

有機金属TSF-TCNQとTTF-TCNQのパイエルス転移による熱異常

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。標題のTTF-TCNQやTSF-TCNQでも、結晶中ではTSF(あるいはTTF)とTCNQが別々に積み重なっていて(Fig.1),この積み重なり(カラムといいます)の方向にとってもよく電気が流れるという性質を持ち、温度を下げていくと、金属-絶縁体転換を起こすことが知られています。ところが、これらの物質には電気が流れる経路として2種類のカラムがあるので、この金属-絶縁体転換は単純ではありません。最も有名な有機金属だけあってTTF-TCNQについては膨大な量の研究が行われ、現在では、3段階で、まずはじめにTCNQカラム、ついでにTTFカラムが絶縁化するといわれています。このような複雑な挙動には、TTFカラムとTCNQカラムの伝

導性の差、つまり、ほとんどの電気伝導が室温ではTCNQカラムで起きていることが関係していると考えられています。分子内の硫黄をセレンに置き換えたTSF-TCNQでは、TSFカラムの伝導性も向上し、ほぼ対等の伝導性をもつと考えられます。このため絶縁化も両方のカラムで1段階で進行すると考えられてきました。

TTF-TCNQについての熱容量測定の結果は昨年紹介しました。それによればTCNQカラムの絶縁化と思われる熱異常は明瞭で、約 $2.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の跳びがありますが、TTFカラムの絶縁化によると思われる異常はあるとしても大変小さいものでした。この結果は、単結晶を使ったacカロリメトリーによる測定結果(Fig.2)とよく一致しています。これまでの解釈の妥当性を実験で調べるには、何か基準を与えるような物質が必要です。結晶構造が同じ上に、単純な金属-絶縁体転換をするTSF-TCNQはそのような物質として最適だと思われます。

TSFは東京都立大学の池本研究室で西川浩之博士に合成していただきました。測定を行った全領域の結果をTSF、TCNQそれぞれの中性化

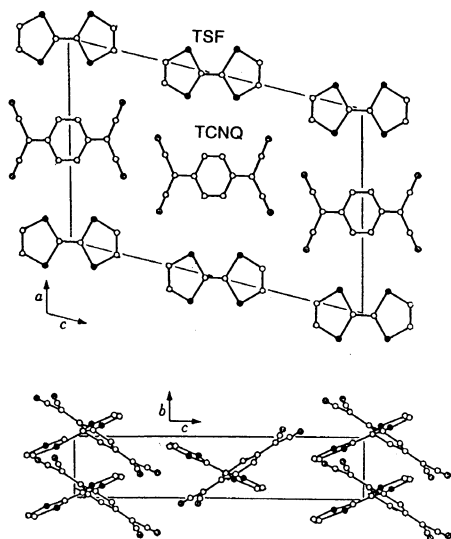


Fig.1 Crystal structure of TSF-TCNQ. Closed circle, selenium atom; dark circle, nitrogen atom; open circle, carbon atom. Hydrogen atoms are not shown for clarity. TSF and TCNQ molecules are separately stacked along the *b* axis, which is the one-dimensional axis for electrical transport. TTF-TCNQ is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

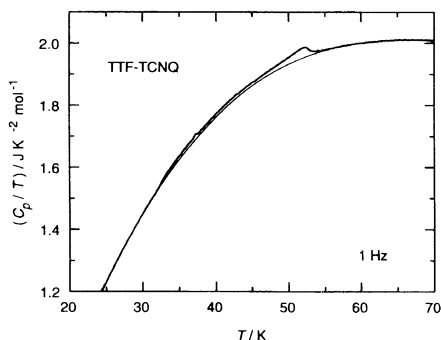


Fig.2 Heat capacity of TTF-TCNQ measured by chopped-light ac calorimetry at 1 Hz. The jump at the highest metal-insulator transition is clearly visible. The magnitude of the jump is favorably compared with that measured by adiabatic calorimetry (described in the latest issue).

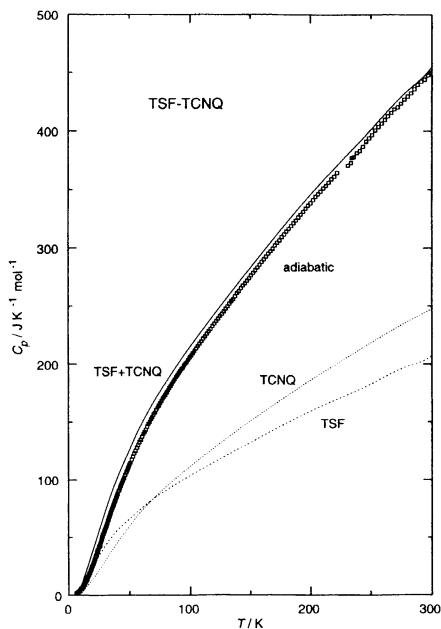


Fig.3 Molar heat capacities of TSF-TCNQ (square), TSF (dotted line) and TCNQ (dotted line). The heat capacity of TSF-TCNQ is smaller than the sum (solid line) of those of TSF and TCNQ, implying the hardness of TSF-TCNQ crystal.

化合物の熱容量とともにFig.3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わずかに小さいだけで、ほとんど同じであることがわかります。これはTTF-TCNQでも見られた傾向です。このことは、有機伝導体などごく少量の試料しか得られない物質の熱測定にとって、重要な意味を持っています。“成分”となる物質の熱容量を測っておけば、光照射acカリメトリーのように絶対値が決めにくい実験の結果を数%以内でスケールできるからです。

では問題の金属-絶縁体転移を見てみましょう。Fig.3では確認できないので、典型的なシリーズの結果をFig.4に示します。28 Kと32 Kに小さな跳びが認められます。これは最近報告されたacカリメトリーと伝導度測定の結果(D.K. Powell *et al.*, *Solid stat Commun.*, **104**, 95(1997))に見られる2段階の金属-絶縁体転移の温度と良く一致しています。この跳びは

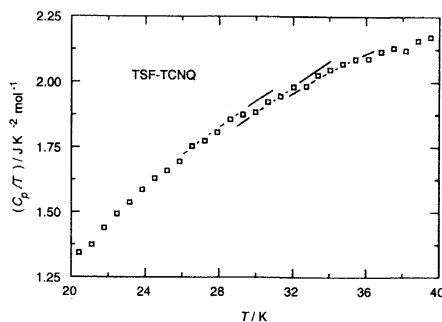


Fig.4 Enlarged plot of heat capacity in the metal-insulator transition region of TSF-TCNQ obtained in a single run. Two small steps are recognized around 32 K and 28 K which are consistent with the independent Peierls transitions of the TSF and TCNQ columns. A jump for the Peierls transition of the TCNQ column of TTF-TCNQ is roughly estimated as being half the observed jump around 53 K in Fig.2, implying that the density of states at the Fermi level is lost also in the TTF column on this transition.

ac法の結果(33 Kで $0.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ および28 Kで $0.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)とも矛盾しません。また、両方のカラムのフェルミエネルギーにおける状態密度の大きさとも矛盾しません。

TCNQカラムのフェルミエネルギーにおける状態密度はTTF-TCNQでもTSF-TCNQでも大差ないと信じられています。ところが、TSF-TCNQの一方の熱異常(どちらがどちらのカラムと関係しているかは明らかではありません)からTTF-TCNQのTCNQカラムの絶縁化による熱異常を計算すると、 $0.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (53 \text{ K} / 33 \text{ K}) \approx 1.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりTTF-TCNQで53 K付近に観測された跳びの約半分にしかならないことになります。一方、同じ温度でTTFカラムについてもバンドギャップが開いたと考えると $(1.6 - 2.5) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度の跳びが予想できます。したがって、TTF-TCNQの最高温(53 K)の相転移はTCNQカラムが絶縁化するだけではなく、TTFカラムにも相当程度の変化が起きていると考えられ、これまでの解釈を見直す必要がありそうです。

(齋藤一弥)