

電子物性に注目した分子物質の設計と開発

分子科学研究所・小林 速男

「構成分子の電子状態の特徴がそのまま物質機能に反映されると言う分子物質の特性」を利用して新規な機能を持つ物質を作り出そうという試みが最近盛んに行われている。例えば、異なる個性を持つ構成単位（分子、イオン）を組み合わせ、複数の機能が共存する化合物を作り出す試みは最も単純な例である。また、分子の設計可能性に基づき、実現しようとする電子物性に合致した分子軌道を持つ分子を合成することにより、目標の分子物質を作り出すこともある程度は可能である。ここでは、私達が研究している分子性伝導体の例を紹介する。

(1) 単一分子性金属

以前より報告してきたように、私達は数年以前に一種類の分子だけで出来た金属結晶を開発した。通常、一種類の分子で出来た分子性結晶は代表的な絶縁体であり、このような結晶のバンド構造は構成分子の最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギー差にほぼ相当する大きなエネルギーギャップ (ΔE) をもつと考えられる。一方、フロンティア軌道の分子間相互作用(t)は、通常は高々 ΔE より一桁小さな値であると思われるので、分子間相互作用 (従って、HOMO および LUMO バンドのバンド幅) を増大させ金属状態を作ることは極めて困難である。例えば、分子中に 4 つの Te 原子を持つ平面 π 分子についての我々の最近の研究によれば、分子は電子構造的に閉じた系であるので、分子が大きな電子雲をもつ Te 原子を多数持っているにもかかわらず、この中性分子の結晶を圧力によって金属化するには (Te 自身は 4GPa で金属化する事が知られているのであるが) 恐らく 25 万気圧程度の高圧が必要である。一方バンド幅の増大ではなく、HOMO-LUMO ギャップを t 程度の大きさにまで小さくすることが出来れば、単一分子だけで出来た金属結晶が出来ることは容易に想像できるであろう。事実、単一分子性金属の実現は、分子軌道の単純な考察に基づき、非常に小さな HOMO-LUMO ギャップを持ち、TTF 類似骨格を持つ分子に到達できた事によって解決した。また、最初の単一分子性金属、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ (tmdt=拡張 TTF 型配位子) が 3 次元フェルミ面を持っていることはマイクロカンチレバーによる微小結晶の磁化の量子振動の観測によって証明された。

単一分子性金属系特有の物性を探索することは今後の課題である。最近、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ と同型の $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ の磁気的な性質が調べられ、110K で常磁性金属から反強磁性金属に転移する事などが判ってきた。このような「高温」での反強磁性金属状態は従来の分子性伝導体には見られないものである。しかし、未だ微結晶しか得られていないので、結晶のサイズを大きくすることが当面の課題である。

(2) 磁性アニオンを含む有機超伝導体

有機超伝導体は 1980 年に初めて報告された。以来既に 4 半世紀以上経過しているが、これまで報告された殆どの有機超伝導体は最初の有機超伝導体 (Bechgaard 塩) 同様、 D_2X (D : π ドナー分子、 X : 対アニオン) という組成式を持つ伝導体である。ここで D と X は各々、伝導バンドの形成、および D から電子を引き抜く事によるホール生成でと言う役目を担っている。新有機超伝導体の探索が最大の課題であった 80 年代の研究では X として磁性アニオンを用いる事を意図的に避けたのであるが、90 年代からは磁性アニオンを導入することによって、電氣的にも磁氣的にも興味深い特性を示す有機伝導体を実現することを新たな目標として来た。これまで私達が継続的に研究してきた系は π ドナー分子 BETS と代表的な磁性アニオン FeX_4^- ($X=Cl, Br$) よりに構成され、 λ あるいは κ -型の構造を持つ伝導体である。8 K で反強磁性絶縁化転移をする λ - $BETS_2FeCl_4$ では、遷移金属酸化物の CMR と同様な磁場による絶縁体 \rightarrow 金属転移や磁場誘起超伝導等が見いだされている。また κ - $BETS_2FeBr_4$ では初めての反強磁性超伝導、メタ磁性と超伝導の競合等が見られた。最近、鴻池、宇治らによってこの κ - $BETS_2FeBr_4$ の磁場誘起超伝導が比熱によっても観測され、また磁場が伝導面に垂直な場合には比熱の量子振動が観測された。

最近私達は Fe^{3+} イオンと非磁性イオン Ga^{3+} を含む「合金系」 λ - $BETS_2Fe_xGa_{1-x}Cl_4$ の T - x 相図を決定した。この系では、低磁場で現れる π - d カップル反強磁性絶縁相 ($x > 0.3$)、 Ga 濃度が大きい時に低磁場に現れるノーマルな超伝導、 Fe 濃度の減少と共に低磁場にシフトしてくる磁場誘起超伝導相等が出現する。磁場が伝導面 ($//ac$) に平行で、電流が針状結晶の針状方向 ($//c$) の場合、 $x \approx 0.4$ で伝導面に磁場が平行なときに低温で磁場にも温度にもよらず抵抗がゼロ抵抗 (ρ_0) と金属抵抗 (ρ_m) の間の一定値 (ρ_c) をとることを見いだした (図 1)。磁性イオンを含む 2 次元磁場誘起超伝導体に関する新知見を与えるものであろう。

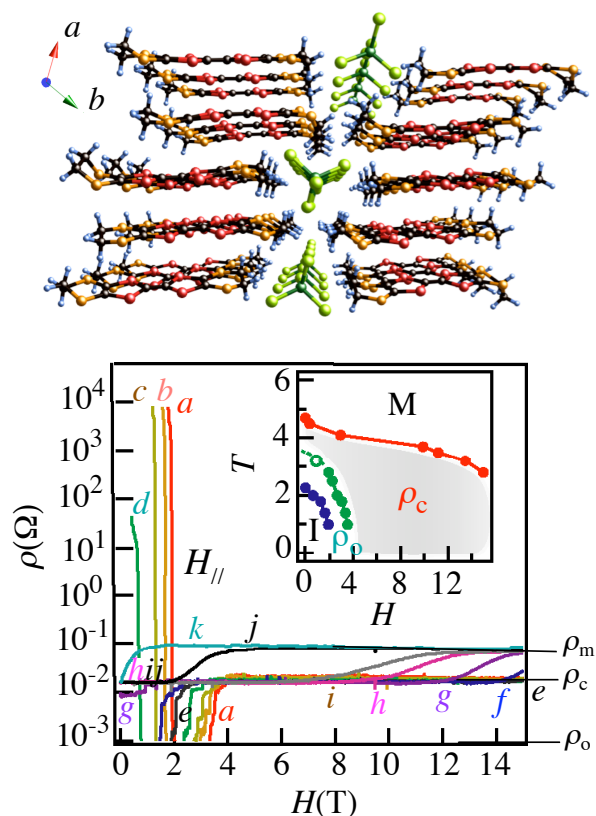


図 1 λ - $BETS_2Fe_xGa_{1-x}Cl_4$ の結晶構造と電気抵抗の磁場 (伝導面に平行で電流方向 ($//c$) 依存性 (挿入図は T - $H_{//}$ 相図)。但し、 $x=0.37$, $a=1.0$ K, $b=1.8$, $c=2.0$, $d=2.5$, $e=2.8$, $f=3.2$, $g=3.7$, $h=4.1$, $i=4.5$ 。ゼロ磁場では結晶は 4.6 K で超伝導、2.2 K で絶縁体に転移する (温度降下時)。