

擬一次元電子系 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の電荷秩序状態と低温熱容量

ここでは、有機電荷移動錯体 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の低温熱容量測定についての結果を報告いたします。前解説で述べた様に、この物質では Ag の価電子 1 個がアクセプターである DI-DCNQI 分子に電荷移動をおこし塩が形成されます。DCNQI 分子の LUMO に入った電子の波動関数が積層方向で大きく重なりあい、擬一次元的なバンドを作る事が知られています。2:1 の組成比から考えると DCNQI 分子あたり 0.5 個の電子が存在する事になり、バンドの 1/4 のところまで電子が充填された金属状態を示して良さそうです。ところが実際には、室温以下でエネルギーギャップにして 500 K 程度の半導体的な挙動を示します。DI-DCNQI 系の場合、大きな原子半径をもつヨウ素が入っている効果で、期待されるバンドの幅が他の DCNQI 塩と比較して狭くなり、電子間の相関効果が大きく効いてくる可能性があります。

この系の金属状態が崩れるのは、220 K 以下で形成される電荷秩序の為だと考えられています。通常の 1/4 filling の電子系では、一次的に配列した分子がダイマー化を起こし、ダイマーあたりに 1 つの電子が局在するモット絶縁体的な状況が実現し易くなります。ところが、 ^{13}C -NMR や X 線回折の実験により、ダイマー化が起こらずに隣接した 2 つの DI-DCNQI 分子を 1 周期とする電子濃度の疎密が繰り返される ($4k_F$ タイプの CDW) ことが示唆されています。このような秩序化が起こるのは、電子間クーロン相互作用の長距離成分が主役となって電子が局在し、一種のウィグナー結晶が形成された為であろうと考えられています。また、電荷秩序の形成後もスピンの自由度は低温まで生き残り、5.5 K では反強磁性転移が起こることが ^1H -NMR, ESR 測定から知られています。

私達は今回、 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ と、これと結晶構造が等しく一次元鎖の方向に伝導性を示す $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Cu}$ について熱容量測定を行い比較検討を行いました。測定は 1mg 以下の微小

試料に対応できる緩和法で行い、装置は昨年本レポート (新しい装置の製作 1) で報告したものを使用しました。

Fig. 1 に 14 K 以下の熱容量測定の結果を示します。Ag 塩の熱容量は Cu 塩と比べると測定した全温度領域に渡り大きくなっています。極低温領域のデータを拡大してプロットしたのが Fig. 2 です。両塩ともに最低温度付近で、ヨウ素の原子核によるショットキー熱容量が見られますが、それを差し引いても Ag 塩では温度に比例する項が存在しています。実際、測定データを、ヨウ素のショットキー熱容量を示す AT^{-2} 、格子熱容量を示す βT^3 、さらに温度に比例する γT 項を入れてフィッティングを行うと γ として $32.6 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ の値を得ることが出来ます。5.5 K でのネール温度付近では顕著な熱異常は見られない (Fig. 3) 事と考えあわせると、この温度に比例する項は一次元的なスピン励起が極低温まで大きく残っている為だと考えられます。

Cu 塩の格子熱容量を参考にデバイ近似の範囲内で補正して Ag 塩の格子熱容量を見積もり、磁気的なエントロピーを出してみると 13 K 以下の部分だけで既に $R \ln 2$ の 70% に達してしま

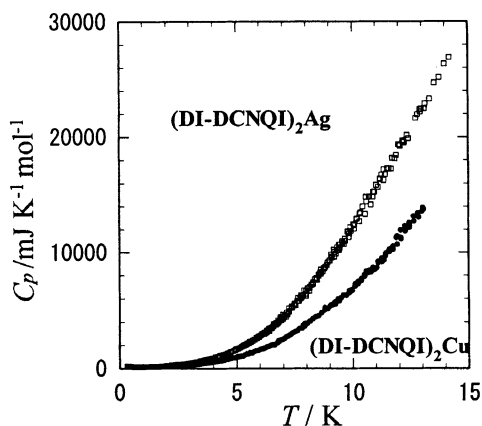


Fig. 1. Temperature dependence of the molar heat capacities of $(\text{DI-DCNQI})_2\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ag}$ and Cu) measured by the thermal relaxation calorimeter.

います。また、低温のスピンの励起から一次元方向の磁気的な相互作用 J の大きさを見積もると、 -178 K という非常に大きな値になり、この系の磁性は一次元反強磁性の典型的なモデルでは完全に説明できそうにありません。Ag 塩での特殊な電荷秩序はこの系の低温磁性に対しても強く作用をしている可能性があると思っています。さらにくわしく調べるためにも今後

磁場中での熱測定を行う予定です。

(関充朗, 中澤康浩)

発表

関充朗, 中澤康浩, 佐藤あかね, 齋藤一弥, 鹿野田一司, 開康一, 高橋利宏, 俎徠道夫, 日本物理学会第 56 回年次大会 (東京) 30pYX (2001)

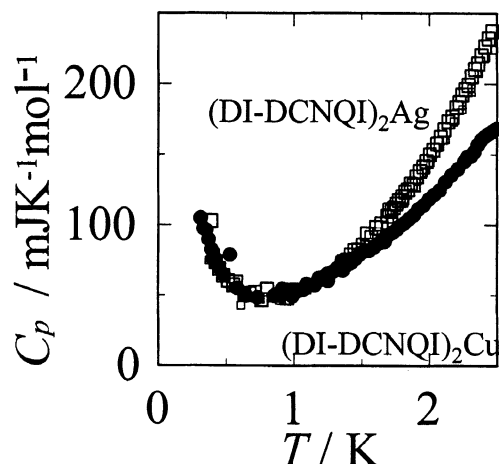


Fig. 2. Heat capacity of Ag and Cu salts in the low-temperature region below 2.5K. Nuclear schottky anomalies originate from ^{127}I can be seen in both salts below 1K.

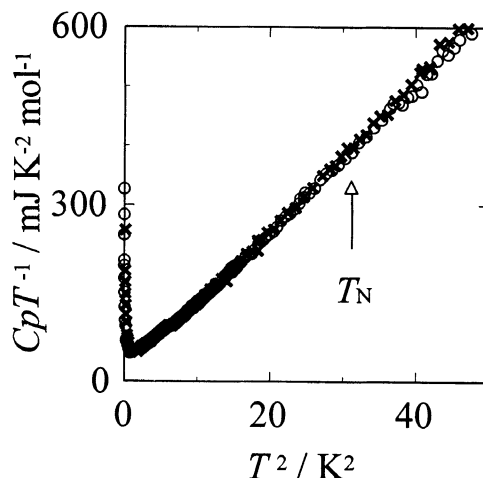


Fig. 3. Plots of $C_p T^{-1}$ against T^2 on $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$. Exclusion of the schottky anomaly from these data yields a γT term due to the 1D spin excitations. No distinct anomaly around Néel temperature is seen. This two results imply strong one-dimensional character of this compound

Low-Temperature Heat Capacity of $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ in the Charge-Ordered State

$(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ is an interesting system in which strong electron correlation effects manifest themselves in the quasi-one dimensional electron bands. Due to the inter-site coulomb interaction (V), it forms a charge-order transition around 220 K. The existence of antiferromagnetic long-range order is also known at 5.5 K. Our thermal relaxation calorimetry performed in a temperature range between 0.3 K and 14 K shows that there is no distinct anomaly around T_N but instead a T -linear term suggestive of the spin excitations of one-dimensional character exists at low temperatures. The analysis based on the T -linear term and the excess entropy is presented.

(by M. Seki & Y. Nakazawa)