マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書
ARIM User's Report

【Release：2025.07.24】　【Update：2025.07.23】

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	22MS5005
利用課題名 Title	分子性伝導体の電子物性研究
利用した実施機関 Support Institute	自然科学研究機構 分子科学研究所 / IMS
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	内部利用（ARIM事業参画者）/Internal Use (by ARIM members)
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis
重要技術領域 Important Technology Area	マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies
キーワード Keywords	Organic Conductors, ESR, Magnetization, SQUID

利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	中村 敏和
所属名 Affiliation	分子科学研究所 機器センター
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	中村敏和
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	MS-216：電子スピン共鳴（E500） MS-218：SQUID（MPMS-7） MS-219：SQUID（MPMS-XL7）

報告書データ / Report

概要（目的・用途・実施内容） Abstract (Aim, Use Applications and Contents)	TMT*C*F系(*C* = S, Se)で称される1次元有機導体(TMT*C*F)$_2$*X*塩は，国内外の多くの研究者により精力的に研究されてきた物質群である．有機結晶の格子は非常に柔らかく，カウンターイオンの違いやわずかな圧力印加により多彩な電子相が競合している．低圧側の常磁性相では，弱い二量体によるモット絶縁状態になっていると考えられているが，インターサイトクーロンエネルギーにより低温では電荷秩序状態が出現する．この電荷秩序状態は結晶構造の変化を伴わない純電子的な強誘電相転移であるが，非線形光学効果でも空間反転対称性が破れていることが確認されている．相転移温度を境にして，局所構造を保ったまま，電子状態の空間反転対称性が変化している格好の研究舞台であり，国内外の研究者により多くの研究が為されている．圧力印加により，鎖間相互作用の変化によるリエントラント型の反強磁性相- spin-Peierls相-反強磁性相の出現，さらに高圧では，高温では金属状態が安定化し，低温ではフェルミ面ネスティングのSDW相と超伝導相が競合している．一方で，リエントラント型の基底状態出現の機構や，電荷秩序との関係など未解決な問題も多い．課題申請者は一般化相図の最陰圧側に位置する(TMTTF)$_2$TaF$_6$やNbF$_6$塩を開発した．また，幾つかの類縁体や多形も見出している．これら一連の分子性導体の電子状態を調べることは物質科学研究の観点から重要であり，で磁性測定ならびに構造計測を行った．
実験 Experimental	ドナー分子およびカウンターイオンの合成，電荷移動錯体の調整は申請者が分子研で行っている．X-band (9.5GHz) ESR測定は主に分子研機器センター保有のBruker E500分光器（MS-216）にて申請者が行った．ESRスペクトルは単結晶試料を石英棒にマウントして測定している．スピン磁化率の温度依存性ならびに各温度での磁化曲線測定は分子研機器センター保有のSQUID磁束計MPMS-7（MS-218）およびMPMS-XL7（MS-219）を用い，申請者が行った．
結果と考察 Results and Discussion	電子スピンの緩和過程はモット絶縁体と電荷秩序相で変化する．そこでESR線幅の温度依存性を詳細に調べることで，電荷秩序転移を決定することが可能となる．また，極低温で発現する反強磁性転移やspin-Peierls転移は常磁性共鳴信号の消失や，ESR線幅の臨界発散の有無で判断できる．(TMTTF)$_2$TaF$_6$塩は，電荷秩序転移温度T_{CO}が175K，反強磁性転移温度T_N が8 Kである事が分かった．また物性研での電気伝導度測定結果であるが，超高圧下での超伝導転移（5 < P < 6 GPa，T_C = 2.1 K~2.8　K）を示す事が分かった．ESRならびに超高圧電気抵抗測定の結果から，(TMTTF)$_2$TaF$_6$塩は(TMTTF)$_2$*X*の一般化相図で最陰圧側に位置することが分かる．さらに，(TMTTF)$_2$NbF$_6$塩についてESRパラメータの温度依存性測定を行った．165KでESR線幅のhumpが観測され，上述のTaF$_6$塩との類推から，NbF$_6$塩は165Kで電荷秩序転移が起こっていると考えられる．実際，名古屋大学とのSpring-8での放射光精密構造解析でも検証されている．また，30K以下でESR線幅が増大し，10K近傍で常磁性共鳴信号が消失することから，NbF$_6$塩は10Kで反強磁性転移を起こしている．これらの振る舞いはSbF$_6$塩やTaF$_6$塩と類似しているが，NbF$_6$塩の電荷秩序転移温度はSbF$_6$塩と同程度で，TaF$_6$よりはやや低い．これらの挙動はカウンターイオンの大きさ，つまり化学圧力効果で，おおよそ説明出来る．また，(TMTTF)$_2$NbF$_6$塩作成時の条件を変えると，無限鎖陰イオンをもつ+1価のTMTTF塩：(TMTTF)(NbOF$_4$)を得ることが出来る．また，ドナーTMTTF分子を他のTTF誘導体BMDT-TTFなどに試料を作成した．これらの塩をESRやSQUID磁束計で低温までの磁気測定を行うと，(TMTTF)(NbOF$_4$)と同様な振る舞いを示すことが分かった．
図・表・数式 Figures, Tables and Equations	
その他・特記事項（参考文献・謝辞等） Remarks(References and Acknowledgements)	

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI（論文・プロシーディング）[1] DOI (Publication and Proceedings)	Miho Itoi, Pressure-Induced Superconductivity of the Quasi-One-Dimensional Organic Conductor (TMTTF)2TaF6, *Materials*, **15**, 4638(2022). DOI: 10.3390/ma15134638
口頭発表、ポスター発表および、その他の論文[1] Oral Presentations etc.	中村敏和，古川貢，鬼頭俊介，澤博，“次元有機導体(TMTTF)2X塩の一般化相図：構造と電子相”第16回分子科学討論会2022，2022年 9月 19日
特許出願件数 Number of Patent Applications	0件
特許登録件数 Number of Registered Patents	0件