

(DMe-DCNQI)₂M (M=Ag, Li) のスピンパイエルス転移

磁性や伝導性など固体中の電子が引き起こす様々な現象の探索や解明は、物性研究の中で非常に重要なテーマです。私たちは、有機分子から構成される電荷移動錯体のこの様な問題に興味を持って調べています。この種の化合物は一般に平面状の分子から構成される事が多く、分子の積み重なり方向に異方性が生じます。そのため、電子状態にはこの異方的な配列に由来する様々な低次元効果が顕著に現れます。

Fig. 1(a)に示した、(R₁, R₂-DCNQI) 分子（総称して DCNQI）は、強いアクセプター性を持ち金属カチオンと数多くの錯体を作る事が知られています。Ag, Li, Cu との錯体は、Fig. 1(b)に概念的に示した様な構造を作ります。DCNQI 分子が一次元的な方向（この場合、c 軸方向）に積層し、擬一次元的なバンドが形成される事が知られています。対カチオンが一価の場合には純粹 π 電子系の作る低次元物性を

調べる格好の材料を提供します。カチオンのサイズ効果や、DCNQI 分子の置換基 (R₁, R₂ 位置に CH₃, CH₃O, Br, Cl, I などが入ります) の違いによって積層している隣接分子間のトランスファー積分 ($t_{//}$) や一次元鎖間のトランスファー積分 ($t_{\perp}$) に差異が生じ、電子の作るバンドの構造にも反映して来ます。R₁, R₂ に I の様に大きな原子がつくと、トランスファー積分は全体的に小さくなり、狭いバンド幅を持つ電子系が形成されます。また、メチル基の場合には分子が積層している方向でのトランスファー積分が相対的に大きくなり一次元性がより強い電子系が出来ます。擬一次元的なバンドを舞台に、そこで働く電子格子相互作用や電子間の相関効果、次元性の変化の効果を系統的に調べていく上で理想的な物質系として、我々はこれらの物質の熱測定を行いました。ここでは、R₁, R₂ がメチル基のものについての実験について報告します。

Fig. 2 に、(DMe-DCNQI)₂M のうち、M = Ag, Li のものを熱容量の温度変化を示します。測定は光交流法で行いました。熱容量の絶対値を出すために微結晶を集めて成型したペレットを用いて緩和法による測定も同時に行いました。図の縦軸は、緩和法のデータで得られた絶対値を参考にしてキャリブレーションを行ったものです。Li 塩では約 51 K に、Ag 塩では 72 K と 86 K に明確なピーク構造が見出されました。Ag 塩では、約 100 K で一次元方向に積層した DCNQI 分子が二量体化を起こし、それぞれの二量体上に電子が局在化します。局在した電子のスピンの自由度と結びついて、さらに低温でスピンパイエルスの機構により非磁性化を起こす可能性が X 線回折や磁化率、ESR などの実験によって示唆されています。この測定で見出された熱容量の異常が温度的にも熱容量の異常の大きさから考えても、スピンパイエルス転移を示していると考えて良さそうです。

スピンパイエルス転移を支持するもう一つの

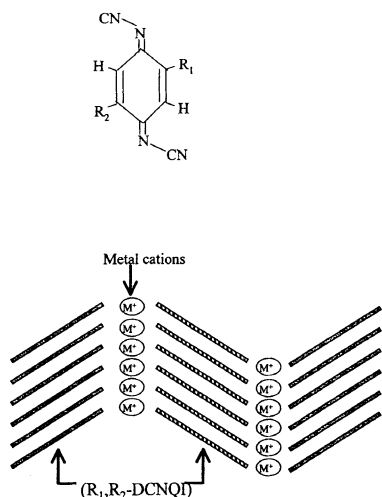


Fig. 1. (a) The molecular structure of R₁, R₂-DCNQI. When R₁, R₂ are methyl groups and Iodine atoms, the molecules are abbreviated as DMe-DCNQI and DI-DCNQI, respectively. (b) A schematic illustration of the molecular arrangement of (R₁, R₂-DCNQI)₂M system. The DCNQI molecule stacks along the c-direction and a quasi-one dimensional electron system is established.

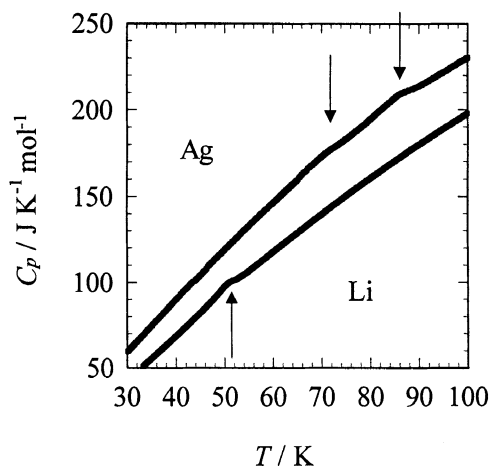


Fig. 2. Temperature dependences of heat capacity obtained by ac calorimetry technique. Absolute values of the heat capacity are given by the thermal relaxation technique. Distinct thermal anomalies associated with the spin-Peierls transitions are observed at 72 K and 86 K for the Ag salt and at 51 K for the Li salt.

証拠は極低温領域での熱容量測定からも得られています。上記のLiの塩のうち比較的大きな針状の単結晶を3本選び、吸着型³He冷凍機を利用した緩和型の熱容量測定装置を用いて低温での熱容量測定をしました。試料全体の重さは0.20mgです。その結果を $C_p T^{-1}$ vs T^2 で図示したのがFig. 3です。低温領域で一次的なスピン波励起を示す T に比例する項がなく等方的なスピンギャップが開いている事が考えられ、低温領域でスピンパイエルス状態になっている事と矛盾なく理解出来ます。

Fig. 2に示したデータで興味深い点は、Ag塩の時にこの非磁性化転移が構造を持ち二段階

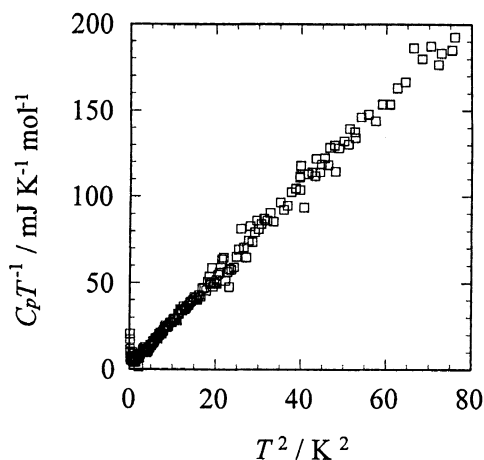


Fig. 3. Low-temperature heat capacity of (DMe-DCNQI)₂Li salt. The plot shows that there is no γ term in the heat capacity of this salt, which is consistent with the picture of the spin-Peierls state.

になっている事です。現在のところその理由については良く解っておりませんが、光交流法と緩和法による二つの異なる方法で同様の結果が得られる事、高温側ピークと低温側ピークの大きさの比が再現する事などからこの転移に本質的なものではないかと思われます。この現象は、代表的なスピンパイエルス物質である [MEM-TCNQ₂], TTF-BDT(M) M=Cu, Auや、最近、活発に研究が成されている無機物質 CuGeO₃ などでは見られない現象です。非磁性化の過程に二つのプロセスがあり、Li塩ではそれが協力的に起こっているのではないかと考えています。

(中澤康浩, 佐藤あかね)

Spin-Peierls transitions of (DMe-DCNQI)₂M (M=Ag and Li)

To investigate the magnetic feature of quasi-1D organic charge transfer salts (DMe-DCNQI)₂M (M=Ag and Li), we performed heat capacity measurements by the light chopped ac calorimetry and the thermal relaxation calorimetry technique. We observed distinct thermal anomalies at 72 K and 86 K for M=Ag salt and 51 K for M=Li salt. The low-temperature measurement performed for 3 pieces of samples of Li salt (total weight 0.20mg) gives a vanishing γ term in the heat capacity. These results are consistently understood with the picture of the spin-Peierls transitions in these systems.

(by Y. Nakazawa & A. Sato)