



Title	有機超伝導体のガラス転移
Author(s)	齋藤, 一弥
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 107, p. 8-14
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9825
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

有機超伝導体のガラス転移

理学研究科 齋 藤 一 弥 (内線5525)

E-mail:kazuya@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

有機物に電気を流す試みは1954年の赤松らの研究に端を発している。その後、1973年のTTF-TCNQにおける超伝導まがいの伝導性の発見を契機に大きな発展をし、1979年には初の有機超伝導として($TMTSF_2PF_6$)が発見された。今日では約100の有機超伝導体が知られている[1]。

有機伝導体のほとんどは分子を構成粒子としたいわゆる分子結晶である。このため、有機伝導体を物性科学の中で位置づけるとき、「伝導体の中での有機伝導体」という立場と、「分子結晶としての有機伝導体」という立場の二つが可能になる。

前者は、電子物性に重心をおいた見方で、この立場からは、多くの有機伝導体は「低次元・強相関電子系」ということができる。分子の形が異方性を持っていて、分子間の強い相互作用が分子の特定の方向にだけ起こってしまうためである。このため、「自然が作ったきれいな低次元電子系」として有機伝導体は物性研究の恰好の対象とされ、いくつもの新現象が発見されてきた。また、今回取り上げる超伝導体などの2次元的有機超伝導体の相図には、超伝導相に隣接した反強磁性絶縁相など酸化物高温超伝導体と類似点があり、平行した議論を展開しようとする試みもある[2]。

2. 分子結晶らしさ

つぎに、もう一方の立場である「分子結晶としての有機伝導体」という立場について考えてみる。系の構成粒子が原子から分子に変わると新しい自由度が現れる。これはもっぱら分子の運動自由度に関係している。一つは、分子の配向の自由度である。配向自由度の獲得によって、系は新しい凝集状態を実現できるようになる。もっとも身近な例は液晶である[3]。液晶では、分子の配向はそろったまま重心の位置が液体のように乱れている。位置(並進)の自由度が乱れているので流動性を示しながら、配向についての規則性が残っているので、多くの液晶は光学的に異方性を持つ。この異方性を利用して表示装置として広く応用されている。一方、配向より先に位置が乱れてしまった状態を考えることもできる。このような例は柔粘性結晶[4]として昔からよく知られていたが、球状の分子、フラー^{レン}(C_{60})でこのような状態が実現することが明らかになって広く知られるようになった。

分子が形を持つということに関連して実はもう一種類の自由度が現れる。分子の変形の自由度である。

簡単な分子からなる結晶を考える際、分子を変形しない剛体と考えることは多くの場合、良い近似である。しかし、単結合周りの回転運動などのある種の運動は、通常の分子内振動に比べてきわめて容易であり、結晶の相転移などを引き起こすこともある[5]。

有機伝導体も分子結晶なので、その結晶には分子の回転運動・内部運動の自由度がある。配向自由度の現れの例として、 $(TMTSF)_2ClO_4$ などに見られる対アニオン ClO_4^- の配向の乱れとその秩序化による相転移をあげることができる[1]。

分子の変形の自由度を具体的に考えために、今回紹介する分子の構造を図1に示す。ETは有機超伝導体を構成するもっとも有名な分子であり、DMETはそのETの半分とやはり超伝導体を構成する分子であるTMTSFの半分からなる分子である。ETの両端には六員環があるが、これは平面構造ではなく歪んでいる。歪み方にはエネルギーの等しい2種類がある(図2)。

この二つの立体配座は孤立分子では互いに等価であるが、結晶中では非等価になる。そのエネルギー差に応じて二つの配座の間に熱平衡が実現され、どちらかが優先的に実現する。このようなとき、結晶の構造をX線などの回折法で解析すると、一つの炭素原子の位置が二つに見える、いわゆる乱れが観測されることになる。また、二つの配座の間の移り変わりはNMRなどの緩和時間の測定を通じて実測することができる。

六員環の配座の乱れはET分子を含む有機伝導体で広範に観測され、これが秩序化する相転移も知られている。たとえば、 $\beta-(ET)_2I_3$ では、この乱れの秩序化様式の違いによって超伝導転移温度が1.5Kと8.1Kと大幅に異なることが知られている[1]。

3. 結晶中の乱れとガラス転移現象

結晶中に配向や配座の乱れが観測されるのは、考えてみれば当然である。物質の安定性はギブズエネルギーに支配されているので、有限温度ではエントロピーが0でない方が必ず安定となるからである。しかし熱力学第3法則によれば温度の低下とともにこの乱れは解消する。ところが、熱力学第3法則は平衡状態を前提としているので、この条件が破れると乱れが解消できない場合が生じる。これがガラス転移現象であり、0Kで0でないエントロピー(残余エントロピー)が観測されるようになる。

どんな物質にも平衡に到達するのに必要な時間(緩和時間)がある。これより充分長い時間をかけて

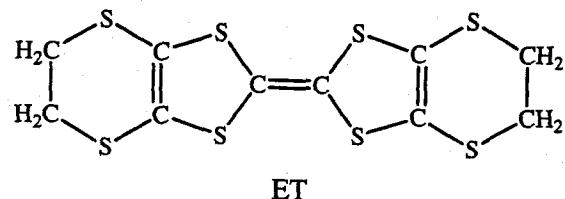
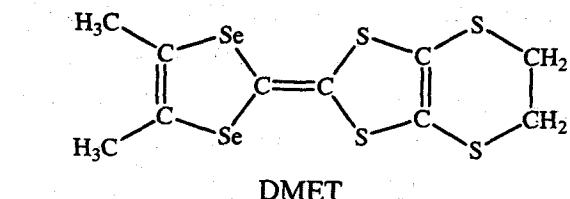


図1 分子の構造。

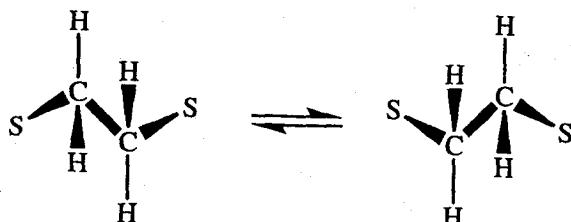


図2 ET分子の六員環の可能な二つの配座。

観測すれば、平均化された平衡状態が観測できることになる。一般に緩和時間は温度の低下につれて長くなる。観測している系の緩和時間が観測時間と同程度になると、もはや平均化された平衡状態を観測できなくなり、私たちはガラス転移が起きたと認識する。様々な実験（観測）手法にはそれぞれに決まった観測時間が存在するので、ガラス転移の温度は実験によって異なって見えることになる。通常は、日常生活の時間スケールである10³程度の観測時間で見たガラス転移の温度をガラス転移温度という。

電子物性の議論においては、意図的に外場に勾配をつけた場合を除けば、非平衡状態の存在をあらわに考慮することは少ない。それは電子（系）の緩和時間が日常生活の時間スケールより遙かに短く、系を常に平衡状態にあると考えて良いからである。しかし、分子は電子に比べればずっと大きく、ゆっくり運動しており、一般的結晶では配向の凍結などによるガラス転移も広く観測されている。したがって、有機伝導体では非平衡状態あるいはガラス転移をも考慮に入れなければ、その電子物性をも充分に理解できない可能性がある。

3. acカロリメトリー

多くの有機伝導体はたかだか数10 mg程度のスケールで合成されるので、少量の試料で可能な実験方法を用いる必要がある。そこで、今回の研究では熱容量の測定法としてacカロリメトリー[6,7]を採用した。

acカロリメトリーでは試料に周期的にエネルギーを印加する。これに伴って試料の温度が周期的に変化することになる。熱容量は「エネルギーを受け取ったときの温度の変わりにくさ」を表しているので、温度の振動の振幅は熱容量に関係することになる。したがって、温度振幅を高精度に測定すれば熱容量がはかることになる。エネルギー印加をチョップした光（可視光）で行い、極細熱電対で温度振幅を検出するにすれば単結晶1個での測定ができる。必要な試料は約10 μg 程度でよい。しかも、測定結果の周波数依存性を調べることによって、熱容量を通じた分光学（熱容量分光法）を実現できる可能性がある。つまり、ガラス転移では観測時間変えることで異なる温度にガラス転移を検出し、その周波数・温度依存性を解析して凍結しつつある自由度を特定できる可能性があるのである。ただし、光照射型acカロリメトリーには欠点もある、結晶が吸収した熱量を定量する事が難しく、絶対値測定ができないことである。

4. 有機伝導体(DMET)₂BF₄のガラス転移[8]

ET分子部分の六員環の配座平衡の凍結によるガラス転移は、(DMET)₂X (X=BF₄, ClO₄) ではじめて観測された。 (DMET)₂BF₄についてのacカロリメトリーの結果を図3に示す。見やすくするために縦軸は温度で除してある。110K付近にガラス転移に特徴的な熱容量の跳びが見られる。この跳びが現れる温度は測定周波数が大きいほど高温側に移動している。この結晶ではET部分の六員環の配座に乱れがあるのでわかっているので、この乱れの凍結によるガラス転移と考えるのがもっとも自然である。

この帰属は次の解析からも支持される。はじめに、熱容量の跳びの温度の周波数依存性に注目する。二つの配座はある高さのエネルギー障壁で隔てられていて、その間の移り変わりの速度はこのエネルギー障壁を越える確率に比例すると考えられる。このため、測定周波数に対して跳びの温度の逆数をプロッ

トしたものはいわゆるアレニウスプロットになる(図4). このプロットの傾きからエネルギー障壁の大きさを24 kJ mol⁻¹と決定できる. ETを含む多くの結晶で対応するエネルギー障壁として20 kJ mol⁻¹程度の大きさが報告されているので、この値は妥当である.

次に熱容量の跳びの大きさ自体の解析をしてみる. 今回の実験では熱容量の絶対値は決まらないが温度依存性は正しく測定されていると考えられるので、適当な温度で絶対値を見積もることができればよい. ET結晶などの実験結果を参考にすると、室温での熱容量は750 J K⁻¹ mol⁻¹程度と見積もることができ. これから熱容量の跳びの実測値は約4 J K⁻¹ mol⁻¹となる. 一方、室温における構造解析の結果から二つの配座の占有割合は約1:2.1と見積もられる. 室温はガラス転移温度より高温であり、二つの配座の間の平衡が成立しているはずなので、この占有割合からエネルギー差として1.9 kJ mol⁻¹が得られる. このエネルギー差から二準位系の熱容量を計算すると、110 Kで3.6 J K⁻¹ mol⁻¹である. ガラス転移以下ではこの二準位系の平衡が達成されなくなって熱容量に寄与しなくなるので、跳びの値は二準位系の熱容量そのもののはずである. 両者を比較すると、確かによく一致している.

このように(DMET)₂BF₄のガラス転移は六員環の配座平衡の凍結によるものであることが明らかになった. 電気伝導度などの測定は10³ s程度の時間スケールで加熱・冷却しているので、このガラス転移が伝導性などに何らかの影響を与えるとすればその温度は約90 Kである. しかし実測の伝導度などにはこのあたりの温度に顕著な異常は観測されていない.

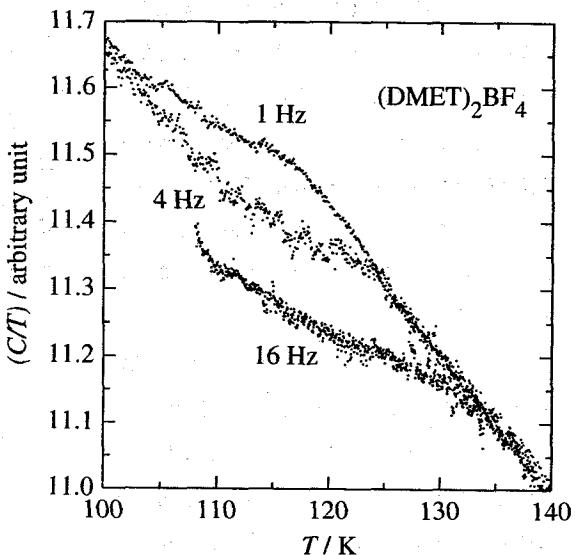


図3 (DMET)₂BF₄の熱容量の周波数依存性. ガラス転移による跳びが見られる.

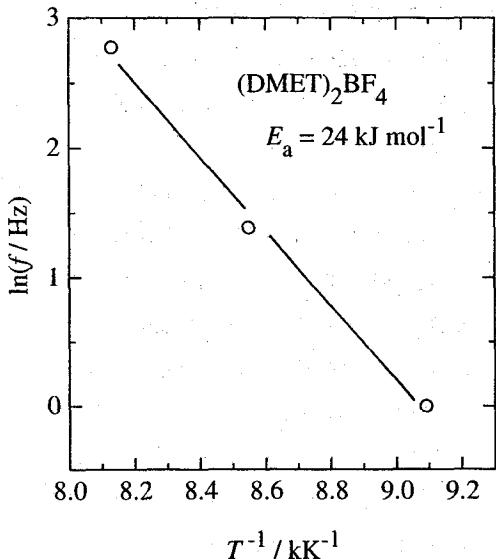


図4 (DMET)₂BF₄の熱容量の周波数依存性から得られたアレニウスプロット.

5. 有機超伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brのガラス転移[9]

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brは2次元的な電子構造を持っていて、常圧下で最高の超伝導転移温度 ($T_c = 11.8$ K) を持つ超伝導体である。BrをClに置換すると反強磁性絶縁相が基底状態となることなどから、適当なパラメータを用いて描いた相図における超伝導相と反強磁性絶縁相の境界付近に位置すると考えられている[2]。

この物質の伝導性や超伝導転移温度には頗る冷却速度依存性が報告されている[10-13]。すなわち、80 K付近に伝導度の温度依存性に異常があり、それ以下の温度での伝導度は冷却速度に依存する。また、徐冷試料では超伝導転移温度が急冷試料より1 K以上高い。室温の結晶構造では六員環の配座に乱れが存在すると報告されていることから、この冷却速度依存性の原因を六員環の配座についての秩序-無秩序転移とする見方もあるが、相転移が存在するという直接的な証拠は存在しない。

acカロリメトリーの結果を図5に示す。80 K付近には何の異常も観測されなかったが100 K付近に熱容量の跳びが観測された。測定周波数が大きくなるにつれて高温側に移動しており、ガラス転移によるものと考えられる。(DMET)₂BF₄の場合と同様にしてエネルギー障壁を見積もると20 kJ mol⁻¹となり(図6)，この物質についてNMR[14]によって決定された22 kJ mol⁻¹とよく一致している。興味深いことにアレニウスプロットをより低周波数にまで外挿すると、通常の観測時間でのガラス転移温度は約80 Kと見積もられる。この温度は伝導度の異常の温度とよく一致する。したがって、この物質の伝導性や超伝導

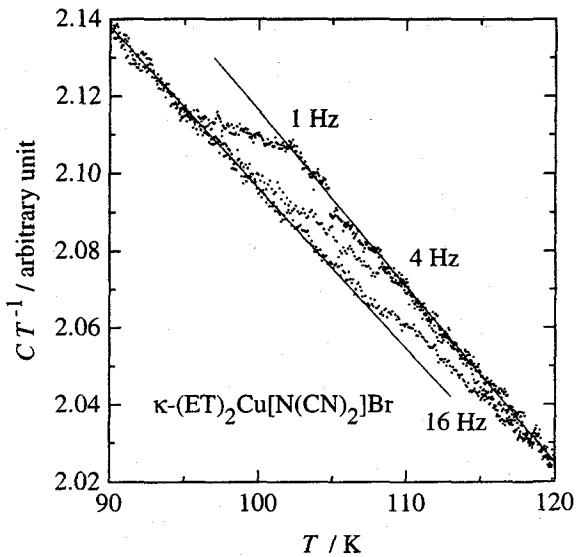


図5 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brの熱容量の周波数依存性。ガラス転移による跳びが見られる。

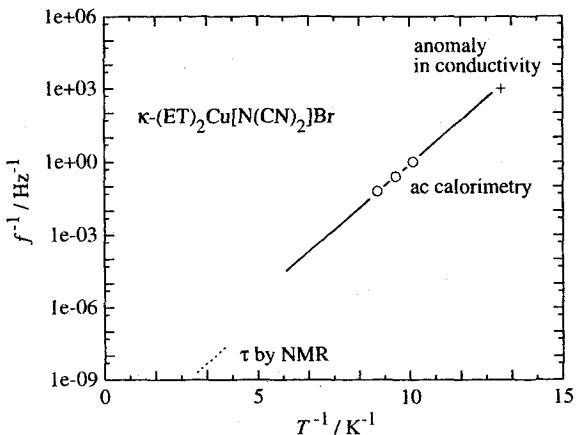


図6 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brの熱容量の周波数依存性から得られたアレニウスプロット。破線はNMR[14]で決定された配座変換運動の相関時間。この運動が日常生活の時間スケールで起きるようになる温度は、伝導度に異常が現れる温度と一致する。

転移温度の冷却速度依存性は、六員環の配座平衡の凍結によるガラス転移によると考えるのが妥当と思

われる。

ガラス転移は時間スケールに依存した現象なので、冷却速度が大きければ大きいほど高温の状態が凍結される。つまり、冷却速度が違えば異なる状態が実現している。したがって冷却速度によって電気伝導度や超伝導転移温度が異なっても不思議ではない。つまりガラス転移の存在を認めれば冷却速度依存性を説明するのに相転移を想定する必然性がないのである。

ところで、(DMET)₂BF₄で観測されたガラス転移では伝導物性に顕著な影響は見られなかった。 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brにおける伝導度や超伝導転移温度の冷却速度依存性とは対照的である。この違いは、先に述べた超伝導相と反強磁性絶縁相の境界近傍という相図上における κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brの微妙な位置に関係しているものと思われる[2]。

6. おわりに

(DMET)₂BF₄と κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brのガラス転移について紹介した。有機伝導体の物性研究としては、「伝導体としての有機伝導体」の側面が強調されがちであるが、「分子結晶としての有機伝導体」らしい物性は、電子物性だけではなく、構造物性をも十全に取り入れたものでなければならないと思う。この点で、相転移だけでなくガラス転移の存在を意識することは大変重要なことではないかと考えている。

文献

- [1] T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [2] 鹿野田一司, 日本物理学会誌, **54** (1999) 107.
- [3] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1992).
- [4] J.N. Sherwood (ed.), *The Plastically Crystalline State*, John Wiley & Sons, Chichester (1979).
- [5] 山村泰久, 斎藤一弥, 熱測定, **25** (1998) 33.
- [6] I. Hatta and A.J. Ikushima, Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) 1995.
- [7] K. Saito, Y. Yamamura, and M. Sorai, Netsu Sokutei, **25** (1998) 150.
- [8] H. Akutsu, K. Saito, Y. Yamamura, K. Kikuchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, and M. Sorai, J. Phys. Soc. Jpn., **64** (1999) 1968.
- [9] K. Saito, H. Akutsu, and M. Sorai, Solid State Commun., **111** (1999) 471.
- [10] X. Su, F. Zuo, J.A. Schlueter, M.E. Kelley, and J.M. Williams, Phys. Rev. B, **57** (1998) R14056.
- [11] X. Su, F. Zuo, J.A. Schlueter, A.M. Kini, and J.M. Williams, Phys. Rev. B, **58** (1998) R2944.
- [12] M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka, and H. Anzai, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **488** (1998) 903.
- [13] A. Aburto, L. Fruchtner, C. Pasquier, Physica C, **303** (1998) 185.
- [14] P. Wzietek, H. Mayaffre, D. Jerome, and S. Brazovskii, J. Phys. France, **6** (1996) 2011.