- などであり、TMTSF の一次元バンドに正孔を注入するほか、化学的圧力効果により系にかける実効的な圧力を決める役割を持つ。電気伝導の主役は TMTSF 上の電子であり X は電気伝導に直接寄与することはないのだが、ある場合にはその構造に起因する自由度により、系の電子状態にかかわる。例えば、 ReO_4^- など四面体型の陰イオンがある温度/圧力で長周期的に再配列(陰イオン秩序)することで新たな周期性ができ、そのことでフェルミ面が折りたたまれたり消失するなどの現象が確認されている。

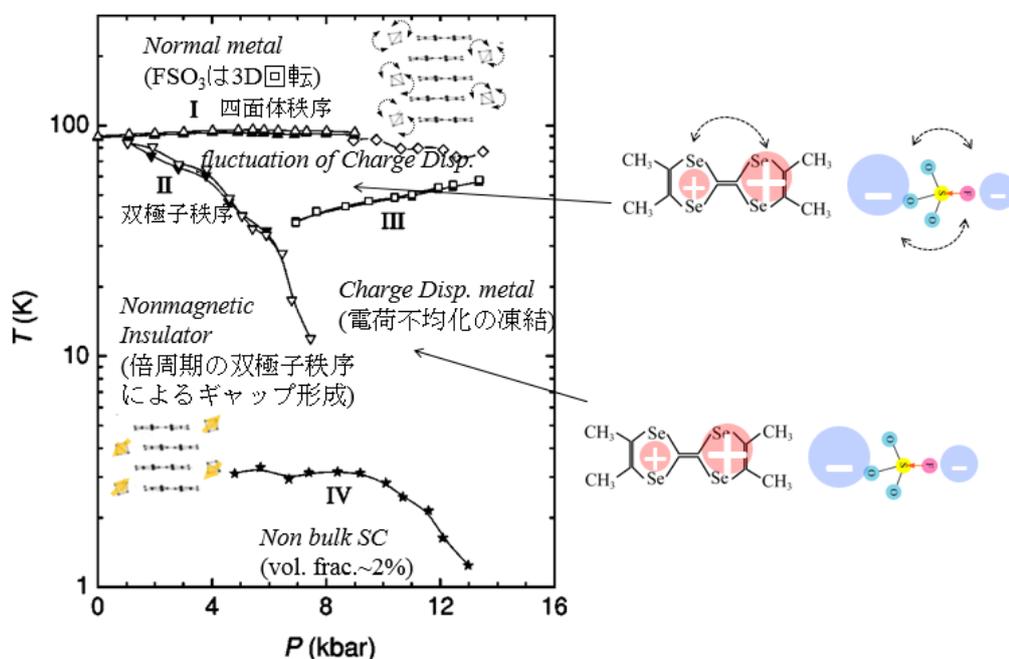


図 1. $(\text{TMTSF})_2\text{FSO}_3$ の温度-圧力相図。電気抵抗と熱起電力の測定で得られた相転移 I-IV とそれぞれの電子相の概略。

より積極的に分子自由度を増やしたら電子系にどのような変化が期待できるだろうか。

FSO_3 は ReO_4^- と同様に四面体構造であり、中心に S、その S を取り囲むような四面体の頂点に 3 個の O と一つの F が存在している(図)。O と F の電気陰性度の違いにより永久電気双極子モーメントが陰イオンに存在している。四面体の配向の自由度に加えて電気双極子モーメントの配向というもう一つの自由度が陰イオンサイトに存在すると電気伝導の主役である TMTSF の伝導電子と結合し、新たな電子状態が現れるだろうか？

このような期待のもと、 $\text{X}=\text{FSO}_3^-$ である $(\text{TMTSF})_2\text{FSO}_3$ は 1982 年、Wudle 等によってはじめて合成された。抵抗測定の結果、他の四面体陰イオンの場合と同様、常圧で陰イオン整列による金属-絶縁体転移と、圧力下で超伝導の兆候が検出された。しかし、電気双極子の導入による顕著な効果は観測されなかった。良質の試料を得ることが難しかったこともありその後の研究例は多くなかったが、20 年以上経過して、Kang 等のグループは新しい合成法で良質な単結晶試料を得て、圧力下での詳細な輸送特性の測定を行った。その結果得られた温度-圧力相図 (図 1)は従来のそれとは大きく異なっていた。これは、陰イオンサイトの電気双極子モーメントが伝導電子と何らかの相互作用を有していることを強く示唆している。

最近、学習院大学を中心とした研究グループは、 $(\text{TMTSF})_2\text{FSO}_3$ の伝導電子の多様な電子状態に対する FSO_3^- 陰イオンの分子内自由度の役割に着目し、擬一次元 TMTSF 鎖上の Se と陰イオン上の F の核磁気共鳴 (NMR) の実験を様々な温度や圧力で詳細に行った。Se と F のそれぞれの NMR 吸収線や緩和率の解析から、伝導電子の挙動に FSO_3^- イオンの回転や電気双極子の配向秩序などが強くかかわっていることが明らかにされた。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2016 年 12 月号に掲載された。

実験および解析の結果、i) 高温では FSO_3^- イオンは 3 次元的に高速回転しており平均構造で期待される電子系が実現している、ii) 常圧の金属-絶縁体転移は四面体と双極子モーメントの配向秩序のためにブリルアン域が折りたたまれることによるフェルミ面の消失で説明できる、iii) 圧力を印加した場合に観測される電気伝導の 2 段階の転移は四面体の配向と電気双極子モーメントの配向が異なる温度で起きるためである、iv) 相図上の相転移 I と II の間の温度域で TMTSF 分子上に電荷不均化が生じ時間的に揺らいでいるとともに、 FSO_3^- イオンが徐々に整列する、v) 電荷不均化は他の分子性伝導体でよく起きているような分子間クーロン反発のためというより電気双極子モーメントとの相互作用による分子内電荷不均化であることが示唆される、などのこの系のそれぞれの電子相を微視的に明らかにした。i)と ii)は主に構造的自由度が電子系にかかわっている現象である。一方 iii)の点は四面体が整列しても電気双極子が整列するまでギャップが開かないことを意味している。それは電気双極子の向きがポテンシャルに乱れを生み、電子系にとって周期的なポテンシャルに見えないということであり、これは、新しい自由度を導入したことによる効果である。iv)と v)は電気双極子の整列に向かう比較的ゆっくりした運動は電荷の不均化のゆらぎと結合し、NMR 線幅の増大の原因となっていることに対応している。

電気双極子モーメントを陰イオンサイトに導入したことによる特有の現象はこの物質を合成した Wudl が 30 年以上前に期待したことであるが、今回の研究でそれが初めて実証され、詳細が明らかになった。電子系としては脇役と考えられてきた分子性電荷移動錯体での対イオン分子の自由度が伝導電子に大きな影響を与えているという点が興味深い。

NMR Evidences of the Coupling between Conduction Electrons and Molecular Degrees of Freedom in the Exotic Member of the Bechgaard Salt $(\text{TMTSF})_2\text{FSO}_3$

Hidetaka Satsukawa, Akio Yajima, Ko-ichi Hiraki, Toshihiro Takahashi, Haeyong Kang, Younjung Jo, Woun Kang, and Ok-Hee Chung: [J. Phys. Soc. Jpn. 85 \(2016\) 124710](#)

問合せ先：開康一（学習院大学理学部）

高橋利宏（学習院大学理学部）