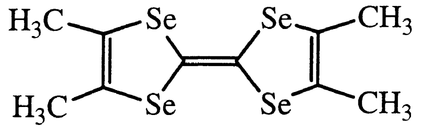
研究紹介 7

$(TMTSF)_2ClO_4$ における熱異常の周波数依存
－acカロリメトリーによる秩序-無秩序転移の速度決定－

有機伝導体についての研究の歴史の中で最も重要な位置を占める系の一つに $(TMTSF)_2X$ 系 ($X=PF_6, AsF_6, ClO_4...$) があります．$(TMTSF)_2X$ 系は，史上初の有機超伝導体であるということだけでなく，低次元有機伝導体特有の物性のメカニズムを解明する目的から，今なお注目されています．標題化合物 $(TMTSF)_2ClO_4$ (Fig. 1) は，常圧下で初めて超伝導転移を示した物質です．$(TMTSF)_2ClO_4$ では，ClO_4 アニオンの秩序－無秩序化転移が冷却速度に依存し，さらにこの秩序－無秩序転移が物性に大きな影響を与えていることが知られています．$(TMTSF)_2ClO_4$ は室温から温度を下げていくと電気抵抗は減少します．徐冷すると24K付近でアニオンの配向は秩序化し，これと同時に超格子が現れます．そしてさらに低温では超伝導状態へ転移します．一方，急冷すると24Kでの秩序-無秩序転移は抑制され，低温で超伝導状態ではなくSDW相という絶縁体状態へと転移します．この秩序-無秩序転移の抑制に必要な冷却速度はおよそ1K／minとされていますが，今回はこの転移の速度を含めた転移機構の詳細について熱的に検討することを試みました．

交流法 (ac) 熱量計を用い，1Hzで10Kから300Kまでの熱容量を測定したところ，24Kに熱異常が観測されました．24Kの熱異常は，その温度から ClO_4 アニオンの秩序－無秩序化に起因したものであるということができます．そこで，24Kの熱異常について，複数の周波数下で測定しました．Fig. 2 に示したとおり，24Kの熱異常は，高周波数側より低周波数側の方が大きくなるという，強い周波数依存性を示しています．Fig. 3 は，24Kの熱異常が周波数に依存している様子をより明瞭に見るために，熱容量を温度で割った値を縦軸にとったグラフです．この図をよく見ると，24Kの熱異常は1Hzを境とし，高周波数側ではあまり明瞭ではなく，低周波数側では格段に大きくなっていることがわかります．それでは，このような周波数依存を与える原因について考察してみ



TMTSF

Fig. 1. Molecular structure of TMTSF.

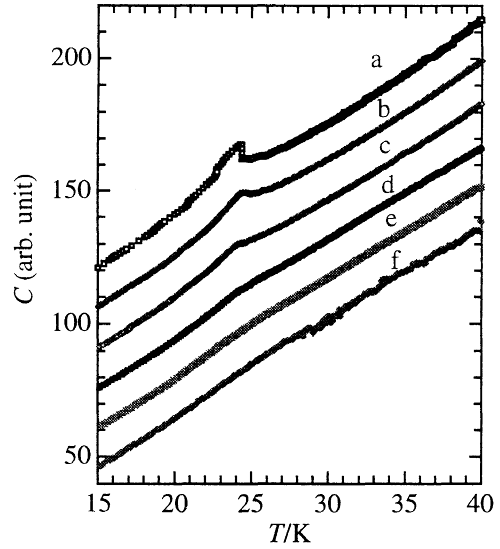


Fig. 2. Frequency dependent heat capacities of $(TMTSF)_2ClO_4$: a, 0.3Hz, b, 0.8Hz; c, 1.0 Hz; d, 2.0Hz; e, 4.0 Hz; f, 9.0Hz. Thermal anomalies are recognized at 24K arising from the order disorder transition of ClO_4 anions. The anormalies are larger at lower frequencies than at higher frequencies.

ます．交流法での測定では，周期的に光照射のオン，オフを行っていますので，これは昇温と降温を交互に繰り返していることになります．そして周波数を変化させるということは，冷却速度を変化させて測定していることになります．今の結果のように，24Kの熱異常が1Hzを境に，周波数の小さい領域では明瞭になり，周波数の大きい領域では不明瞭になるということは，1Hzよりも周波数が小さい測定では相転移が

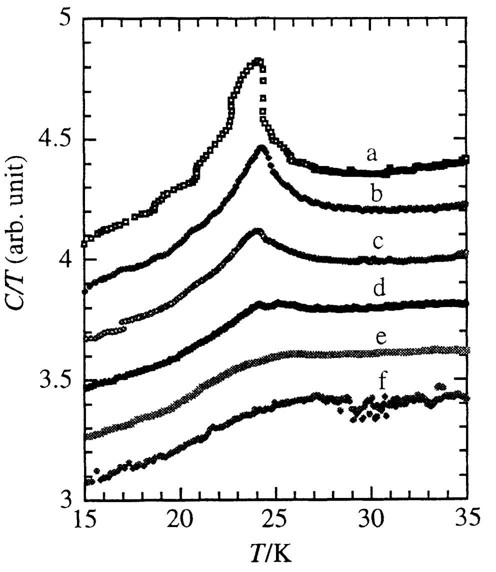


Fig. 3. Frequency dependence of the thermal anomalies of $(TMTSF)_2ClO_4$: a, 0.3 Hz; b, 0.8 Hz; c, 1.0 Hz; d, 2.0 Hz; e, 4.0 Hz; f, 9.0 Hz. The anomalies suddenly grow up around 1 Hz.

追随するが，それよりも大きい周波数では相転移が追随しないということになります．このことより，ClO_4 の秩序化に要する速さはおよそ $1\ s^{-1}$ であることがわかります．今回の測定では，光照射によって生じる試料の振幅は0.01 K／min程度ですから，1 Hzでの温度変化の速さは0.6K／minとなりました．この値は，これまでに報告されている ClO_4 アニオンの凍結速度（1 K／min)とほぼ一致します．

交流法で熱容量を測定する時は原理的に潜熱は検知されませんが，今回の測定では，転移が起こると同時に大きなピークが観測されました．このことから，この秩序-無秩序転移は高次の相転移または二次の成分を含んだ一次の相転移であると考えられます．一方，今回の測定結果は $(TMTSF)_2ClO_4$ での ClO_4 アニオンの秩序－無秩序転移には少し奇妙な性質を持っていることを示唆しています．相転移の熱異常は，通常，周波数に依存しませんが，今回は熱異常の大きさが周波数に依存しています．このような熱異常が観測された理由は，残念ながら今のところ説明できませんが，急冷速度と徐冷速度のちょうど狭間の微妙な速度のときに起こる転移に関する何らかの情報が含まれているのかもしれません．

物性測定での通常の時間スケールはおよそ0.001 Hzであると言われているのに対し，本装置で有効な測定周波数は，現在は0.24-16 Hzです．交流法では，上述の周波数以内ならば，測定周波数を変化させることで昇温速度や冷却速度を細かく変化させることができます．acカロリメトリーは，今述べたような特性をいかせば，相転移といったバルクの現象の速度を決定するにも有用であるという特徴を持っているのです．

（佐藤あかね）

発 表

佐藤あかね，齋藤一弥，徂徠道夫，物理学会秋季分科会（盛岡），24aE-4 (1999).

佐藤あかね，齋藤一弥，徂徠道夫，第35回熱測定討論会（東京），2C1100 (1999).

Frequency-Dependent Thermal Anomaly Due to the Orientational Disorder of Anion in $(TMTSF)_2ClO_4$.

$(TMTSF)_2ClO_4$ is one of the well-known families of organic superconductors, $(TMTSF)_2X$ ($X=PF_6$, AsF_6, ...). Electrical resistivity behavior of $(TMTSF)_2ClO_4$ depends on the cooling rate which corresponds to the orientational order-disorder transition of ClO_4 anion. In order to investigate the rate of the order-disorder transition of ClO_4 anion, heat capacity of $(TMTSF)_2ClO_4$, was measured using chopped-light ac calorimetry at several frequencies. Frequency dependence of the thermal anomaly due to the order-disorder phase transition was observed at 24 K in $(TMTSF)_2ClO_4$. Thermal anomalies were clearly observed at low frequencies less than 1 Hz. This behavior can be explained in that the rate of the phase transition is about 1 K／min while considering the fact that the temperature oscillation of the sample is 0.01 K. The rate thus determined is consistent with the rate leading to the quenched (fast cooled) state. (by A. Sato)