

論文の内容の要旨

論文題目 Development of donor-acceptor type organic superconductors
- Structure and electronic properties of $(\text{BETS})_2(\text{X}_2\text{TCNQ})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)
(「ドナー・アクセプター型有機超伝導体の開発
- $(\text{BETS})_2(\text{X}_2\text{TCNQ})(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ の構造と物性」)

氏 名 近 藤 隆 祐

有機超伝導体の研究は、1980年の $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ における超伝導性の発見に始まったが、それから約20年が過ぎるにおよび、約100種類もの超伝導体が合成され、その最高転移温度は10Kを超えるまでに至った。これまで報告された有機超伝導体のほとんどは、電子供与性(ドナー)分子(=D)を用いて、 D_2X と略称される陽イオンラジカル塩である。この場合、伝導に寄与するドナーの価数は+1/2価に固定される一方、陰イオン(X:アニオン)側は閉殻であるため物性には寄与しない。特に、1980年代中頃に2次元的な分子間相互作用をもつBEDT-TTF分子(図1)という優れたドナー分子を用いて、異方性の強い分子性伝導体特有なパイエルズ転移が克服されるようになった後は、BEDT-TTFおよびその類似な形をもつ分子と多種多彩なアニオンとの組み合わせた有機超伝導体の開発および研究が関心を集めてきた。

このような状況に対して、我々はドナー・アクセプター型超伝導体の合成をBEDT-TTF系ドナー分子であるBETS(図1)と1次元的なTCNQ系電子受容性有機(アクセプター)分子(図1)の組み合わせにおいて試み、これを得ることに成功した。

この型の代表的な物質には、1次元電気伝導体として有名な TTF·TCNQ がある。TTF·TCNQ は、ドナー分子からアクセプター分子に移行する電荷移動量が静水圧印加により制御されて基底状態が変化するが、これは二種類の構成分子が双方とも物性に寄与した結果とみなすことができる。このように、ドナー・アクセプター型の錯体は、これまで集中的に開発されてきた陽イオンラジカル塩と質的に異なった構造的、電気磁気的な特徴を持つ錯体が得られることが期待される。本論文では、新規に得られた有機超伝導体 $(\text{BETS})_2(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$ とその同型 Br 置換体である $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ を調べることで、開発が遅れているドナー・アクセプター型有機超伝導体の構造と物性に関する知見を得ることを目的とした。

図2に得られた有機超伝導体 $(\text{BETS})_2(\text{X}_2\text{TCNQ})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) の積層軸方向から眺めた結晶構造を示す。ユニットセルは、二つの BETS ドナー分子と一つの X_2TCNQ で構成され、uniform に積層している。Extended-Hückel 分子軌道計算および tight-binding バンド構造計算の結果、1) この錯体のドナーレイヤーは積層軸方向に大きな重なり積分を持ち、1次元的な電子構造をもつこと、2) ドナー分子カラムは分子の横方向に、ユニットセル内で弱く、セル境界間で強い相互作用を持つ、特徴的なツイнкаラム構造を持っていることが明らかとなった。

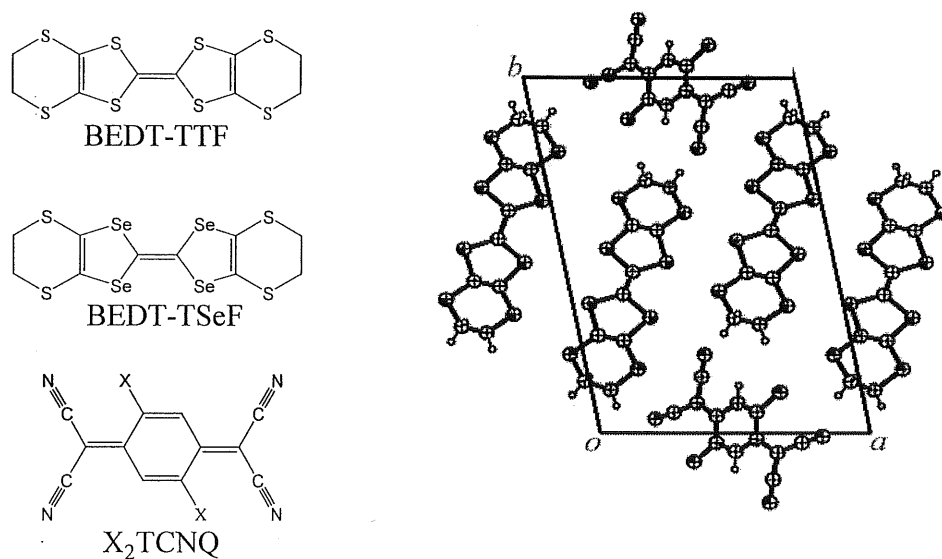


図1 Organic molecules

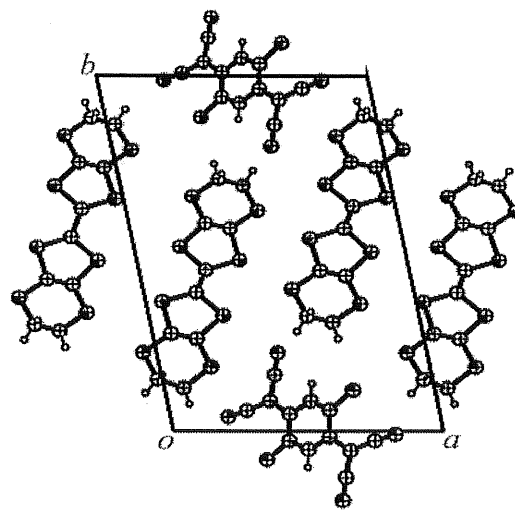


図2 Crystal structure of $(\text{BETS})_2(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$, viewed along the stacking c -axis.

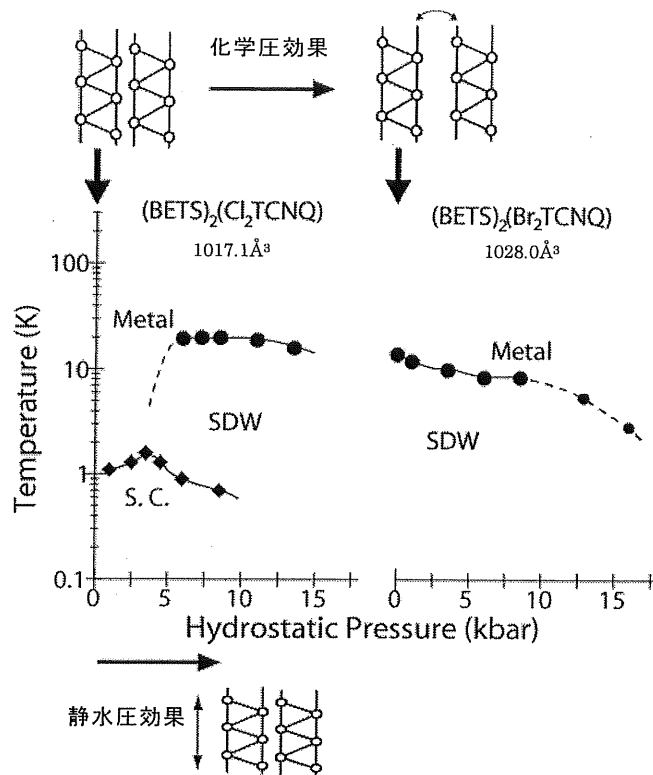


図3 Phase diagrams of $(\text{BETS})_2(\text{X}_2\text{TCNQ})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

図3に電気抵抗の測定結果から得られた $(\text{BETS})_2(\text{X}_2\text{TCNQ})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)の温度—圧力相図を示す。常圧の基底状態はそれぞれ $(\text{BETS})_2(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$ は金属状態、 $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ は12K以下において絶縁体相を取る。 $(\text{BETS})_2(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$ においては、圧力を印加することにより最高転移温度1.3Kの超伝導相が現れるが、更なる圧力印加に伴い、これも抑圧され絶縁相が誘起される。一方、 $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ においては、常圧に観測された絶縁体相が抑圧されるのみであり、超伝導相は見出されなかった。熱起電力およびESR・NMR等の磁氣的測定の結果、1)この錯体の伝導的性質を担っているのはBETS上のホールであること、2)バンド計算の結果も考慮すると、絶縁体相はSDW相であることが明らかになった。

$(\text{BETS})_2(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$ と $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ のユニットセルボリュームを比較

すると、TCNQ 分子に付加したハロゲン原子の大きさを反映して、 $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ の方が大きくなっている。これは、これまでの化学圧（置換）効果の理解を適用すると、 $(\text{BETS})_2(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$ が $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ の高圧側に位置することを意味しているが、実際には逆に $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ が $(\text{BETS})_2(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$ の高圧側に位置するような挙動を示している。この矛盾を解決するため、格子定数の温度依存性から圧力下の格子変形を見積もり、合わせて $(\text{BETS})_2(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$ と $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ の分子間の重なり積分を詳細に検討した。この結果、この錯体に対する静水圧と化学圧効果は、従来の理解であるセルボリュームに応じて単に電子構造の次元性を変化させるのではなく、それぞれ、静水圧は錯体を積層軸方向に圧縮する、化学圧はカラム間の相互作用を変化させるという効果をもつことが判明した。(図 3 上下) これらの効果は、カラム構造を持つ 1 次元物質の基本的な次元変化の方法に対応している。

2 次元的な相互作用を持つドナー分子と 1 次元的な相互作用を持つアクセプター分子の組み合わせにおいて、このような特徴的な結晶構造と特異な静水圧・化学圧効果をもつ新規有機超伝導体を得られたことは、今後更にドナー・アクセプター型錯体の開発を推し進めるべきであることを示している。