合成金属——有機導電結晶——

村 田 恵 三*

1. はじめに

最近の科学と技術の進歩は目ざましく従来の常識の逆を行くものや越えるものが多く見られる。この合成金属もそのひとつであろう。有機物といえば絶縁物という常識が覆えり、有機物からも金属や超伝導体が生まれてきたのである。

合成金属とはいわゆる金属元素以外の元素を用いて人工的に合成された物質で金属的な性質を示すものを指す。しかし金属元素以外でも単に加圧などで金属性あるいは超伝導性を示すシリコン、ゲルマニウム、磷、よう

素などは合成金属にはいれていない。合成金属は若い分野であり、境界領域として発展する可能性が大きいことから固定概念としてとらえない方が適切かも知れない。

「合成金属に関する科学と技術」と称する国際会議が2-3年毎に持たれている。昨年(1986年)は6月に京都で開かれた。表1に今回の出展を掲げてみたが⁽¹⁾、毎回トピックスになる物質の移り変わりには激しいものがある。

2. 合成金属への期待^{††}

表1からも明らかなように有機物が圧倒的に多い。また、全体に共通していることは低次元物質であることである。これには歴史的な理由があり、有機導体は有機導体というものを実際に現われる以前から、結果的に低次元になるような形状を利用して高温超伝導体になれるのではないかと期待がかけられてきたこととつながりがある。こうしたことからここでは合成金属の超伝導と低次元性について重点をおいて解説する。

現存する超伝導体の最も高い転移温度は Nb_3Ge のもつ23.2 Kであり、多くの超伝導体の転移温度は1~10 Kである。次節で述べるように金属の超伝導の転移温度は努力を重ねても高々30 Kであろうと考えられている。室温は300 Kであるから、現在の超伝導は室温の1/15~1/100の温度に冷やして初めて得られる低温現象ということになる。低温を得るには沸点が4 Kの He 、77 Kの N_2 等の寒剤を用いる必要がある^{†††}。液体窒素の温度、あるいは室温で超伝導が実現したら、その恩恵は計り知れない。超伝導が半導体よりはるか昔の今世紀初頭に発見されていたながら、未だに 응용が狭い範囲に限られているのは、操作性、経済性に難があるからである。応用としての興味のほかに高温超伝導の研究は新しい原理、概念を求める基礎物理の立場からも魅力の大きなテーマである。

† 超電導ともかかれる。

†† 校正時追記を参照頂きたい。

††† H_2 の沸点は20 Kであるが、可燃、爆発性のあることから実用的でない。

表1 合成金属で取り挙げられている物質群。

1. 有機結晶 TTF-TCNQ 関連 TMTSF 塩 TMTTF 塩 BEDT-TTF 塩 フタロシアニン錯体 新超伝導物質	これらの物質名については5節で述べる。
2. 有機ポリマー ポリアセチレン ポリジアセチレン ポリピロール ポリチオフェン ポリアニリン	
3. 有機磁性体	
4. LB(ラングミュア、プロジェクト)膜	
5. 無機物 NbSe_3 , TaSe_3 $(\text{NbS}_4)_3$ $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$	
6. 無機物 Hg_3AsF_6	

* 電子技術総合研究所基礎部主任研究官
Synthetic Metals; Keizo Murata (Electrotechnical Laboratory, Niihari-gun, Ibaraki 305)
Keywords: synthetic metal, charge transfer salt, organic metal, quasi-one-dimensional, organic superconductor, BEDT-TTF, TMTSF, TMTTF, TTF-TCNQ
1986年11月12日受理

このような高温超伝導体の候補として提案されたのが直鎖有機物である。有機導体には TTF-TCNQ に始まる結晶と $(\text{CH})_x$ (ポリアセチレン) に始まるポリマーとの大きな研究の流れがあり、物の形状も電気伝導を促す方法も異なるが、鎖状といった低次元性を利用しようとしている点では高温超伝導と動機を一にしている。

有機物を利用しようとすることで、何万種とある炭素化合物の資源の中から選り出せるという可能性が生まれる。資源小国の日本に向けた研究とも言えよう。また有機物元来の賦形性や加工性にも期待できる。

以下 3 章では超伝導、4 章では低次元性についての極く初歩的な解説をした後、5 章で結晶を中心とした有機物についての歴史と現状の紹介を試みる。なお、ポリアセチレンで繰り広げられている結合交替の欠陥によるソリトンの物理は話の筋道上省略したい。

3. 超 伝 導

金属の電気伝導では固体中を電子は電場の勾配を感じて移動するが、このとき電子は散乱を起こす。主な散乱体は固体を構成しているイオンである。もしイオンが規則正しく並んでいるなら電子の波動性から電子は散乱されずに移動することができる。その場合、電気抵抗はない。しかし現実にはたとえどんなに立派な単結晶を作ってもイオンは熱振動をしているため規則的な配置からずれてしまい電気抵抗は零にはならない。温度を下げても抵抗は小さくなるだけである。熱振動が小さくなった低温になると結晶格子中に含まれる微量な不純物が抵抗を零でない有限の一定の値にとどめてしまう。こうして通常の金属を考えるかぎり絶対に抵抗は零にはならない。

これに対し電気抵抗が完全に零の状態が超伝導である。抵抗がないことは発熱もないことを意味する。電流に制動がかからないから超伝導体に流れる電流は何年経っても減衰しない。電位差(電圧)は抵抗に比例し、抵抗が零であるから電位差を生じない。逆にいうと電圧のないのに電流が流れる！このような奇妙な現象はある種の金属を転移温度と呼ばれる温度以下にすると突然起こる。では常伝導と呼ばれる普通の金属状態と超伝導の違いは何だろうか。

金属の固体はプラスの電荷を持ったイオンの格子と、その中を動き回っているマイナスの電荷を持った電子で成り立っている。電子があるイオンの近くを通り過ぎるとプラスの電荷を持つイオンの格子がゆがめられて平均以上にプラスの電荷が集まる。格子の運動は電子の運動に比べて遅いから元に戻りきらないうちに通り掛かった別の電子はその余分のプラスの空間を引力として感じる。こうして電子と電子が引きつけられる結果となる。高温ではこの効果は格子の熱振動で消えてしまう。転移温度

以下ではこうした有効的な電子間の引力のため互いに逆方向の速度(運動量)を持った電子が対になる。このアイディアの発想者の名を取って Cooper 対とも呼ばれる。転移温度以下では温度を下げるに従いしだいに電子対の数が増す。電流はこの電子対の集団によって運ばれる。電子対の集団は半導体のようにエネルギーギャップを持ち、有限の値まで励起状態を持っていない。従って小さなエネルギーを電子対の集団に与えようとしても電子対の集団はエネルギーを受け取ることはできない。こうして電子対の集団は全く励起されない。励起されなければその後の緩和に伴うエネルギーの放出、即ち熱の発生はない。

常伝導では個々の電子が電流を運ぶ。この時エネルギーギャップはないから無限小でも貪欲にエネルギーを吹い込んでしまい、余分なエネルギーを放出し熱を発生する過程が常起こる。

格子の変形を介した電子間の引力に基づく電子対とその集団の超伝導は Bardeen, Cooper, Schrieffer によって 1957 年に説明された。この原理で超伝導の転移温度を上昇させるには、フェルミ面での状態密度と電子格子の相互作用を強めればよい。しかしこれらを増大させると格子が不安定になってしまい、うまくいっても転移温度は高々 30 K であろうと見積られている。(校正時追記参照)

電子対ができれば超伝導が起きるなら、電子格子相互作用をしないで対を作ることが考えられた。1964 年に Little は鎖状の有機分子に分極しやすい側鎖がむかでのように主鎖にぶら下がったモデル物質を考えた。炭素原子の主鎖の骨格の中を電子が通り、その時側鎖に分極が起こり、次の電子を引きつける。この方法によれば転移温度は 2000 K にもなるというのである。このほかにも 2 次元的な界面での分極を利用した機構も提案されている。勿論この種の超伝導は未だ実現していないが、この提案が今日までの合成金属、有機金属の研究の牽引力になっている。

夢と現実とこれ程に大きな開きがありながらこの分野が豊かに発展を続けているのは低次元という副産物が極めて魅力の多い世界であったからである。

4. 低 次 元 性 と は

物質の一方向の性質、例えば電気伝導が他の方向に比べて著しく大きいような物質を擬 1 次元物質と呼ぶ。高温超伝導体のモデル物質的なものの性質は必然的に擬 1 次元的な性格を担うことになった。擬 1 次元性という世界はある程度理論家が予測していた世界ではあるが、最近の 10 年の実験と理論の成果により当初の予測を遥に上回る多様性のある世界であることが分かってきた。

擬 1 次元とは文字どおり、1 次元方向以外の第 2 第 3

の方向に弱いながらも相互作用があり、完全な1次元とはいえない性質のことを指す。この相互作用の大きさにより1次元的性質が強く現われたり2次元的性格が強く現われたりする。ここで述べるような有機物では圧力によって容易にこの弱い方向の相互作用を制御することができ、それにより物質の相[†]をも制御することができるのである。更に驚くべきことに、この次元性は温度によっても、磁場によっても変化しうることが分かってきた。こうして擬1次元や擬2次元の物質は非理想系としての消極的な意味ではなく、物質の相を研究する格好の材料を提供している。

さて擬1次元の諸相についての具体例は次節は回すとしてその前に純粋な1次元の場合についてパイエルス転移と呼ばれる基本的な性質について述べておこう。

パイエルス(Peierls)によれば、1次元金属は低温になると安定に存在することができず自ら絶縁体化する(金属-非金属転移を起こす)。図1(a)のように等間隔 a で並んだ1次元の格子からなる金属における電子の波数 k ^{††}とエネルギー ϵ との関係は、図1(b)のようになり $k = \pm\pi/a$ のところにギャップを作る。電子の状態はエネルギーの低いところから順に占有され、詰め終えたところをフェルミエネルギー、 ϵ_F と呼び、各点で1個ずつ自由電子を供出しているような一価金属の場合はちょうど半分のところを ϵ_F となる。 ϵ_F に対応している波数を k_F と呼ぶ。波数 k の領域、 $-\pi/a < k < \pi/a$ をブリルアン域と呼ぶ。

さて、図1(a)の格子点が1つおきに左右にずれて図2(a)のように移動すると格子の周期は a から $2a$ になり、ブリルアン域は元の大きさの半分の $-\pi/2a < k < \pi/2a$ になってその両端でエネルギー帯にギャップができる(図2(b))。このとき、 ϵ_F 以下に詰まっている電子系のエネルギーの総和は図1(a)の時に比べて

$$\Delta E = \Delta^2 \sum_k \frac{f(\epsilon(k)) - f(\epsilon(k+Q))}{\epsilon(k+Q) - \epsilon(k)} \quad (1)$$

図1 格子定数 a の1次元格子(a)と、 ϵ と k の分散関係(b)。

[†] 例えば気体、液体の違いは相の違いという。金属と絶縁体も相の違いである。

^{††} 波数 k は運動量 p と $p = \hbar k$ の関係にある。 $\hbar = 2\pi\hbar$ はプランク定数。図1(b)の曲線の傾きが速度を与える。

図2 1つ置きに格子点が前後したときの1次元格子(a)と、 ϵ と k の分散関係(b)。

だけ低くなる。この右辺の Δ は電子格子相互作用の大きさに関連した k_F でのエネルギーギャップ、 $f(\epsilon)$ はフェルミ分布関数で、 Σ は k に対応した状態での和を取ることを示す。

1次元性が重要な点は式(1)の分母を零にするような状態が $Q = 2k_F$ のとき極めて多いことである。その様子を図3に示す。式(1)の中の $f(\epsilon)$ が温度の情報を持っており、1次元では ΔE が $\log(T)$ 的な発散することから、格子を歪ませることでエネルギーの損をするけれども、その損が温度に余り依らないなら、電子系のエネルギーの得をする分が低温で大きくなり、必ず絶縁体化する。

電子と格子の相互作用の結果、式(1)の発散により生ずる図2のような格子の変形を超格子^{†††}ができるといい、この超格子に付随して電荷の分布ができるので、これを電荷密度波(CDW, charge density wave)という。

式(1)の発散は、分母を零にする状態の個数が全体の状態の個数に比べて無視できないほど多いときに起こる。各次元での $Q = 2k_F$ の発散の様子を図3に示したが、フェルミ面と呼ばれる、波数(運動量)空間での ϵ_F 相当の等エネルギー面で説明すると図4のようになっている。

図3 絶対零度における1次元、2次元、3次元での式(1)における和の発散の Q 依存性。

^{†††} 日本語も英語(superlattice)も同音異義の物理用語がある。もうひとつの意味は異種の物質を周期的に交互に積み重ねて作る多層膜のこと。

図4 2次元ブリルアン域中の1次元(a), 擬1次元(b), 2次元(c)でのフェルミ面.

図4は2次元ブリルアン域でのフェルミ面(2次元空間中では線)を示す. 図4(a)は波数 Q を移動すると2つのフェルミ面が重なることを示している. 等方的な2次元で図4(b)のような場合にはそのようなベクトル Q は見つからない. 1次元のフェルミ面が少し歪んだ図4(c)のような場合, Q は適当に選ばばかなりの部分を重なることができる. このようにふたつのフェルミ面が重なることを鳥が巢(nest)にはいることになぞらえてネステイング(nesting)と呼び, Q をネステイングベクトルという. Q が見つかるかどうかはCDWや後に述べるSDW(スピン密度波, spin density wave)が発生する原因となる.

5. TTF-TCNQ から有機導体へ

(1) TTF-TCNQ

TCNQやTTFの単体が合成された後, 現実の有機物に導電性を与えることができたのは1970年代に入ってからである. TTFClが導電性を持つことが発見された後, 1973年に米国のCowan, Heeger達がTTF-TCNQ[†]という有機単結晶で高い電気伝導を示すことを発表し, この分野の研究の口火を切った.

TTF-TCNQというのは図5に示すような共に平板状のTTFという分子とTCNQという分子がそれぞれ積層してできた分子性結晶^{††}である. TTF分子やTCNQ分子にあるS, C, N原子の π 電子雲がそれぞれの平らな分子面から垂直に延びており, 上下の分子の π 軌道の重なりを通して, TTF鎖, TCNQ鎖それぞれ1次元的な電気伝導を示す. TTFもTCNQもいわば閉殻状態を作っている中性の分子であり, TTFの結晶もTCNQの結晶も電気を通さない. 両者が結合してTTF-TCNQという結晶ができる過程で, TTFは+, TCNQは-になるように電荷が移動しTTFもTCNQもそれぞれ

図5 TTFおよびTCNQの分子式(a)と, TTF-TCNQの結晶の模式図(b). (b)での各々の線はTTFあるいはTCNQの分子を示す. π 電子雲の重なりの様子を一部に示した.

閉殻状態が崩れTTF鎖では正孔型のTCNQ鎖では電子型のほぼ独立した1次元伝導を示す. イオン結晶のNaClの場合は結晶を作ることにより閉殻状態になってしまうため電気伝導は起こさなくなる.

結晶の成り立ちや電気伝導の機構に電荷移動が係っている物質を電荷移動錯体といい, 有機導体に始まり今日の有機超伝導体に至る一連の有機結晶はこの物質群に属する. 一方, ポリマーでは半導体と同じ手法であるドーピングにより閉殻構造を崩し電気伝導を起こさせている.

TTF-TCNQの研究により, CDWの性質の理解とその研究法は大変な進歩をとげた.

図6は導電率の常圧での1次元軸方向とそれに垂直方向の導電率の温度依存性で, 図7は各温度における導電率の圧力依存性である. この2組の図はCDWの性質を良く表している.

1次元軸方向の電気伝導 $\sigma_{\parallel}$ は個別電子の通常の金属的電気伝導で行なわれており, 1次元軸に垂直方向の伝導 $\sigma_{\perp}$ は電子のホッピングで行なわれ $\sigma_{\parallel}$ に比例することが予想される. ところが実際は図6の示すように $\sigma_{\parallel}$ と $\sigma_{\perp}$ は温度依存性に大きな違いを示し $\sigma_{\parallel}$ にあっ

† テトラチアフルバレン-テトラチアシアノキノジメタン, tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane.

†† 分子内の弱い分極力(Van der Waals力)によって結合している結晶. 低温にして得られる酸素や窒素の結晶もこの部類に入る.

図6 TTF-TCNQの金属温度域における導電率の温度依存性；1次元方向($\sigma_{\parallel}$)とそれに垂直方向($\sigma_{\perp}$)。(文献(2)より)

図7 TTF-TCNQの金属温度域における各温度での導電率の圧力依存性。(文献(3)より)

で $\sigma_{\perp}$ にない伝導担体があることを示した。 $\sigma_{\parallel}$ を $\sigma_{\perp}$ に比べて特別大きいものにしてしているのは CDW による集団運動である。BCS による超伝導の説明がなされる3年前に Frölich はこの CDW による超伝導機構を提案していた。不思議なことに 53 K 以下で CDW が安定化した後では CDW による伝導への寄与はなくなってしまう。 $T < T_{M-1}$ になると CDW は格子の欠陥に容易にピン止めされてしまうからである。 $T > T_{M-1}$ では CDW が揺らぎとして存在し、電気伝導に貢献する。

ところがこのように CDW に助けられた電気伝導も図7で見られるように、1.9 GPa (19 kbar) 付近では悪くなっている。電荷移動量 ρ は格子定数 a 、CDW の空

間周期 λ と $\rho/2 = a/\lambda$ の関係にある。 λ は X 線の衛星反射と呼ばれる Bragg 反射以外の点を調べることでより分かる。こうして求めた ρ は常圧では 0.59 であり、 a と λ は不整合[†]であることが知られていた。1.9 GPa での導電率の減少はこの圧力で $\rho = 0.66 = 2/3$ になって整合になるためであると説明された。整合になると動きにくくなるのは洗濯板(格子)の上を同じピッチの波目を持つ洗濯板(CDW)が動きにくくなるのと同じ仕組みに由来するものであり、これを commensurability locking という。整合、不整合のいずれの場合にせよ commensurability locking や不純物によるピン止めにより低温にすると CDW は動きにくくなるが、試料にかかる電場をある数値以上にするにより、再び動かすことができる。このような非オーミック特性^{††}は $\sigma_{\parallel}$ にも現われて、 $\sigma_{\perp}$ には現われない。このことから CDW の集団は 1 次元軸方向に流れることを示している。

CDW と超伝導は強度と位相で記述される点では極めて類似しており、超伝導で見られる Josephson 効果に似た現象も観測されていることは興味深い。

(2) TMTSF 塩

1980 年に $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ^{†††} が有機物として初めて超伝導を示すことが発表された⁽⁴⁾。発見は圧力下であったが次いで $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ は常圧で超伝導を示した。

新しい有機超伝導体は現在に至るまでいつも圧力下で発見されている。TMTSF 塩の経緯を紹介しておこう。TTF-TCNQ の類似物質を研究していくうちに、電荷移動量が 1/2 の物質で圧力と共に T_{M-1} が減少し、低温まで金属的になるものがみつかった。これらを足がかりに改良することにより超伝導の発生が期待された。さらに、TTF-TCNQ は正孔伝導(TTF)と電子伝導(TCNQ)を行なう 2 鎖系であったが、より単純な系を意図して 1 鎖伝導系が考えられた。こうして、アニオンとして無機物の PF_6 、 ClO_4 、 AsF_6 などが選ばれた結果、ほとんどすべての塩で超伝導が見られた。

図8に $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の結晶構造を示す。この物質では伝導鎖である TMTSF の重なりが TTF-TCNQ における TTF や TCNQ のように、直線上になくジグザ

† 格子定数と CDW が単純な有理数比になっていることを整合(commensurate)、そうでないときを不整合(incommensurate)と呼ぶ。

†† オーミックとは電流、電圧が比例関係にある Ohm の法則が成り立つこと。

††† テトラメチルテトラセナフルバレン-ヘキサフルオロフォスフェイト, tetramethyltetraselenafulvalene-hexafluorophosphate.

TMTSF: tetramethyltetraselenafulvalene

図8 (TMTSF)₂ClO₄ 結晶構造.

グ状になっている。隣り合うジグザグは逆方向にずれているので、中間にアニオンの巣(cage)ができています。

このような形をした結晶の物性は TTF-TCNQ とは随分異なったものとなった。ClO₄ 型のアニオンではその巣の中で2種類の向きを取り得、低温側では結晶固有の周期で配向する。アニオンは直接的には伝導に寄与しないが、このような周期的な配向は超格子発生の原因となる。

TMTSF 塩の代表例として、(TMTSF)₂PF₆ の温度と圧力の相図を図9に示す。常圧下 12 K で起こす絶縁相は CDW ではなく SDW(スピン密度波)である。両者は共にネステイングを必要としている点で共通しているが、SDW の場合は電荷の濃淡ではなくスピンの向きをも含めた濃淡が周期的になっており、反強磁性のような構造をしている。SDW を示す物質は以前には Cr で唯一の例を見ただけであるが、TMTSF 塩では続々と見つかり、この塩はこの点でも注目を浴びた。TMTSF 塩は図9で見られるように圧力で SDW の強さ(発現温

度)を制御することができるほか、温度や磁場でも1次元性が変化することが分かり、擬1次元金属の典型的なものであると言うことができる。

擬1次元金属では1次元軸に垂直方向の相互作用があるため図4(b)のようなフェルミ面にうねりが生じている。しかしこのうねりが適当な大きさの時、高温では1次元方向での散乱によるフェルミ面のぼけがうねりの効果を消してしまう。こうして高温では1次元的、低温では2次元的になるものがある。

この塩では磁場誘起による SDW という一風変わった SDW が見られた。図9の示すように数 100 MPa(数 kbar) の圧力ではネステイングが弱まったという意味で1次元性が弱まり、金属から SDW を経ずに直接超伝導相に入る。この時磁場を図4(b)の紙面に垂直にかけると超伝導が消えた後、通常の金属になるが、更に強い磁場の下では再び1次元性を呼び戻し、SDW が現われる。磁場による電子軌道の直線化が1次元現象を強める働きをしたものとして説明された。

TMTSF 塩は有機物で初めて超伝導を示した物質群であり、発見当初から BCS 型の singlet 超伝導と同質な物であるのか、新しい超伝導であるのかという観点から注目された。この塩の超伝導の特徴としては転移温度(T_c)が約 1 K、上部臨界磁場(H_{c2})の異方性が極めて大きい、300-500 MPa(3-5 kbar)の圧力で T_c が下降し超伝導が消滅することなどを挙げることができる。これらの多くは通常の金属の超伝導では例を見ない特性であるが分子性結晶であることの特異性を考慮すると第2種の singlet 超伝導として概ね理解できる。しかし極めて微量の不純物で超伝導が破壊されることや、1次元金属モデルで電子の前方散乱と後方散乱の強度で分類した相図では、SDW に隣接して triplet 超伝導相があるこ

図9 (TMTSF)₂PF₆ の温度-圧力相図.

とから⁽⁵⁾, triplet 超伝導としての可能性も議論された。

(3) BEDT-TTF 塩

斎藤ら⁽⁶⁾は1次元的な金属はどうしても CDW や SDW への絶縁体化が起こりやすいことから、次元性を高めることにより低温まで金属の物質が得られると考え、(BEDT-TTF)₂ClO₄(TCE)_{0.5} を作成した[†]。この結果、この物質自身は超伝導を示さなかったが、Parkin ら⁽⁶⁾は BEDT-TTF 塩を数多く調べた中から (BEDT-TTF)₂ReO₄ が圧力下、2 K で超伝導を示すことを発見した。図 9 のような相図や導電率などの特性は TMTSF 塩と類似していた。Yagubskii ら⁽⁷⁾はアニオンを (I₃)⁻ に置き換えた結晶で常圧下 1.1–1.5 K の超伝導を示すことを発表した。ここまでは T_c も (0–数100 MPa (数 kbar)) という圧力も TMTSF 塩と類似しており、同じような超伝導ではないかという印象を与えたが、130 MPa (1.3 kbar) 程度の弱い圧力で 8 K 付近に T_c が不連続的に増大することが日本⁽⁸⁾とソ連⁽⁹⁾で発表されたことから、一躍注目されることになった。その相図を図 10 に示す。

ここで注目されることは1つの物質の相図上に SDW と超伝導のように異種の相があるのではなく、2つとも超伝導の相であることである。常圧と 130 MPa での T_c の 1 K と 8 K の違いは 50 MPa (0.5 kbar) 以下でのみで 175 K に発生する超格子の発生の有無と関連づけられているが微視的な理由は未だ説明されていない。

β 型の BEDT-TTF 塩^{††}は図 11 に示すようになって

図 11 β -(BEDT-TTF)₂I₃ の結晶構造。

[†] BEDT-TTF は bisethylenedithia-tetrathiafulvalene.

^{††} BEDT-TTF 塩にはたとえ同じ化学組成でも多くの結晶型が存在するため、 α , β , γ , δ , ϵ , θ などと区別されている。

図 10 β -(BEDT-TTF)₂I₃ の温度-圧力相図。(文献(8)より)

おり、2次元に近い結合のネットワークを持ち事実電気的特性、超伝導の H_{c2} から見た異方性も2次元になっている。また BEDT-TTF は TMTSF 塩と異なり結晶中で平板ではなく分子間の π 電子雲の重なりも小さいためか、数 100 MPa の圧力により導電率は 10 倍にもなり⁽⁸⁾、この変化の大きさは TTF-TCNQ や TMTSF 塩より 1 桁近く大きいことから大きな圧縮率を持つことを予想させたが、TTF-TCNQ と同程度であることが分かった⁽¹⁰⁾。今のところ T_c の大きな圧力依存性については結論的な解答を得ていない。

逆に T_c の大きな圧力依存性を利用することにより、 T_c を任意に変えて超伝導の H_{c2} 等のパラメータの T_c

依存性を同じ超伝導について調べるという手法が考案された⁽¹¹⁾。この方法を他の超伝導体に適用することは dT_c/dP や T_c が手頃でないことからほとんど不可能である。

絶体零度に近づいた時の H_{c2} の値(テスラ単位)は T_c (K)と直線的相関を持ちその比は 1.84 倍に極めて近く、この値により β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ やその類似物質†は BCS 型の singlet 超伝導であることを示唆する結果となった。

(4) その他の超伝導体

D(M(dmit) $_2$) $_x$ 型の一連の化合物 (M=Ni, Pd, Pt, H2, dmit = 4.5 dimercapto-1,3-dithia-2-thione : D=TTF, TMTTF, TMTSF, BEDT-TTF) のうち TTF[Ni(dmit) $_2$] $_2$ は 700 MPa (7 kbar) の圧力で 1.62 K で超伝導を示した⁽¹²⁾。この物質はしばらく前から低温まで金属であることが分かっており超伝導が期待されていた物質であり、思いを駆せるものがある。

6. お わ り に

合成金属の多くは有機導体で実現され、その諸相は深く低次元性と係わっている。1 次元でも 2 次元でもなく擬 1 次元の世界では温度や圧力や磁場で相が変わりうるという変幻自在の世界である。有機物の超伝導も含め、これらの多くの現象は理論的にはあらかじめ予想されなかったことであり、未だどのような物質を選べばこのように変化にとんだ物質群を得られるかという結論を得ていない。そのような物質設計は研究の目標のひとつである。

有機伝導体はこのような絶好の低次元導体の舞台の提供と言う貢献があったにせよ、結晶が有機の分子でできているということの特性、例えば分子内の内部自由度を持つことと物性との関連の理解は今後に待たれる。

triplet や分極型の超伝導を意識しながらも、有機物の超伝導は TMTSF 塩以来、BEDT-TTF 塩として上記の塩と次元を上げるという動機で開発が進められてきた。今後はそれ以外の筋道も現われ、多彩な展開がなされることと思われる。

校正時追記：脱稿の直後、Ba-Sr-Cu-O を中心とした酸化物が、約 40 K の転移温度を持つ超伝導体であることが確認された。ついて Y-Ba-Cu-O 系が 90 K の超伝導体として登場した。このため 2 節の前書きで述べたような、“もし 77 K 以上の超伝導体ができたら…図り

† 直線的なアニオン I $_3^-$ の替わりに IBr $_2^-$, AuI $_2^-$ なども超伝導になる。TMTSF 塩につかったアニオンで BEDT-TTF 塩でも超伝導になったのは ReO $_4^-$ だけであった。

知れないものがある”といった、遠い将来のことではなく現実のものとなってしまったのである。1 日が旧来の 1 年に匹敵する速さで研究が進んでいる。毎日が夢のようである。20 世紀の産業革命が始動した。4 箇月前までは、90 K の超伝導と聞けば、山師のほらふきとして、割り引いて聞いていたに違いない。本稿の冒頭で述べたように、また常識が覆っている。有機物同様、絶縁材料を思い浮かせる酸化物が超伝導体の最前線に踊り出た。今や巷の人まで超伝導？何 K？という時勢となった。BCS の壁(3 節)はどうなったのであろうか？これについても近く解答が出るであろう。

さて有機超伝導体を扱ってきた筆者にとって、興味深いことは、酸化物超伝導体と有機物との類似点である。共に 2 次元的な低次元物質であり、層状の伝導面の近くに、電子の供給量を加減する原子群がある。導電率の異方性、超伝導の臨界磁場の異方性、更に、両者の単結晶の外見までが酷似している。

有機超伝導の最近の仕事としては、小林速男氏、梶田晃示氏(東邦大)らによる θ 型、 κ 型の BEDT-TTF 塩の超伝導体の発見がある⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。菊池耕一氏、池本 勲氏(都立大)、小林啓二氏(東大)、および筆者らにより、全く新しい有機超伝導体が発見され⁽¹⁵⁾、今後に期待が持たれる。

こうして、無機物、有機物の低次元超伝導が今後の超伝導研究の両輪的な発展を約束しているように思える。

文 献

- (1) *Proc. Int. Conf. on Science and Technology of Synthetic Metals*, Synthetic Metals, 19 Nos.1, 2 & 3(1987) and Physica, 143B(1986).
- (2) M.J. Cohen *et al.* : Phys. Rev., B10(1974), 1298 and 688; S.Etemad : Phys. Rev., B13(1976), 2254; T.Ishiguro *et al.* : J. Phys. Soc. Japan, 41(1976), 351.
- (3) A.Andrieu *et al.* : J. Phys. Lett. (Paris), 40(1979), L-385; Phys. Rev. Lett., 43(1979), 227.
- (4) D.Jerome, A.Mazaud, M.Ribault and K.Bechgaard : J. Phys. Lett. (Paris), 46(1980), 195.
- (5) J.Solyom : Adv. Phys., 28(1979), 201.
- (6) G.Saito *et al.* : Solid State Commun., 42(1982), 557.
- (7) E.B.Yagubskii *et al.* : JETP Lett., 39(1984), 12.
- (8) K.Murata *et al.* : J. Phys. Soc. Japan, 54(1985), 1236 and 2084.
- (9) V.N.Laukhin *et al.* : Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 41 (1985), 68.
- (10) H.Tanino *et al.* : J. Phys. Soc. Japan, 54(1985), 2390; K.Murata *et al.* : Physica, 135B(1985), 515.
- (11) K.Murata *et al.* : Physica, 143B(1986), 366.
- (12) P.Cassoux *et al.* : Synthetic Metals, 19(1987), 573.
- (13) H.Kobayashi, *et al.* : Chem. Lett., (1986), 789.
- (14) R.Kato *et al.* : Chem. Lett., (1987), 507.
- (15) K.Kikuchi *et al.* : to be published in Chem. Lett., (1987), No.5.