

有機金属 TTF-TCNQ の熱容量

TTF-TCNQ は TTF と TCNQ という 2 種類の分子からなる電荷移動錯体です。いくつかの実験から TTF から TCNQ へ平均すると 0.59 電子だけ移動していることが知られています。結晶では面白いことに TTF と TCNQ はそれぞれ別々に積み重なっています (Fig. 1)。それぞれの積み重なり (カラムと

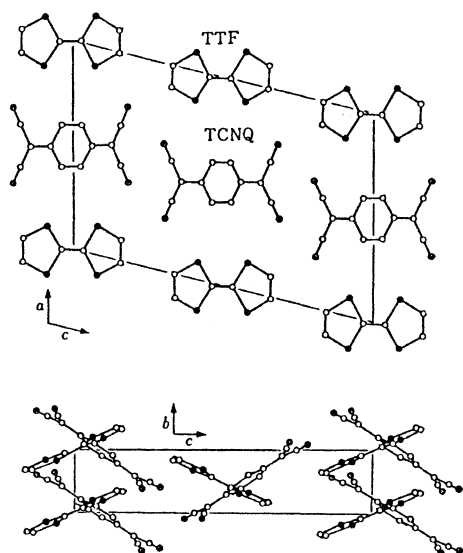


Fig. 1 Crystal structure of TTF-TCNQ. Closed circle, sulfur atom; dark circle, nitrogen atom; open circle, carbon atom. Hydrogen atoms are not shown for clarity. TTF and TCNQ molecules are stacked along the *b* axis, which is the one-dimensional axis for electrical transport.

いいです) 中の分子面の間隔は通常の分子結晶中の間隔より小さく、強い相互作用があることが分かります。事実、この方向には電気が大変よく流れます。抵抗の温度依存性を測ると温度の低下とともに減少し金属的です。実は TTF-TCNQ にはいわゆるフェルミ面が存在することが分かっています、この意味で人類が最初に手にした真正正銘の有機金属です。

特定の方向にだけ電気が流れるような一次元金属にはパイエルス不安定性といって、温度を下げると絶縁体になる傾向があります。TTF-TCNQ も温度を下げていくと、50 K 付近で金属-絶縁体転移を起こすことが知られています。ところが、この物質には電気が流れる経路が TTF と TCNQ のカラムの 2

種類があるので、この金属-絶縁体転移は複雑になり、3段階で、まずはじめに TCNQ カラム、ついで TTF カラムが絶縁化するといわれています。ちなみに、この金属-絶縁体転移に伴って結晶は元々の結晶周期とは不整合な周期の変調を受けた構造をとるようになります。

人類史上最初の有機金属で、そのうえ超伝導転移の可能性が議論されただけあって TTF-TCNQ について膨大な数の研究が行われてきましたが、信頼できる熱力学データは見あたりません。これは、金属-絶縁体転移についての初期の論文が、“単結晶の内、数十個に一個が明瞭な転移を示す”と報告したことに関係していると思われます。“良質の試料”を巨視的な測定手段である熱量測定に必要な量、確保できないと思われたのでしょう。しかし、データをよく見直してみると“質が悪い”結晶でもちゃんと転移していることが分かります。電気伝導度は様々な物性量の中でも最も構造に敏感な量の一つですから、わずかな不純物や格子欠陥の影響をまともに受けて数十個に一個程度の特別に良質の単結晶で明瞭な転移が観測されているわけです。そこで、熱容量測定の“構造鈍感”な性格を利用して溶液法によって大量合成した試料についての測定を行ってみました。

測定を行った全領域の結果を TTF, TCNQ それぞれの中性化合物の熱容量とともに Fig. 2 に示します。TTF-TCNQ の熱容量は中性化合物の熱容量の和よりも小さく、結晶が硬いことが分かります。低温領域の熱容量から平均の音速を見積ると $2.6 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度となり、分子結晶としては確かに硬めです。また、この値は種々の方法による弾性測定の結果とも矛盾しません。このことは、測定温度範囲 (6K 以上) では、不整合な結晶に特有の低エネルギーの励起モードである位相モードによる熱容量への寄与がないことを示しています。これが試料の“質の悪さ”に起因するかどうかは議論の余地のあるところですが、やはり低温まで不整合構造をとるビフェニル結晶では 10 K 以下で明瞭に異常に大きな熱容量が観測されていることを紹介しておきましょう。

金属の電子熱容量は温度に比例し、またフェルミエネルギーにおける状態密度に比例します。TTF-TCNQ の電子の状態密度はいくつかの方法によって見積られています。それらを用いると室温での電子熱容量は大きくても $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度ですから、全熱容量の 2 パーセント以下ということになります。

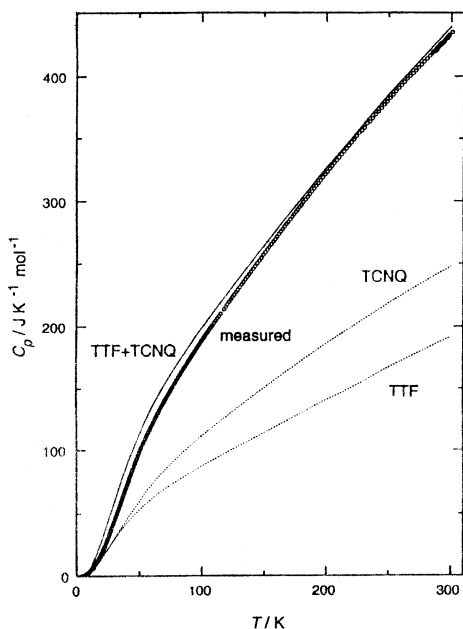


Fig. 2 Molar heat capacities of TTF-TCNQ (circle), TTF (dotted line) and TCNQ (dotted line). The heat capacity of TTF-TCNQ is smaller than the sum (solid line) of those of TTF and TCNQ, implying the hardness of TTF-TCNQ crystal.

通常は結晶格子の熱容量が小さくなる低温での熱容量を解析して電子系についての情報を引き出すのですが、絶縁体に相転移してしまうのでこの方法も使えません。ところが、金属-絶縁体転移をする一次元的な金属の場合には別の可能性があります。金属-絶縁体転移における熱異常は常伝導-超伝導転移の場合と同じように熱容量の跳びになる予想され、その大きさは相転移温度とフェルミエネルギーにおける電子の状態密度に比例すると考えられています。

では問題の金属-絶縁体転移を見てみましょう。Fig. 2では50 K付近のわずかな折れ曲がりとしてしか見ることができませんが、中性化合物の熱容量を差し引くと温度変化が緩やかになり、変化を見やすくすることができます (Fig. 3)。TCNQカラムの絶縁化による熱異常は明瞭で、約 $2.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ の跳びがあることが分かります。この結果は、単結晶を使ってACカロリメトリーによってこの相転移だけを対象として測定された結果とよく一致していて、最初の予想通り、熱容量が“構造鈍感”であることを示しています。43 K付近と37 K付近にもわずかに膨らみが認められます。この温度はこれまで報告された相転移温度とよく対応しているので、3段階すべ

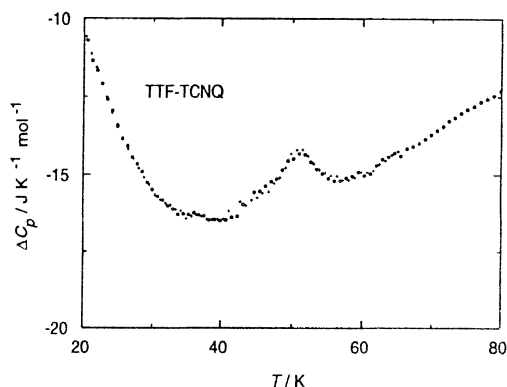


Fig. 3 Difference between molar heat capacities of TTF-TCNQ and the sum of those of TTF and TCNQ. Three anomalies due to successive metal-insulator transitions are recognized around 52, 43 and 37 K. The anomaly due to the transition of the TTF column around 43 K is much smaller than that of the TCNQ column around 52 K, inspite of comparable density of states at the Fermi level for two kinds of column.

での相転移を捉えることができたと考えられます。

TCNQカラムの絶縁化による熱異常とTTFカラムによる熱異常を比べると、TTFカラムの絶縁化による熱異常は大変小さくなっています。相転移温度にそれほど大きな差がなく、2種類のカラムの電子の状態密度は2倍程度しか違わないと考えられていますから、これは明らかにおかしな結果です。いくつかの可能性が考えられますが、同じ結晶構造を持ちながら2種類のカラムが一度に絶縁化する物質であるTTF-TCNQについて同じように測定すれば何らかのヒントが得られるでしょう。現在、測定の準備を進めています。

(齋藤一弥)