分子性電気伝導体—孤立分子から超伝導まで—

東邦大学・理学部 小林速男, 加藤礼三

東京大学・理学部 小林昭子

Hayao KOBAYASHI, Reizo KATO and Akiko KOBAYASHI : Molecular Conductors—
From Isolated Molecule to Organic Superconductor—

Periodical lattice modulation is one of the prominent properties of the one-dimensional metal systems. The typical examples of the modulated structures can be found in partially oxidized platinum complexes. Usually, the conductivity of one-dimensional metal system is considered to be limited because of the inherent $2k_F$ -instabilities. Based on the simple tight-binding band analyses, the way to overcome the one-dimensionality of the molecular conductors is suggested. [J. Cryst. Soc. Jpn. 27, 314 (1985)].

1. はじめに

過去 10 年程の間に分子性結晶に対する古い概念を一変させる様な変化が起こっている。有機 π -ドナー分子と π -アクセプター分子のつくる分子間化合物 TTF・TCNQ (第 1 図参照) の X 線回折実験が行われその金属性を反映した特徴的な散漫散乱が得られたのは、1975 年頃のことである¹⁾。その前 1973 年には白金錯体のつくる金属的結晶で同様な一次元金属性の証拠が X 線・中性子散乱によって得られている。これらの研究を通して分子のつくる結晶が一次元金属性を持ち得ることが明瞭となったのである。

第 1 図 分子性伝導体を構成する代表的分子。略号は以下の通りである。

TTF ; tetrathiafulvalene, TMTSF ; tetramethyltetraselenafulvalene, BEDT-TTF ; bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, TCNQ ; tetracyanoquinodimethane, mnt ; maleonitriledithiolato(dicyanovinylenedithiolato), dmit ; dimercaptioisotrithione.

分子性結晶の伝導性が注目されたのはそれが最初ではない。それ以前にも TCNQ 塩に代表される有機伝導体の存在は良く知られていたし、更に溯れば 1950 年代には有機半導体の研究が行われている。筆者は分子のつくる結晶について伝導性を考えるということは 1950 年代当時では大きな考え方の飛躍が必要であったことであろうと思っている。言うまでもな

く古い概念では分子性と金属性は相容れないものである。分子とはひとまとまりの孤立した閉じた、言わば0次元の系を意味し、分子は結晶中でも孤立系としての分子単位の性格を基本的に変えないというのが分子に対する古くからの考えであったと思うからである。一方金属状態はその自由電子ガスモデルに代表されるように構成原子の寄せ集めでないことが本質的である。

2. 一次元金属性の由来

標題の分子伝導体とは構造の基本単位としての分子を保持しながら分子波動関数とその孤立性を破っている系と表現できよう。0次元性を破っているのは言うまでもなく伝導性を担う分子の最高被占軌道(HOMO)や最低空軌道(LUMO)である。例として前述したTTF・TCNQの場合を示そう。この化合物の結晶中では、TTFとTCNQは b 軸方向に1分子周期で積み重なり、各々独立なカラム(柱状配列)を作る。TTF・TCNQは室温で 500 S cm^{-1} 程度の伝導性を示し、60 K近傍で 10^4 S cm^{-1} に達した後、低温で絶縁体化する。 10^4 S cm^{-1} に達する伝導性は当時知られていた有機化合物の伝導度の最高値よりも 10^2 倍も大きく、有機物の金属状態の存在を示すものとして十分な衝撃を与えるものであった。TTFとTCNQのHOMOとLUMOは言うまでもなく $p\pi$ 性をもつ分子軌道であって、分子を D_{2h} 対称と近似すれば各々 b_{1u} , b_{2g} の対称性を有する。この対称性の相違のため、TTFとTCNQ上の一次元バンドは k_F (フェルミ波数)で交叉し、鎖間相互作用が弱くなければゼロギャップ半導体となる。しかしHOMOとLUMOの分子間の重なり積分(S)は b 軸方向(カラム方向)にのみ大きい。extended Hückel近似の精神で分子間のトランスファー積分 t を $t = ES$ ($|E|$ はHOMO, LUMOの軌道エネルギー($\sim 10 \text{ eV}$)程度の比例定数)とすれば、単純な強結合近似のバンド像でバンド幅は $1.0 \sim 0.5 \text{ eV}$ であることが判る。この値は分子内の二電子クーロン反発積分の値とほぼ同程度であると考えられ、単純なバンド像が適用できるか否かの限界に近いところに系が位置していることを示唆している。それはともかく、カラム方向以外の分子間の波動関数は桁違いに小さく、また異なったカラム間の相互作用も無視できる。このようにTTF・TCNQは高い一次元性を持つ系である。一次元バンドのフェルミエネルギーはTTFからTCNQへの電荷の移動量($\sim 0.6e$)から決定され、平面的なフェルミ面をもつ。その一次元性、従って高い S の異方性の由来はHOMOとLUMOの $p\pi$ 性と分子および結晶構造をみれば自明であろう。

TTF・TCNQ以前より一次元金属性が注目されていたのは $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

第2図 KCP塩の金属結合形式の模式図

(KCP と略称される) である。第 2 図に示すように絶縁体 $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ の最高被占軌道は Pt の $5d_{z^2}$ 軌道であるが、Pt 1 個あたり Br が 0.3 個入り、Pt は部分酸化されて $Pt^{+2.80}$ となると、 $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ 中では $3.60 \text{ \AA}$ もあった $Pt \cdots Pt$ 距離は $2.88 \text{ \AA}$ に収縮し、 c 軸に沿って一次元金属結合ができる。これが必然的に高い異方性をもつ一次元伝導系となることは当然のことである。実際伝導度は c 軸方向に 300 S cm^{-1} であり、それに垂直方向は 10^5 倍も小さい。

3. $2k_F$ 不安定性と格子変調波

一次元金属系が化学の分野に止まらず物理的にも注目されるようになったのは、その一次元特有の現象に興味を持たれたためである。それは一次元金属系に存在している $2k_F$ 不安定性に関係している。それは物性のみならず系の結晶構造にも著しい特徴を与えるのでこのことを述べておこう。

一次元に分子が規則的に配列しており、隣りのカラム(鎖)との相互作用が無視できる時には、単純な一次元バンドエネルギーは $\epsilon(k) = 2t \cos ka$ である。ここに t は分子間のトランスファー積分、 a は格子周期である。1 分子あたりの電荷を ρ とすればフェルミ波数 k_F は $k_F = \frac{\rho\pi}{2a}$ である。 $\rho=1$ では half-filled band となる。この時周知のように、格子を 2 倍周期に歪めればエネルギーは $\epsilon(k) = \pm(t_1^2 + t_2^2 + 2t_1t_2 \cos ka)^{1/2}$ となる。ここで t_1, t_2 は二つの独立な t である。即ち k_F の位置にエネルギーギャップができて絶縁体化し、電子系のエネルギーは低下する。もしも格子を歪ませるためのエネルギーが大きくなければ、一分子周期は不安定で、系は二分子周期 ($2k_F$ の周期に対応) 構造をとろうとする。このことは一般の ρ の場合も同様であって、 $2k_F$ の波数をもつ格子変調波が起り、 k_F と $-k_F$ の状態が相互作用をすると電子系のエネルギーは低下し、フェルミ面は消失し絶縁体となる。このように一次元金属状態は格子変調波に対し安定ではなく、格子の周期構造は電子系と強く結合し、たがいに切りはなすことができない。この現象は自由電子系の分極関数 $\chi(q)$ が波数 $q=2k_F$ で示す異常性に関係している。一次元系では $\chi(2k_F) \rightarrow \infty$ であるから、結晶中には $2k_F$ の波数をもつ電荷密度波が発生しやすい。有限温度では $\chi(2k_F)$ の発散は減衰し、 $\chi(2k_F) \propto \ln 1.14 E_B/k_B T$ となる。ここに E_B はエネルギーの次元をもつ定数である。一次元系の格子系と電子系の結合のハミルトニアンが $\sum_q v_q Q_q \rho_{-q}$ (Q_q は格子座標の演算子、 ρ_{-q} は電荷密度のゆらぎをあらわす演算子) であるとする、格子振動の周波数は運動方程式より周知のように

$$\begin{aligned}\ddot{Q}(q) &= -[[Q(q), H], H]/\hbar^2 \\ \Omega(q)^2 &= w(q)^2 \{1 - (|v_q|^2/\hbar^2 w(q)^2) \chi(q)\}\end{aligned}$$

となることが判る。 $w(q)$ は電子格子相互作用がないとした時の格子振動数である。前述したように $\chi(2k_F, T)$ は $T \rightarrow 0$ で発散するから、必ず

$$\chi(2k_F, T) = \frac{\hbar^2 w(q)^2}{|v_q|^2}$$

を満足する $T(=T_c)$ が存在する。即ち $T \rightarrow T_c$ とともに格子振動数は低下し、 T_c で $\Omega 2k_F = 0$ となる。また、格子変調波に対する復元力は消失し、格子は永久的に変形する。この時格子系は規則的な構造から転移し、 $2k_F$ の波数をもつ変調構造が発生する。この格子変形(パイエルズ変形)は前述した簡単な一次元バンドモデルでの絶縁体化に伴う格子変形と同一である。

4. $2k_F$ 変調構造

一次元金属系は不安定であって, $T \rightarrow T_c$ で $2k_F$ の波数をもつ格子変調波が凍結する. このような例はもちろん前述の TTF・TCNQ を始め多くの例で知られているが, 実際に三次元構造決定によって分子の動きまで詳細に調べられているものはあまり例がないようである. ここでは一次元白金錯体の例をとって $2k_F$ 変調波の具体的様子を示すことにする.

$\text{Rb}_{1.67}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (RbDOX と略す) は赤銅色の金属光沢をもつ錯体である (第3図)²⁾. 前述した KCP と同様に一次元白金鎖をもつ系であるが, KCP と異なる点は二座配位子の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 配位子が2個平面配位していることである. 隣りあう錯体分子の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 配位子は互いに避けあって staggered の配列をとって積み重なるが, Pt の $5d_{z^2}$ 軌道の分子間での重なりは配位子の相対配列によらないと近似できるから, 平均 Pt...Pt 距離 $2.85\text{\AA}$ をもつ RbDOX は KCP よりも大きな金属性をもつことが予想できる. 結晶中では $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ は6分子周期で配列する長周期構造をとる. 原子吸光, 蛍光分析の結果 Pt 1 原子当たり Rb は $1.67 (=5/3)$ 個あることが判った. この化学組成から Pt の酸化数は $+2.33$ 価であって $5d_{z^2}$ の作る一次元バンドは $1/6$ だけ正孔ができる事を意味している. このため $k_F = 5/6 \times \pi/c_0$ となる (c_0 は平均 Pt...Pt 距離). 6分子周期構造は $2k_F$ 格子変調波が凍結した格子に対応している. 構造を調べると結晶中で白金錯体分子位置は平均 $0.17\text{\AA}$ の振幅をもって周期的に波

うっている(第4図). この振幅は KCP で決定された値 $0.025\text{\AA}$ より大きい, 我々が決定した $2k_F$ -変調構造をもつ他の分子伝導体での格子変調波の振幅とはほぼ同程度である. 一次元バンドは Pt の $5d_{z^2}$ 軌道のみが関与するから, 電子エネルギーの利得には中心の Pt だけが移動すればよい. 一方配位子は明らかに上下の分子から等距離で隔たっているのが安定である.

このため白金原子は上下に重なりあった位置にある配位子の部分のままにして移動しようとするので、分子平面は $2k_F$ の屈曲変形を受ける。即ちパイエルス変形に分子の変形が附随している様子がよく判る(第3図)。第4図には同様な白金錯体ではあるが、RbDOXのように平均格子周期と $2k_F$ 波の周期が整合の関係にない $K_{1.81}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O(\gamma\text{-KDOX})$ について衛星反射の解析から決定された格子変調波を模式的に示してある。前述したように格子変調波が凍結し、 $\langle Q_q \rangle$ が有限の値をもって成長し始めると、それに結合した電荷密度波(CDW)、 $\langle \rho_q \rangle = -v_q \chi_q \langle Q_q \rangle$ が発生する。この ($q=$) $2k_F$ の波数をもつ CDW 間には鎖(カラム)間で静電相互作用 U_{ij} を及ぼし合う。

$$U_{ij} = K\rho_0^2 \exp[-2k_F d] \cos \phi_{ij}$$

ρ_0^2 は CDW の振幅、 d は鎖 i, j 間の距離、 ϕ_{ij} は i, j 鎖間の CDW の位相差である。二本の鎖をとれば $\phi_{ij} = \pi$ (反位相) のとき U_{ij} は極小である。正方晶系に属する KCP を例にとってみよう。周知のように純粋一次元系では三次元秩序相は実現しない。しかし現実の系では一次元性は完全でないので多くの場合相転移がみられる(但し転移は T_c よりもかなり低い温度でおこる)。KCP のように一次元性が特に強いと格子変調波は三次元秩序性が完全には発達しないで、 $2k_F$ 変調構造に伴う衛星反射は散乱極大にとどまるとされている。その極大位置は隣接する鎖間で CDW、従って格子変調波が反位相に成長することが知られている。RbDOX や γ -KDOX のように三斜晶系をもつ複雑な系でも結晶全体について CDW の相互作用 $U = 1/2 \sum_{ij}' U_{ij}$ を求めると、少なくとも鎖方向からの投影構造を変えないという条件付きであるが、CDW 間の静電相互作用を極小とするように単位格子の形が決まっていることを示すことができる。即ち最隣接鎖間では $2k_F$ 波は反位相に秩序化する強い傾向をもつ。鎖方向からの投影構造が三角格子に近い $K_{1.75}[Pt(CN)_4] \cdot 1.5H_2O(K(\text{def})\text{TCP})$ ではより複雑な CDW の成長の温度依存性がみられるが、ここでは触れない³⁾。

5. CDW の動的挙動

前述した様に $2k_F$ の波数をもつ CDW と格子変調波がカップルして存在することが一次元金属系の最大の特徴である。低温において CDW が凍結してしまえば、一次元金属性の証拠でもあった $2k_F$ -特異性のために金属相は安定ではあり得ず絶縁体化してしまうのが宿命であることになる⁴⁾。実際我々の知る限り殆んどの一次元金属系とみなせる化合物は低温で絶縁体化する。この誕生したばかりの分子性伝導体に課せられた重い宿命は一つの解決策として多次元的な分子伝導体へと研究の流れを向けさせる要因となったが、一方物理的にはこれは逆に一次元系特有の魅力的な一面ともなりうるとも見なされているのである。

$2k_F$ 波が平均格子周期を非整合(IC)の関係にあるならば、CDW の位相は格子のどの位置を占めるべきか決定する何らの理由もないのであるから、当然予想されるように理想的には CDW は ($v_s = \Delta/\hbar k_F$ 以下の速度であるならば) 抵抗なく結晶中を動けるはずであるとされている。つまり CDW の発生は必ずしも系の絶縁体化を意味しないで逆に理想的には IC の CDW は無限大の電気伝導度(Fröhlich 超伝導)の可能性を残しているのである。パイエルス転移は通常の超伝導転移よりもずっと高温で起こりうることから、このことは大変魅力あることである。もちろんこれまで Fröhlich 超伝導は見出されていないが、その前駆現象ともいえるべき CDW が結晶内を動き電流を運ぶ例はかなり多く知られている⁵⁾。

6. 新しい分子伝導体

1980年頃よりこれまでの分子性伝導体と異なる特性をもつ系が出現し始め, 分子設計に新しい展開がもたらされた. 一つは $(\text{H}_2\text{O})_{0.3}\text{Li}_{0.8}[\text{Pt}(\text{mnt})_2] \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ (Underhill の塩) である⁶⁾. この塩は KCP 同様部分酸化型錯塩であり, 室温で金属的であるが, 220 K 以下で $2k_F$ 衛星反射の発達のみられ絶縁体化する. CDW が一次元系特有のゆらぎ領域を伴わないで秩序化することが予想された. このことは鎖間に短かい接触が存在することと関係がある. この二次元性は従来の一次元伝導系にみられない特徴であるが, この塩の特徴は別のところにもある. この塩の示す高伝導性にもかかわらず結晶中での Pt...Pt 距離 ($3.64\text{\AA}$) は白金の d 電子が分子間で重なるためには遠すぎる. むしろ電気伝導の経路は白金に配位している硫黄の $3P_z$ 軌道によって形成される. 錯体の LUMO は S 原子上で最大振幅を持っていることはこのことを裏付ける. 従ってこの系は部分酸化型金属錯体でありながら, π 電子系を伝導経路とする TTF を含む有機分子系と同じ特性をも有する. この様にして二種類の分子性伝導系の境界は Underhill の塩を通して接続することとなり, 分子性伝導体の設計の自由度は急速に拡大され $\text{M}(\text{dmit})_2$ 化合物伝導体 (第1図) へと発展しつつある⁷⁾.

もう一つは Bechgaard 塩, TMTSF_2X 系 ($\text{X}=\text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{NO}_3\cdots$) である⁸⁾. これは最初の有機超伝導体となった系である. 1980 年, 12 k bar 下, $T_c=0.9\text{ K}$ で PF_6 塩で見出されたのが有機超伝導体の最初である. 続いて ClO_4 塩が常圧下 1.4 K で超伝導となった. この塩の構造は第5図で判るように TMTSF 分子 (第1図) が二分子周期のジグザクカラムを

第5図 TMTSF_2X 系での HOMO の分子間重なり積分とフェルミ面

つくる．二分子周期で配列しているのでバンドの中心にエネルギーギャップをもつが，一分子当たりの電荷は $+1/2$ であってギャップはフェルミエネルギーから遠く，本質的ではなく，系は金属性を示す．室温での伝導性は 10^8 S cm^{-1} と非常に大きい．Se の $4p\pi$ 電子の拡がり大きいのでバンド幅は TTF-TCNQ 等より 2～3 倍大きいと考えられるが，この塩が単純な一次元系であるか否かは構造的には疑問が起こる．即ち $\text{Se}\cdots\text{Se}$ はカラム内よりむしろカラム間（横方向）で短い．系の二次元性が增大すればそのために $\chi(q)$ の発散が押えられ， $2k_F$ 不安定性が消えて金属相が安定化し低温で超伝導（多くの場合 5 k bar 以上の圧力を必要とする）が出現する可能性も考えられるであろう．現実には $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 等で見られるように格子構造は変わらずスピン構造が $2k_F$ 波で波を打つことにより，少なくとも常圧下では低温で絶縁体化が起こる例が多く見出された．このスピン秩序相，スピン密度波 (SDW) も CDW 同様一次元的フェルミ面の存在を示すものであるから系の次元性に興味をもたれた⁹⁾．TMTSF の HOMO の分子間での重なり積分はカラム方向と垂直方向で 10 : 1 の比を持ち，フェルミ面は大きく湾曲する（第5図）．しかし横方向相互作用はフェルミ面を湾曲させる程度で，系は本質的には一次元である．このことは，当然，次のことを意味する． π 電子系に重いカルコゲン原子を導入すれば分子間重なり積分はカルコゲン原子間の接触でほぼ決定される．そして積分の大きさは分子間の原子間距離のみならず HOMO を構成している原子軌道 (AO) の異方性に支配される．ここで出現した相互作用の方向依存性の比 10 : 1 はちょうどファンデルワールス距離程度で原子間が接触するときの $p\pi\text{AO}$ の $\sigma\text{-}\sigma$ と $\pi\text{-}\pi$ の重なり積分の比にはほぼ等しい．従って TMTSF_2X 系のバンドの異方性は分子伝導系の次元性の高まりの極限的状况である様に思われるかもしれない．しかしそうでなかったことは最近の研究によって明らかにされた．

7. 多次元分子性伝導体

前述したように最初の分子性超伝導体 TMTSF_2X 系のように横方向相互作用はカラム方向に対し 1/10 程度までしか増加しえないかと言えば現実にはそうではない⁷⁾．次元性の増加を考えるということは一つには一次元金属系の $2k_F$ 不安定性を解消するためであるが，あと一つは 0 次元孤立分子から分子の孤立性が破れ，三次元金属系へ発展して行く必然的方向であると思われるのである．ここでは具体例によって旧来の一次元分子性伝導系と異なる形態をもつ伝導系をいかに設計するかを垣間みることにしよう．

第6図には最近ソ連で発見された超伝導体， $\beta\text{-BEDT-TTF}_2\text{I}_3$ の構造を示す^{10,11)}．BEDT-

第6図 $\beta\text{-BEDT-TTF}_2\text{I}_3$ の分子配列と二次元フェルミ面

TTF (第1図参照)はTTF類似 π -ドナー分子である。伝導性には分子の積み重なりが必要であるとする古い考えにとらわれると分子は[011]方向に積み重なっていると見えるかもしれない。しかし分子末端のエチレングループの立体障害のために相互作用は必ずしもこの方向に大きくはない。簡単なバンド計算からフェルミ面は二次元的に閉じたものとなることが示される¹¹⁾。この様子は分子性伝導系誕生の時負わされた一次元性の制限から分子性伝導体がもはや自由となったことを示すように思われる。このような事態を詳しく述べることは¹²⁾ここでは行わないが要約すれば次のように表現できる。分子間のHOMOの重なりは分子間(原子間)距離を一定にする限り直上より重なる時最大であるが、それ以外の場合にも最大の1/2以上の大きさの副極大がいくつか現われる。分子内クーロン反発の大きさはTTF骨格を拡張し π -電子系が広がったことにより大幅に緩和され副極大配列でもバンド像が適用できる可能性が増大する。これが二次元金属系、ひいては新しいタイプの分子性超伝導をもたらしている理由である。そしてここから新たな分子設計の考え方が生じてくることが判るであろう。

決定的に横方向相互作用の重要性を示す系は β -BEDT-TTF₂PF₆である¹³⁾。第7図に示すように分子は横方向に緊密に配列しているがこの方向に伝導性が最大である。しかも 297

第7図 β -BEDT-TTF₂PF₆の構造と電気抵抗

Kに“金属—絶縁体”転移をする。高温相は横方向に一分子周期であり低温で二倍周期となる。バンド計算によって横方向に開いたフェルミ面を持つことが示される¹⁴⁾。つまり系は少なくとも第一近似的には横方向に一次元系である。このことは分子が伝導性を獲得するためにはカラム構造が必須であるとした古い規則を根本から覆したことを意味している。このようにして分子性伝導体は新しい舞台を開拓しつつある。今後どのような系がこの舞台に登場

してくるか期待をもって待つこととしたい。

8. 有機超伝導体

前述した様に 1980 年に $\text{TMTSF}_2\text{PF}_6$ 塩で超伝導体が発見されて以来 TMTSF_2X 系では 7 個の超伝導体が見出されている。 T_c は 3 K 以下である。この塩の特徴は 6 で示したようにかなり大きな二次元性をもつ一次元的電子構造にある。ここでは詳細に触れずその横顔を簡単に描いておくこととする¹⁵⁾。

X が種々変わっても系は殆んど同型である。ただ対称心に X が乗っているのが点対称をもたぬ場合には乱れがあることとなり、低温で X の秩序化に伴う相転移が起こる。このとき格子周期が変化するのが、 ReO_4 塩のように新たな格子周期がフェルミ面を消去すると、 ReO_4 の配向の秩序化の起こる温度 (176 K) で絶縁体化する。ただし高圧下では絶縁化は押えられ 9.5 k bar で $T_c=1.2$ K の超伝導体となる。

PF_6 塩や AsF_6 塩では詳細な相図が求められ、基底状態が SDW であることが判った。SDW 相は数 kbar の加圧により消滅し、超伝導相に変わる。 ClO_4 塩は常圧下で超伝導となった最初の有機物である。アニオンの秩序化が 24 K で起こるが、 a 軸 (一次元軸) 方向には格子周期が不変であって、エネルギーバンドには大きな変化はなく金属性を保ち、1.4 K で超伝導となる。急冷するとアニオンの配向の乱れが凍結したままとなり、格子が収縮せず SDW が出現する。

米国で $\text{BEDT-TTF}_2\text{ReO}_4$ の高圧下超伝導が見出されて以来、2 年程の間に数個以上の BEDT-TTF 化合物の超伝導が見出されている。いずれも ReO_4 を除けば常圧下での超伝導体である。 BEDT-TTF 系の超伝導体の特徴は室温での低い伝導性 ($< 50 \text{ S cm}^{-1}$) にもかかわらず低温まで金属性を保ち超伝導を起こすことである。現在では有機超伝導もさして珍しい現象ではなくなっているとは言え、超伝導の分子設計については殆んど見るべきものがない状況である。しかし一方、最近実例の方は予想外の速さで進み、今年に至って $T_c=8$ K に達する超伝導相が $\beta\text{-BEDT-TTF}_2\text{I}_3$ で見出された¹⁶⁾。高い T_c の出現理由は未だ明らかではないが、このような新発見が分子性伝導体の将来をどの様に切り開いていくか今後の楽しみである。

文 献

- 1) 低次元伝導体の解説としては鹿児島誠一編著「一次元電気伝導体」裳華房 (1982) を参照されたい。出版当時までの代表的な物理的研究が収録されている。
- 2) A. Kobayashi, Y. Sasaki and H. Kobayashi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 3682 (1979); H. Kobayashi and A. Kobayashi: *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 2, ed. J. S. Miller, Plenum Press, New York and London (1982).
- 3) H. Kobayashi and A. Kobayashi: to be published. ここで書かれた単純な金属モデルでは完全に理解できぬことも多い。それについては文献 1) の 4 章 (長沢博著) を参照。
- 4) 実際には分極率と同様帯磁率も $2k_F$ 散散を示すから CDW の他にスピン密度波 (SDW) もまた発生しやすく CDW 相と同様エネルギーギャップを生ぜしめる。
- 5) 文献 1) の他に例えば、為ヶ井強, 堤喜登美, 鹿児島誠一, 佐藤正俊: 固体物理 **19**, 416 (1984) を参照。
- 6) A. Kobayashi, T. Mori, H. Kobayashi, M. M. Ahmad and A. E. Underhill: Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 3262 (1984).

- 7) H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **125**, 125 (1985).
- 8) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard : J. Physique Letters, **41**, L-95(1980) ; K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, G. Rindorf, C. Jacobsen, H. J. Pedersen and J. C. Scott : J. Am. Chem. Soc. **103**, 2440 (1981).
- 9) TMTSF₂X 系のバンド構造は幾つかのグループによって殆んど同時に発表された. T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki and H. Kobayashi : Chem. Lett. **1982**, 1923 ; M.-H Whangbo, W. M. Walsh, Jr., R. C. Haddon and F. Wudl : Solid State Commun. **43**, 637 (1982) ; P. M. Grant : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **86**, 267 (1982).
- 10) E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Kartsovnic, A. V. Zvarykina and L. I. Buravov : Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **39**, 12 (1984).
- 11) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi : Chem. Lett. **1984**, 957.
- 12) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi : Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 627 (1984).
- 13) H. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi : Chem. Lett. **1983**, 581.
- 14) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Kato and H. Kobayashi : Solid State Commun. **53**, 627 (1985).
- 15) TMTSF₂X 系の解説は, 山地邦彦 : 固体物理 **18**, 555 (1983) を参照, また K. Yamaji : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 105 (1985) をも参照.
- 16) K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura and T. Ishiguro : J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 1236 (1985) ; M. Tokumoto, H. Bando, K. Murata, H. Anzai, N. Kinoshita, G. Saito, K. Kajimura and T. Ishiguro : to be published.