

β -(BEDT-TTF)₂I₃のエチレン基の秩序化に関する ac カロリメトリー

標題化合物 β -(BEDT-TTF)₂I₃は、1984年に、転移温度が 1.5 K の超伝導体として発表されました。翌年、この結晶に 1.3 kbar の圧力をかけると超伝導転移温度が 8 K に上がることが明らかにされました。この物質は、二次元フェルミ面をもつとされる最初の有機超伝導体であり、また、超伝導の出現機構を探るうえで重要な物質とされてきましたので、見出されて以来、数々の研究が行われています。

β -(BEDT-TTF)₂I₃の物性を簡単に紹介します。室温から圧力をかけずに温度を下げると、175 K で BEDT-TTF 分子 (Fig. 1) の両端についているエチレン基の配座秩序化に伴った構造相転移を起こし、不整合格子を持つ構造へと変化します。この不整合構造をもった状態で、この物質には冷却速度に依存した興味深い現象がおこります。不整合相を通常で冷却したときには超伝導の転移温度が 1.5 K の超伝導相 (β_L 相) になりますが、104 K で長時間一定温度において ("アニール" といいます) から冷却すると、室温から圧力をかけて冷却した状態と同じになり、転移温度 8 K の超伝導相 (β_H 相) へ移ります。興味深いことに、104 K 以下の温度の上げ下げでは、 β_H 相は維持されることも知られています。 β -(BEDT-TTF)₂I₃に関しては、超伝導や電子構造の議論など、多くの研究がなされているにも拘わらず、 β_H 相、 β_L 相の出現機構に関しては、エチレン基の秩序化が関与しているとの合意はあるものの詳細は明らかではありません。そこで熱学的立場から、 β_H 相、 β_L 相の出現機構に関してアプローチしました。

測定は光照射型 ac 熱量計で行いました。熱容量の測定結果を Fig. 2 に示します。構造相転移が報告されている 175 K には、比較的シャ-

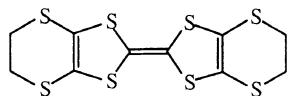


Fig. 1. Molecular structure of BEDT-TTF.

な高次の相転移を確認しました。120 K 近傍には β_H 相、 β_L 相ともに、階段状の熱異常を観測しました。この熱異常は熱容量に対して 1.3 % 程度の大きさでした。120 K の熱異常は、形状や跳びの大きさがガラス転移 (本号・「 κ -(BEDT-TTF)₂X 系のガラス転移」を参照して下さい) とよく似ていますが、異常温度に周波数依存性が確認できず、現段階ではガラス転移ではないと考えています。

測定データについて、以前断熱法で測定した中性の BEDT-TTF のデータと、分子内振動数から Debey-Einstein モデルを用いて得た I₃ の熱量の値を足しあわせることで、 β -(BEDT-TTF)₂I₃の熱容量の絶対値を見積もりました。こうして求めた格子熱容量は、実測値と 1% 程度の範囲で一致することがわかっています。見積もった熱容量の絶対値に測定データを規格化し、適当なベースラインを引いて 120 K と 175 K の熱異常を取り出しました (Fig. 3)。これら二つの熱異常は互いに分離しておらず、ダブルピークの熱異常であるようです。175 K の熱異常はエチレン基の配座の秩序化によるものであることは前述の通りです。ここで、120 K の異

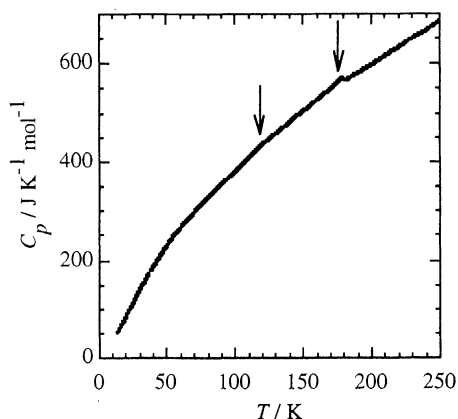


Fig. 2. Heat capacity of β_L -(BEDT-TTF)₂I₃ at 1 Hz. Thermal anomalies were detected at 175 K and 120 K. Thermal anomaly at 175 K is arising from the ordering transition of the ethylene conformation. The peak shape of another one at 120 K is step-like.

常もエチレン基の運動に起因していると仮定したうえで、ダブルピークの熱異常のエントロピーを見積もったところ、その値はエチレン基1つ分の運動から予想されるエントロピー ($R \ln 2$ ($\approx 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; R : 気体定数) とほぼ同じでした。 β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ 1単位あたりにはBEDT-TTFが2分子ありますので、エチレン基は4個あることとなります。すると、予測される最大エントロピーは $4 \cdot R \ln 2$ となります。また 120 K における構造解析の結果によればBEDT-TTF分子の一方のエチレン基の配座に乱れがあります。これらの結果から、隣り合うBEDT-TTF分子の一方のエチレン基はそれぞれが自由に動いているのではなく、2つが同期して動いている、ということが予想されます。

120 K 付近の熱異常に関して、 β_{H} 相と β_{L} 相を比較してみます (Fig. 4)。それぞれ、非常に小さな熱異常ですが、大きさに有意な差が見られました。この差の起源は今のところ判っていませんが、低温電子状態に何らかの影響を与えていることは間違いなさそうです。

(佐藤あかね, 齋藤一弥)

発表

佐藤あかね, 中澤康浩, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 日本物理学会第 55 回年次大会 (新潟), 23aYG-12 (2000).

佐藤あかね, 中澤康浩, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第 36 回熱測定討論会 (大阪), P44 (2000).

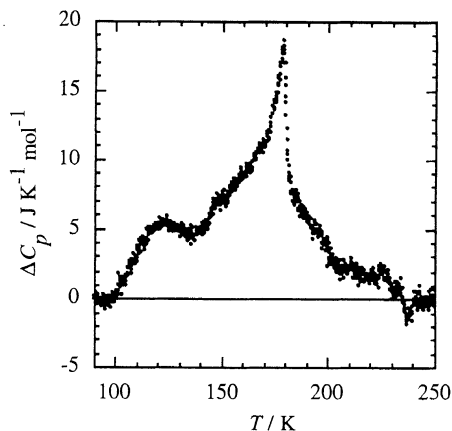


Fig. 3. Excess heat capacity (ΔC_p) of β_{L} -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ at 1 Hz.

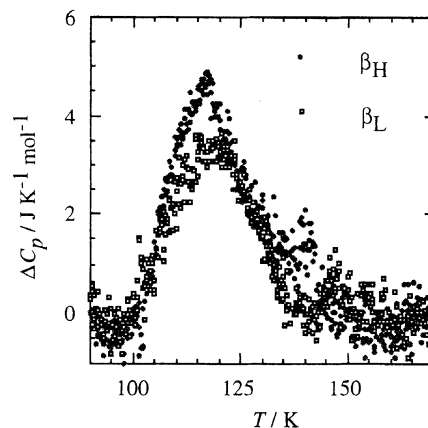


Fig. 4. Comparison of ΔC_p at 120 K in the β_{H} and β_{L} phases. Difference of heat capacity is recognized between the β_{H} phase (annealed process) and the β_{L} phase (cooling process by usual rate).

ac Calorimetry for Ordering of Ethylene Conformation in β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$

Heat capacity of β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ was measured by chopped-light ac calorimetry. A higher-order phase transition toward the incommensurate phase was observed at 175 K which is arising from the ordering of the ethylene conformation. In the incommensurate phase, two phases are appeared depending on the cooling rate; β_{H} (commensurate structure, $T_c = 8 \text{ K}$) and β_{L} ($T_c = 1.5 \text{ K}$), where the former appears by annealing more than 24 h at 104 K and the latter by cooling on usual rate. Step like thermal anomalies were detected around 120 K in the both phases of β_{H} and β_{L} . Although the anomaly at 120 K seemed to be due to a glass transition, the temperature of the anomaly temperature did not show the frequency dependence which is characteristic to the glass transition. The excess entropy of the thermal anomaly at 100-200 K was estimated to be about $4.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ which was comparable to the expected entropy ($R \ln 2$ ($= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) of one ethylene conformational disorder. Difference in thermal anomaly at 120 K was recognized between the β_{H} and β_{L} phases.

(by A. Sato & K. Saito)