

直交した2種類の伝導カラムを持つ $(\text{DIMET})_2\text{BF}_4$ の 金属-絶縁体転移

$(\text{DIMET})_2\text{BF}_4$ は、昨年紹介した $(\text{DMET})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{ClO}_4$) と同じく (H. Akutsu et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68, 1968 (1999)), ほぼ直交した2種類のカラム (a 軸とb 軸) を持つ有機金属です (Fig. 1). カラム間の相互作用は大きくないと考えられていますが, バンド充填率 (DMET 分子の電荷移動量あるいは酸化状態に対応) が異なる可能性も指摘されています. 室温付近では冷却すると電気抵抗が減少する金属的挙動を示します. さらに冷却すると 30 K 付近ではb 軸方向, 25 K 付近ではa 軸方向の物性に比較的確著な異常を示して絶縁化します. 一方, 去年の DMET 塩では, これまでの研究から, 40 K 付近でb 軸方向のカラムの関係した電子局在が起き, さらに冷却すると 18 (19) K のスピン密度波 (SDW) 転移で両カラムが大きな影響を受けることが知られています. これらの DMET 塩と $(\text{DIMET})_2\text{BF}_4$ を比べると, 絶縁化に関係した物性異常の様子や温度-圧力相図 (H. Yoshino et al., *Synth. Metals*, 96, 18 (1998), 巻末の付録に収録) に相違が見ら

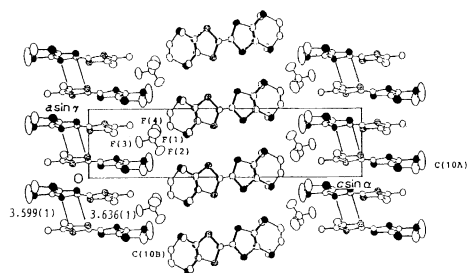


Fig. 1. Crystal structure of $(\text{DIMET})_2\text{BF}_4$. Open circle in the DIMET molecule, carbon; filled circle, sulfur; shadowed circle, sulfur (DIMET) or selenium (DMET). Hydrogen atoms are not shown for clarity. There are two types of columns along the a and b axes. The electronic interaction between them is weak, resulting in approximately independent columns. The thermal ellipsoid of one carbon atom [C(10A)] belonging to the ethylene moiety of the DIMET molecule stacked along the a axis is elongated along the axis, indicating the conformational disorder of the moiety.

れます. とくに, DMET 塩における SDW 転移温度が約 15 kbar に至るまでほとんど圧力に依存しないのは, 大変不思議なことだと思われます. そこで今回は, こうした点についてヒントを得るために, ac カロリメトリーにより金属-絶縁体転移温度の圧力変化が観測されている $(\text{DIMET})_2\text{BF}_4$ について検討しました.

転移温度付近の結果を Fig. 2 に示します. 25 K から 30 K にかけて不自然に膨らんでいます. 熱異常を強調するために高温側と低温側をスムーズにつないで膨らみを分離してみると, Fig. 2 のようになります. SDW 転移などでは低温側に裾をもつ熱異常が期待されるので, この膨らみは 30 K の b 軸カラムの金属-絶縁体転移の低温側の裾に 25 K の a 軸カラムの転移が重なっていると考えられます. つまり, $(\text{DIMET})_2$

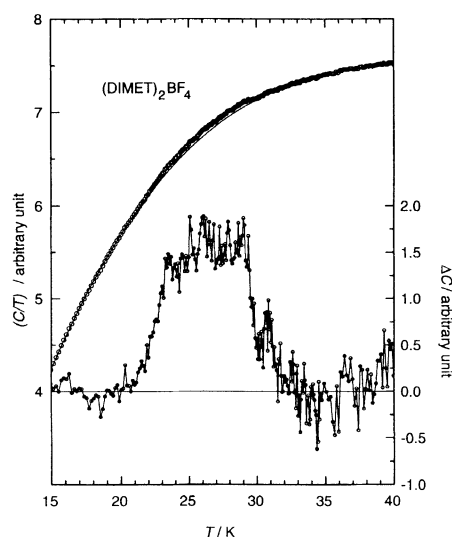


Fig. 2. Heat capacity of $(\text{DIMET})_2\text{BF}_4$ measured by chopped-light ac calorimetry on a single crystal (the left axis). The hump between 25 and 30 K is completely reproducible in repeating measurements. The separated “anomalous part” (the right axis) may be regarded as a superposition of two anomalies due to independent metal-insulator transitions of the columns along the a and b axes.

BF₄の金属-絶縁体転移は二つのカラムの独立な熱力学的絶縁化相転移であると考えられます。

それでは昨年のDMET塩と比較してみましょう。DMET塩ではSDW転移による熱異常だけが観測されました。DMETがDIMETに変わると分子間の相互作用が弱くなると期待されます。これによって2種類のカラム間の相互作用も弱くなると考えられますから、DIMETで2種類のカラムの絶縁化が独立に起きることは自然といえます。2種類のカラムが（ほぼ）直交していることも有利に働いているかも知れません。2種類のカラムのバンド充填率に一定の関係がある場合、2種類のカラムが平行だと一方の絶縁化で生じる周期ポテンシャルによってもう一方が影響を受けやすいと考えられるからです。いずれにせよ、他の微視的実験手段による相転移機構の確定が必要です。

DMET塩では100 K付近に分子内エチレン基の運動の凍結によるガラス転移に起因する階段状の熱異常が観測されていました。今回の(DIMET)₂BF₄でも、室温の結晶構造には分子末端のエチレン基の位置に乱れが観測されるので (Fig. 1), 同種のガラス転移が期待されます。実際、100 K付近に階段状の熱異常が観測されました (Fig. 3)。異常を示す温度の周波数依存性から関係する運動の活性化エネルギーを求めると18 kJ mol⁻¹となりました。これはDMET塩のものより少し小さくなっていますが、ET塩のデータを参考にするとエチレン基の運動として許容される範囲のものです。また、

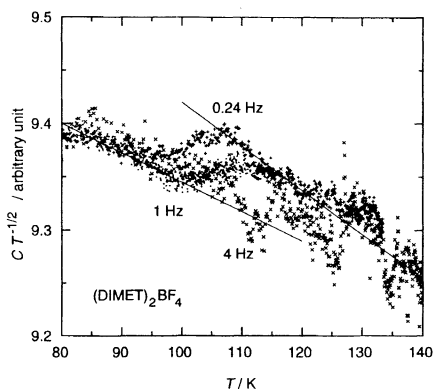


Fig. 3. Frequency dependent heat capacity showing a step due to the freezing of the conformation of the terminal ethylene moiety. The Arrhenius plot yields the activation energy of 18 kJ mol⁻¹ for the conformational change.

熱容量の跳びの大きさもエチレン基の運動の凍結から期待されるものと矛盾しません。観測時間10⁻³ s（観測周波数10⁻³ Hz）に相当するガラス転移温度は82 Kと決定できました。

本研究は東京都立大学の池本研究室との共同研究です。

（齋藤一弥）

発表

齋藤一弥, 坪広樹, 菊地耕一, 西川浩之, 池本勲, 祖徠道夫, 日本物理学会1999年秋の分科会（盛岡）, 25pE-14 (1999).

ac Calorimetry of Metal-Insulator Transitions and Glass Transition in a Double-Column Salt (DIMET)₂BF₄

Temperature dependence of the heat capacity of an organic conductor (DIMET)₂BF₄ was measured on a single crystal by chopped-light ac calorimetry. A broad anomaly was detected around 25 K and 30 K, where the salt changes into an insulator with distinct anomalies in physical properties along the a and b axes, respectively. The separated “anomalous part” can be regarded as a superposition of two anomalies due to independent metal-insulator transitions of the columns along the a and b axes. The results are compared with the isostructural (DMET)₂X (X=BF₄ and ClO₄), in which only an anomaly was detected at the SDW transition at 18 (or 19) K but no anomaly at a Mott-like transition on the b column at 40 K. A stepped anomaly depending on the measuring frequency was observed around 100 K and attributed to the glass transition arising from the conformational freezing of the ethylene moiety.

(by K. Saito)