

分子と金属

Molecules and Metals

小林 速男^{a,b}

Hayao Kobayashi

A history of the development of molecular conductors is briefly summarized. As a typical example of recently developed organic conductors exhibiting electro-magnetic properties, the magnetic organic superconductors developed by author's group are presented. The metallization of single-component molecular crystals is also discussed from the viewpoint of the molecularity and metallicity.

Keywords: molecularity, molecular crystal, molecular metal, magnetic organic superconductor, single-component molecular metal

1. はじめに

筆者が大学院(東大)を出て一年半ほど学振と理研のお世話になった後、東邦大学理学部に勤務した頃(1971年)は、DuPont社のグループによって開発された高電気伝導性TCNQ塩の研究が一段落し、有機結晶の導電性に関する研究が一時的にほとんど消滅しかかっていた時期であった。当時は化学会や分子構造総合討論会でTCNQ伝導体について研究発表をしても会場は自分と座長を除くとせいぜい2、3名しか居ないという雰囲気、興味深い問題が山積していると思えるのに(実際、ちょうどその頃、海の向こうの米国では、後に白川(敬称略、以下同様)、MacDiarmidと共に伝導性高分子の研究でノーベル賞を受賞することになるHeegerらが新たな問題意識を持って、TCNQ塩の物性研究を開始していたのだが...)、自らには状況を打開できる見通しは立たず、研究を継続することはできないと感じた。しかし、このような苦境は1970年前後に欧州の研究者が先鞭を付けた部分酸化型一次元白金錯体 $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ や、1973年に米国の研究者による有機分子性金属(TTF)(TCNQ)の報告を契機に、新たな一次元分子性金属の研究分野が拓かれたことによって救われた(分子とその略号は図1を参照)。その後の分子性伝導体の分野の発展を振り返ると、「重要物質は新分野を開く力を持っている」ことを実感する(もちろん、「物質」の方もその意義に気付いてくれる研究者を必要としているのだが...)。ともあれ当時の状況と現在の盛況を思い、隔世の感に堪えない。今日では我が国の有機伝導体の分野は物理・化学に跨る大きな領域に成長したが、我が国で分子性伝導体の化学が発展できた大きな要因は、我が国の物理学者が化学者の個別的な物質研究に理解を示し、尊重してくれたことにあると感じている。一方、最近、分子性伝導体の開発では、我が国の研究が欧米の研究をリードする

ようになるとともに、欧米発の研究課題を海外の研究者と肩を並べて研究しようとしていた時期に比べ、研究分野を維持する上で、逆に大きな困難を感じなくなってきた。活発な分野の状況を一時的現象として終わらせることなく、我が国の研究が高く評価され、その研究の流れが海外にも広がり発展していく状況を作り出すためには、国際的に研究活動を展開する努力はもちろん非常に大切であるが、何よりも、指導的立場の研究者が新たな研究の意義を的確に評価し、支援するように務めることが不可欠である。

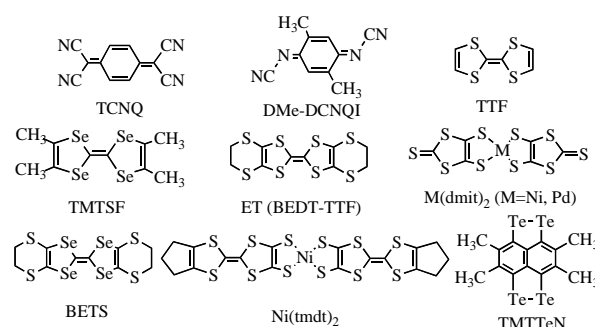


Figure 1. Molecules and their abbreviations.

2. 分子性伝導体の開発研究の流れ

分子性伝導体の研究の歴史を遡ると、1950年頃に英国のEleyや我が国の赤松、井口がフタロシアニン分子や縮合多環芳香族分子の結晶が半導体としての電気特性をもつことを報告している。また、赤松、井口、松永は1954年にペリレンに臭素を添加すると $1 S cm^{-1}$ 程度の伝導性を示すことを報告している。一方、DuPontグループは1960年に現在の有機分子性金属の室温伝導度に勝るとも劣らない高い伝導性($\sim 10^2 S cm^{-1}$)を示すTCNQ塩を報告した。そして、前述したように1973年に有機一次元分子性金属、(TTF)(TCNQ)が登場し、1978年にはBEDT-TTF分子(ETとも略称される)が米国の研究者によって初めて合成された(しかし彼らはBEDT-TTFの持つ新しさを十分認識しなかったのではないかと感じている)。そして、1980年には

^a分子科学研究所

^b現、日本大学文理学部化学科

連絡先 〒156-8550 東京都世田谷区桜上水3丁目25-40

電子メール hayao@chs.nihon-u.ac.jp

初めての有機超伝導体、(TMTSF)₂PF₆が報告され、有機超伝導の時代の幕が開かれた。80年代前半にはBEDT-TTF伝導体の集中的研究が開始された。国産初の有機超伝導体は1986-1987年に登場したが、その時はちょうど、銅酸化物高温超伝導体のブームが起こった時期にも一致している。遷移金属錯体分子、M(dmit)₂(M=Ni, Pd)を主要な構成要素とする分子性超伝導体や π -d混成金属バンドを持つ新しい分子性金属、(DMe-DCNQI)₂Cuが登場したのもちょうどこの頃であり、これらの研究を契機として我が国の分子性伝導体の研究は飛躍的な発展を遂げた。そして、1988年から1991年にかけて、我が国および米国において「10 K級 κ 型有機超伝導体」の報告が続き、分子性伝導体の開発研究は一段落した。有機超伝導体の登場後の約10年間のこの流れは、1987年の初めての κ 型有機超伝導体の報告に象徴されるように、強束縛近似バンド描像の導入により二次元金属の分子設計が進歩し、分子性金属の二次元化の流れが定着していった時期に対応している。また、分子性金属のフェルミオロジーが発展し、フロンティア分子軌道に基づく分子性金属のバンド描像が確立すると共に、従来の分子性金属のイメージとは逆に「有機伝導体は簡明なフェルミ面を持つクリーンな金属である」という考えが定着し始めた。同時に、分子性伝導体の分野における物理と化学の垣根は著しく小さくなった。現在では分子性伝導体の研究発表は化学会よりも物理学会でより活発になされており、多くの化学出身の研究者が物理学会を中心に活動するようになっている。

1990年代に入ると、有機超伝導体探索を最大の目的としていた80年代の開発研究では意図的に避けられてきた磁性イオンを積極的に活用し、新たな磁気伝導物性の実現を目指した研究が開始された。純有機強磁性体が報告され、我が国の分子磁性の研究が大きな高まりを見せたのもこの頃である。また、1980年代から90年代にかけて、分子性伝導体や磁性体に関する多くの研究が*Chemistry Letters*に報告され分野の発展に大きく寄与したことは特筆に値する。新しい分野が身近な処で成長するためには「自国の速報誌」の存在が非常に重要であった。1995年にはFe³⁺を含む層状アニオンと有機伝導層からなる超伝導体が、また2000年には同様な磁性アニオン層を持つ強磁性金属が欧州で報告されたが、これらの伝導体では磁性層と伝導層は独立であり、磁性伝導体としての特徴的な物性はほとんど認められなかった。後述するように、磁気モーメントと π 金属電子の相互作用により、特徴的な磁気伝導物性が観測されるようになったのは90年代前半に開発された典型的な磁性アニオンFeX₄⁻(X=Cl, Br)と有機 π ドナー分子からなる伝導体の研究が急速に進展し始めた90年代後半のことであった。そして2000年前後には反強磁性有機超伝導体や磁場誘起超伝導などが報告され、磁性有機超伝導という新たな研究領域が開かれることとなった。

一方、二次元有機伝導体では、最近我が国の研究者により、有機伝導体の結晶中に「質量ゼロのディラック粒子」が発見され、長年研究されてきた奇妙な電子物性が解決され話題となっている。また、 π 伝導電子が低温で周期的に整列し、絶縁化する現象が我が国の研究者によって理論的、実験的に系統的に調べられてきたが、この電荷整列の凍結と融解は、例えば単結晶による直流—交流変換現象の発見など、従来の分子性伝導体の簡単なバンド描像に基づく物質設計だけでは想像することが困難な新たな電子機能性を明らかにした。電荷整列は導電性と強くカップルした現象であり、外部刺激によって制御できる可能性を持つ分子性伝導体の新たな「高次構造」である。「電荷秩序状態の制御による機能開発」は今後の分子性伝導体の研究の一つの方向性を示している。また、有機電界効果トランジスタへの関心が高まり、絶縁性有機結晶中の輸送現象が注目されるようになった。一方、マイクロ結晶の物性評価技術が急速に進みつつあり、今後、分子物性研究の地平線はバルク物質を越えてマイクロな分子集合体の電子物性へと拡張されていくことが期待される¹。

3. 磁性イオンを内包した有機超伝導体

1980年代の前半、分子性伝導体の研究が急速に発展し始め、80年には約1 Kであった有機超伝導体の転移温度は早くも85年には8 Kに上昇した。筆者は当時、20年後には、(1)超伝導転移温度 T_c が25 Kに達するだろうか？(当時はまだ銅酸化物超伝導ブームの直前で、無機超伝導体の T_c の最高値も23 K程度であった)、(2)磁気秩序と共存する有機超伝導体は見出されるであろうか、と空想したことがあった。 T_c の上昇については1991年に約13 Kに到達してからほとんど上昇しておらず、現在の有機超伝導体の転移温度の最高値は約14 K (β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂, 8 GPa)である。一方、(2)については、後述するように1 K程度の低温であるが、反強磁性秩序と超伝導の共存する系が、筆者自身の磁性伝導体の開発の試みの中から幸運にも見出された。

有機超伝導体や有機強磁性体など、以前にはその実現が物性化学における物質開発の大きな目標であった課題は、かなり以前に達成され、次の課題として複数の電子機能を合わせ持つ分子物質の開発が期待されている。分子は弱い相互作用で凝集しているため、結晶中でも孤立分子の個性を保持しているのが特徴である。分子固有のこの性質に基づき、異なる個性を持つ分子(イオン)を集めて分子集合体を作れば、複数の機能を併せ持つ分子物質を実現することが比較的容易であると予想される。簡単な例として、磁性イオンを含み強磁性を示すポーラスな結晶構造を持つ金属錯体分子の結晶に有機分子をゲスト分子として導入し、磁性強誘電体を作る試みを挙げることができる。この時、ゲスト分子が強誘電性を示し、ホスト格子とゲスト分

子の間に相互作用が有効に働けば、単独の強磁性体や強誘電体とは異なり電場によって磁性が制御でき、磁場によって誘電性が制御できるような多重機能性物質が実現する可能性も考えられる。機能性分子集合体の開発においては、分子の独立性に基づくこのような非常に単純な「分子設計」がかなり有効である場合も多いのであるが、一方、分子の独立性は弱い分子間相互作用をも意味しているため、分子物質では多くの三次元秩序が低温にならないと実現しない。この点を克服していくことが今後の電子機能性分子物質の開発に関する重要な課題である。

筆者等は 15 年ほど以前より、「磁性」と「伝導性」を合わせ持つ磁性有機伝導体を作る試みを行ってきた。現在では磁性伝導体として色々なタイプの伝導体やそれに対応する様々な分子設計が考えられるであろうが、90 年代前半に筆者が採用したのは、前述したように、伝導を担う有機 π 分子と磁性アニオンを組み合わせるという最も単純な方法であった。現在最も一般的に研究されている有機分子性金属は最初の有機超伝導体同様、有機 π ドナー分子 (D) と無機アニオン (X) からなる、 D_2X の組成式を持つ伝導体である。これらの有機伝導体における X の主な役目は有機分子の HOMO 軌道が作る伝導バンドから電子を引き抜いて自らはアニオンとなりバンド内にホールキャリアを生成することである。私達は無機アニオンとして FeX_4 ($X=Cl, Br$) のような磁性アニオンを用いることにより、アニオンにキャリア生成のほかに結晶中に局在磁気モーメントを導入する役目を担わせ、 π 伝導電子と磁気モーメントの間の相互作用により、通常の有機伝導体では不可能な外部磁場に応答し、伝導性を変えることが可能な有機伝導体を実現することを試みた。しかしこのようなタイプの伝導体では遷移金属原子の 3d 軌道と π フロンティア軌道の間の直接的な重なりは考えられないので、大きな π -d 相互作用は考えにくく、 π -d 相互作用が電子物性に与える影響を観測するためには、低温まで安定な金属状態を保つことが必要条件であると考えた。前述したように、低温まで安定な二次元金属状態を平面 π 分子を用いて構築すると

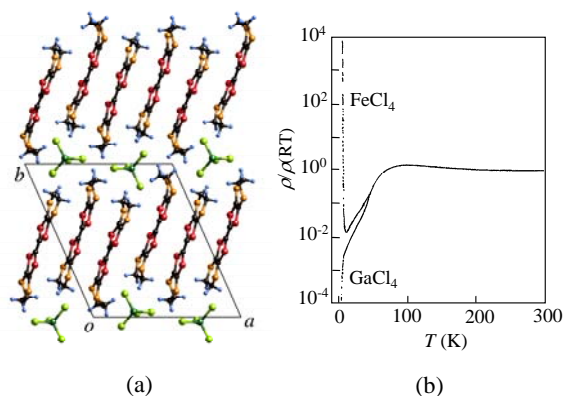


Figure 2. (a) Crystal structure and (b) resistivity of λ -(BETS) $_2$ MCl $_4$.

いう課題は 1980 年代に筆者自身が最も熱心に取り組んだ分子設計の課題そのもので、それに対する一つの解答は強束縛近似バンド描像に基づく「分子設計解析」により 80 年代の後半には既に得られていた。 π ドナー分子として、加藤らが合成法を開発した BETS (BEDT-TSF と同略称される) 分子を用いたのはそれを踏まえたものである。この試みは非常に成功し、その後初めての磁場誘起超伝導体、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ や初めての反強磁性有機超伝導体、 κ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$ 等がこの研究の延長上に発見された。ここでは磁性アニオンを用い、アニオンサイトに局在磁気モーメントを導入することによって、どのような新たな電子物性が出現したのかということについて簡単に紹介しよう。

BETS と MX_4^- ($M=Fe, Ga; X=Cl, Br$) の作る有機伝導体の電気伝導性や結晶構造を報告したのは 15 年程以前のことであり (磁性イオン FeX_4^- と同型の結晶を与える非磁性イオン GaX_4^- についても簡単に触れる)。結晶には主に二種類のタイプがあり、それらは三斜晶系の λ -(BETS) $_2$ MCl $_4$ と斜方晶系の κ -(BETS) $_2$ MBr $_4$ 塩である。最初により大きな π -d 相互作用を持つ λ 型の結晶について述べよう。

λ -(BETS) $_2$ MCl $_4$ の結晶構造を図 2a に示す。 $FeCl_4^-$ と $GaCl_4^-$ はほとんど同じ大きさで、二つの塩はほぼ同じ結晶構造をとる。通常の二次元有機伝導体では有機 π 分子層と無機アニオン層が交互に配列しているが、この λ 型構造ではアニオンは層状構造をとるというよりもむしろ有機伝導層に食い込んで配列している。このためにアニオンの Cl 原子と有機 π 分子の S および Se 原子間にはかなり短い接触距離があり、伝導バンドを形成している BETS の HOMO 軌道はカルコゲン原子上に大きな振幅を持っているので、Cl 原子を介して Fe^{3+} との間にはある程度強い π -d 相互作用があるものと推定され、これが以下に述べる λ 塩の特異的な磁気伝導物性を引き起こす理由となっている。 λ -(BETS) $_2$ MCl $_4$ の電気抵抗の温度変化を図 2b に示した。高温では Fe 塩と Ga 塩の電気抵抗の温度変化は非常に似ているが、低温では対照的な振る舞いを示し、非磁性アニオン系である λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ は 5.5 K で超伝導転移を示すのに対して、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ は 8.3 K で激しい金属-絶縁体転

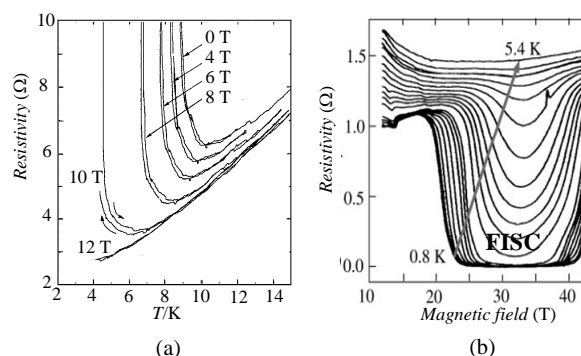


Figure 3. (a) Temperature dependence of resistivity and (b) field-induced superconducting transition of λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$.

移を示す。FeCl₄塩の低温での絶縁化転移は、期待通り低温で伝導電子と Fe³⁺の磁気モーメントの間のπ-d 相互作用の役割が重要となることを示している。磁化率の測定により、 $T_{MI}=8.3$ K の絶縁体転移は同時に反強磁性転移でもあることが判った($T_{MI}=T_N$)。観測された T_N での磁化率の異常は T_{MI} より高温で動いていたπ電子が d 電子とカップルして動かなくなり二つの BETS 分子当たり一つのπスピンの局在し、d スピンと反強磁性的にカップルすることを示唆する。この反強磁性絶縁体状態に外部磁場が掛かると大きな磁気モーメントを持つ Fe³⁺のスピンの(S=5/2)は磁場方向に強制的に向きを揃えることになり、反強磁性磁気構造は崩れ、11 T 程度の磁場では d 電子系とカップルして局在していた π 電子も再び動き出し、反強磁性絶縁相から強制強磁性的な d スピン配列を持つ金属状態に転移する (図 3a)。このような磁場による絶縁相の抑制と金属化に伴う大きな電気抵抗の磁場依存性はもちろん磁気モーメントを導入したことによる新規な現象であるが、無機酸化物では、巨大磁気抵抗現象として有名な同様の現象が知られている。発現機構は異なるが有機伝導体で見られた巨大磁気抵抗現象といえることができる。この時、磁場方向に向きを揃えた Fe³⁺(S=5/2)の d スピンは反強磁性π-d 相互作用を通してπ伝導電子のスピンを磁場と反対方向に向けようとするのでπ伝導電子は Fe³⁺スピンより外部磁場と反対方向の有効磁場を受けることになり、磁場が二次元伝導面に平行な時 (この時、超伝導を壊す軌道効果が抑制される状況にある²⁾、内部磁場と外部磁場が打ち消し合う磁場の近傍では伝導電子は磁場を感じなくなり、超伝導状態が誘起される (Jaccarino-Peter 補償効果) (図 3b 参照)。この λ-(BETS)₂FeCl₄ の磁場誘起超伝導現象は 2001 年に宇治らによって発見された²⁾。磁場誘起超伝導そのものは幾つかの無機超伝導体では以前より知られていたが、これまでの磁場誘起超伝導体では一度磁場によって抑制されたゼロ磁場近傍の超伝導相が高磁場で再び出現するものであり、λ-(BETS)₂FeCl₄ のようにゼロ磁場では低温において絶縁体で、高磁場でのみ超伝導が出現する伝導体は初めてのよ

うである。λ-(BETS)₂FeCl₄ の磁場誘起超伝導相は 32 T を中心に広がっており、π電子は d スピン系より 32 T というかなり大きな有効磁場を受けていることを示している。最近、磁場誘起超伝導相と金属相の境界に、超伝導オーダーパラメーターが空間的に周期変調した特異な超伝導状態が存在していることが見出された (その超伝導状態を 40 年前に予言した 4 名の理論家の頭文字をとって FFLO 状態と呼んでいるが、最近まで明瞭な実例が無かったようである)。

さて、前述したように、λ-(BETS)₂FeCl₄ と λ-(BETS)₂GaCl₄ の結晶構造は非常に類似しており、結晶を電気分解で成長させるときに支持電解質として混合アニオンを用いることで、任意の Fe/Ga の混合比をもつ λ-(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ の結晶を作ることができる。Ga の濃度が大きい場合には λ-(BETS)₂GaCl₄ と同様に λ-(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ 結晶は低温で超伝導となる。一方、λ-(BETS)₂FeCl₄ から徐々に Ga の濃度を増やし、磁気モーメントを希薄にしていくと低温での反強磁性絶縁化転移温度は x の減少と共に 8.3 K より減少していく。同時に π 伝導電子の感ずる有効磁場も減少するので磁場誘起超伝導相も徐々に低磁場側にシフトする。例として x≈0.6 の場合、低温で、伝導面に外部磁場を平行 (この実験では H_{||c}) にかけたときの抵抗の磁場依存性を図 4a に示す。低温、ゼロ磁場ではもちろん反強磁性絶縁相であるが磁場が 8 T くらいになると金属状態が実現する。更に高磁場で抵抗は再び減少し、x≈0.6 では絶縁相に接して磁場誘起超伝導相が存在する様子がわかる (図 4a)。更に Ga の濃度が増え、x≈0.4 となると、絶縁化温度が超伝導転移温度を下まわるようになり、奇妙な抵抗の温度変化が現れる。即ち、温度が 4.5 K 程度になると超伝導転移を示すが、更に低温では結晶は絶縁化する (図 4b)。超伝導に転移した後、更に低温で絶縁化する結晶は筆者の知る限り初めてである。このような結晶では僅かな温度領域に、絶縁状態、超伝導状態、金属状態が存在するので、僅かな磁場変化でこの 3 つの伝導状態をスイッチすることが可能である。このようなことが実現できるのは低温に限られているが、わずかな磁場変化で絶縁体、金属、超伝導状態を自由に変えられる結晶はこれまで例が無かったのではないと思われる。更に最近、結晶の伝導面に平行に磁場をかけると低温で温度にも磁場にも依らないで、ゼロ抵抗と金属抵抗の中間で、一定の抵抗値を示す未知の伝導状態が見出された (図 4b, ρ_c 状態)。この状態を十分検証し、その出現由来を明らかにすることは今後の課題であるが、いずれにせよこの λ 型構造を持つ磁性伝導体ではアニオンサイトに磁気モーメントを導入しただけで、従来の伝導体では想像できなかったような多彩な物性が実現する。分子性伝導体の秘められた大きな可能性を示しているようである。

次に斜方晶系に属し、典型的な二次元分子配列様式を持つ κ-(BETS)₂FeBr₄ について簡単に述べる (図 5)。電気抵

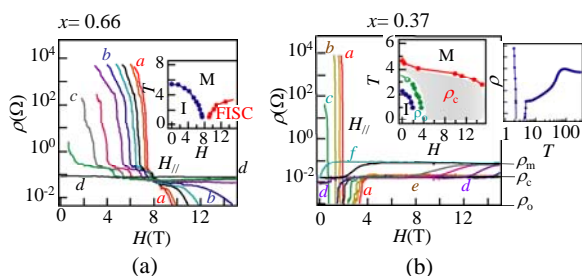


Figure 4. (a) Magnetic-field dependence of the resistivity for λ-(BETS)₂Fe_{0.66}Ga_{0.34}Cl₄ at 1.1[a], 3.1[b], 4.9[c] and 7.7[d] K. Inset shows a phase diagram. FISC stands for a field-induced superconducting phase. (b) Magnetic-field dependence of the resistivity for λ-(BETS)₂Fe_{0.37}Ga_{0.63}Cl₄ at 1.0[a], 1.8[b], 2.0[c], 3.2[d], 3.7[e] and 4.5[f] K. Left inset: a phase diagram. Right inset: temperature dependence of the resistivity at an ambient field.

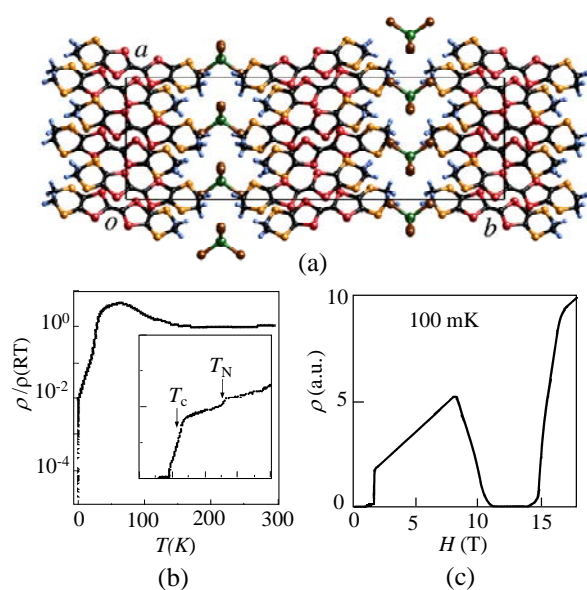


Figure 5. (a) Crystal structure, (b) temperature dependence of the resistivity and (c) magnetic-field dependence of the resistivity of κ -(BETS)₂FeBr₄.

抗および磁化率の温度変化から 2.5 K で反強磁性金属となり、1.1 K で超伝導となることが判明した。また、磁化の異方性から磁性は単純な反強磁性ではなく約 1.6 T でメタ磁性転移を示し強磁性に転移することが判った。メタ磁性転移による急激な超伝導の破れは超伝導と磁気秩序が共存していることを明瞭に示しており、 κ -(BETS)₂FeBr₄ は初めての反強磁性有機超伝導体であることが判明した。また図 5c に示すように、外部磁場が磁化容易軸方向($H//a$)を向いたとき、1.6 T 近傍でメタ磁性転移により反強磁性超伝導状態から、強磁性金属状態となり、更に高磁場では 12.6 T を中心に磁場誘起超伝導相が現れる。 λ 塩に比べて低い磁場で磁場誘起超伝導が出現するのは、 κ 塩では λ 塩のような短いハロゲン...カルコゲンの原子間接触が見られないことと対応している。

4. 単一分子性結晶の金属化

最初の有機半導体を除けば、これまで述べてきた分子性伝導体は皆、 π 分子同士や π 分子と対イオンが形成する電荷移動錯体であったが、私達は最近、単一種の分子だけで構成された金属、「単一分子性金属」を実現した。以下、

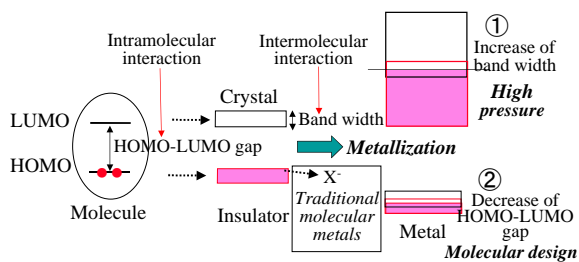


Figure 6. Schematic picture showing the process of metallization of single-component molecular crystals.

単一分子系について述べる。

一般に、「分子とは 1 個の独立の粒子として行動すると考えられる原子の結合体を言う。1 個の原子でも化学的に不活性で、独立の粒子として行動する場合 (希ガス原子) は分子である。... しかしイオン結合によってつくられる多くの塩類結晶や金属結合によって作られる金属の結晶では、独立の粒子としての分子の存在を認めることはできない。.... (岩波, 理化学辞典)」と、考えられている。言うまでもなく、「分子の独立性」は分子内の原子間相互作用 (近似的には原子軌道間の重なり積分) の大きさと分子間の原子間相互作用の大きさの間に大きなひらきがあるということによっている (分子性結晶における相互作用の階層性)。平面 π 分子が結晶中で配列し、エネルギーバンドをつくとしよう (図 6)。この時、最高被占軌道 (HOMO) が作る HOMO バンドには電子が充満しており、最低空軌道 (LUMO) のつくる LUMO バンドは空である。金属と絶縁体の境界に位置するような有機伝導体では、そのバンド幅は π 分子 (D) がバンド形成に最適な分子面を付合わせた配列をとっていたとしても高々、0.5 eV 程度以下であり、HOMO-LUMO ギャップは通常は 1 eV 以上あるので、もちろん系は大きなエネルギーギャップをもつ絶縁体である。これまで多くの場合、有機ドナー分子の作る分子性伝導体では、陰イオン (X) を用いて、錯体 D₂X を作り、D より電子を引き抜き、充満していた HOMO バンドにホール (正孔) を作り金属化させる、と言う方法がとられて来た。しかし以下では X を用いることなく単一分子だけで結晶を金属化させることを考えよう。最も単純な方法は HOMO バンドと LUMO バンドが重なるまでバンド幅を増大させることであり、他の方法は HOMO-LUMO ギャップをバンド幅程度にまで減少させることである。まず第一の場合を考えよう。一般に超高压で圧縮すれば絶縁体や半導体の結晶も金属化できると考えられている。例えば、Ge や Si のようなダイヤモンド構造をもつ典型的な半導体はそれぞれ 12 GPa, 20 GPa 程度の圧力で金属に転移する

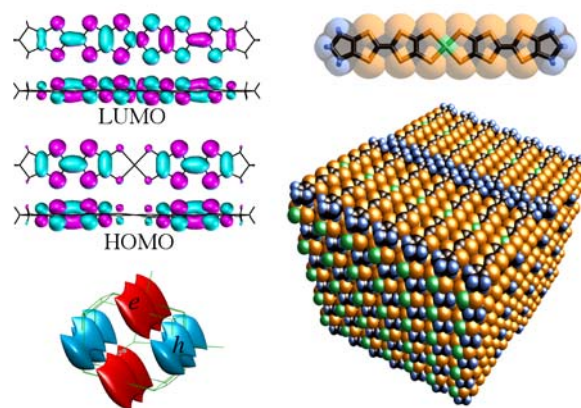


Figure 7. HOMO, LUMO, Fermi surfaces and molecular packing of the first single-component molecular metal, [Ni(tmdt)₂].

とされている。しかし少し考えてみると、分子性結晶の場合には、それ程単純ではない状況が想像される。HOMO-LUMO ギャップは言うまでもなく分子内の相互作用によって決まっている量であるので、バンド幅(従って、分子間相互作用の大きさ)を HOMO-LUMO ギャップ程度に増大させるためには、(もちろん例外は沢山あるであろうが) 粗っぽく言えば、分子間の原子間相互作用を分子内の原子間相互作用に匹敵するくらいまで増大させる必要があると考えられよう。一方、大きな原子間相互作用で結ばれた原子を辿って行けば分子の骨格が与えられる筈であるが、分子間に分子内と同程度の原子間相互作用ができるということは、分子としての構造単位が一気圧の時と変わって、結合が分子間に伸びていくことを意味している(分子の独立性の崩壊)。もしそうであれば、常圧の分子軌道は意味を失い、図6で示した単純な模式図は成立しない。もっと踏み込んで言えば、分子が分子性を喪失する程度まで圧縮しないと金属化しないという可能性が考えられるであろう。

これに対して、私達は比較的最近、第二の方法で単一分子性金属を実現した。その分子設計の考えは以前に述べたのでここでは極く簡単に述べるに止めるが³、従来の金属状態の分子設計と遷移金属ジチオレン錯体のフロンティア軌道の対称性の考察に基づくものである。図7に示すように、Niのような遷移金属元素を中心に持ち、拡張 TTF 骨格を持つジチオレン配位子を持つ金属錯体分子では大雑把に言って、HOMO は左右の拡張 TTF 型配位子の(TTF 型ドナー分子の HOMO と近似的に同じ対称性をもつ)配位子軌道の結合性の線形結合で表され、LUMO は左右の配位子の反結合性の線形結合と中心金属原子の $d\pi$ 軌道から構成されている。もしも LUMO の $d\pi$ 軌道の比較的小さな寄与を無視すれば、HOMO-LUMO のエネルギー差は左右の配位子の S 原子間の重なり積分の大きさによって決まる筈である。配位子が大きくなるとこの S 原子上の軌道の振幅は減少し、非常に小さな HOMO-LUMO ギャップが実現する。また同時にこの拡張 TTF 型配位子の軌道対称性は分子間の強い横方向相互作用を実現するのに適している。この様な事情が、[Ni(tmdt)₂]分子だけで構成された金属結晶を実現させたのである。図7は結晶中で Ni(tmdt)₂ 分子が非常にコンパクトな「単純金属のパッキング」をしている様子を示している。[Ni(tmdt)₂]が3次元フェルミ面を持っていることは微小結晶を用いたマイクロカンチレバーによる磁化測定実験による磁化の量子振動と第一原理バンド計算によって確認された。同一分子が自己集積したときにその結晶中に自然に金属電子が発生するという状況は、金属元素が自己集合した時の状況であり、従来の分子の概念とは大きく異なるものである。単一分子性金属の実現は分子の概念の拡張を必要とするものと言うことができよう。

昨年私達は原点に戻って、超高压によって有機 π 分子の絶縁結晶を金属化する試みを行った。100 GPa の超高压下では「酸素分子」ですら超伝導となることが知られている。それ程の高压ではなくても例えばヘキサヨードベンゼンは約 30 GPa で金属化し、低温では超伝導となることが知られている⁴。前述したように高压により単一分子でできた絶縁性分子性結晶が金属化する状態では分子固有の独立性が破られているという可能性があり、ヘキサヨードベンゼンの場合も分子間で、ヨウ素の共有結合半径の和に匹敵するような短い I...I 接触ができ、高压ではヘキサヨードベンゼンでは無くなっているのではないかと考えているが、30 GPa の高压で結晶構造の決定を試みる機会を持つことはできなかった。しかし、 π 分子ではないが、金属化する様な高压では、分子構造が変わってしまっていることが知られている分子性結晶が非常に昔から知られている。I₂ 分子の結晶である。即ち、四半世紀以前に竹村らは粉末 X 線構造解析により I₂ 結晶の構造解析を 30 GPa まで行い、21 GPa で構造転移が起こり分子は解離してそれより高压では結晶はヨウ素原子からできた単原子金属となっていることを明らかにしている⁵。実は結晶はそれよりも少し低い圧力で金属化していることは既に 40 年以上も前に報告されているようである。このような圧力下では最隣接分子間 I...I 距離は 3.15 Å 程度まで縮まりこれはヨウ素の van der Waals 接触距離よりも 1.15 Å も短く(一方、分子内 I-I 距離 2.70 Å よりも 0.45 Å だけ長い)、明らかにこのような状態では、分子性の基準である分子の独立性が既に保たれていないことを示唆している。

更に一般的な π 分子で、その金属化の条件を知るために私たちは昨年、超高压下でのテトラメチルテトラテルロナフタレン(TMTTeN)結晶の抵抗測定を試みた。Te 原子の結晶は 4.5 GPa 程度で金属化することが知られており、この分子は外側に 4 つの Te 原子をもつので、当初比較的容易に金属化する可能性もあるのではないかと考えたのである。実は筆者らは数年以前にも TMTTeN 結晶の抵抗測定を 15 GPa まで行っており、金属化はそれ程簡単ではないことは判っていたのであるが、今回は前回と異なり結晶溶媒を含まぬ、より高压実験に適しているように見える結晶構造を持つ新しいタイプの結晶が得られ、それについて実験を行ったのである(図 8a)。高压抵抗測定はダイヤモンドアンビルを用いて長さ 150 μm の微小針状結晶に 5 μm の金線を四本貼り付けて四端子法によって 30 GPa まで行った。図 8b に示すように室温抵抗は 20 GPa 近傍で急激に約 2 桁減少し、通常の分子性金属の抵抗よりも小さくなり($\sim 700 \text{ Scm}^{-1}$, 30 GPa)、低温領域では抵抗の金属的温度依存性も出現するにもかかわらず、少なくとも室温近傍の抵抗の温度依存性は 30 GPa でも金属的ではない。30 GPa での結晶構造は判っていないが、私たちの簡単な計算による予測では、分子同士は隣の分子との間で Te-Te 結合が可能な

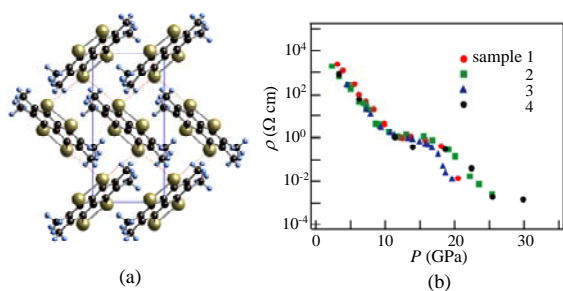


Figure 8. (a) Crystal structure (1bar) and (b) pressure-dependence of the room-temperature resistivity of TMTTeN.

程度にまで接近し、強い原子間相互作用の連鎖は「分子の外」まで伸びており、常圧時に見られた構造単位としての分子のまとまりは無くなっていることを予想させる。予想通り、TMeTTeN 分子の結晶の超高压実験は「分子性を保ったまま分子性結晶を圧力で金属化させることは一般には困難である」ことを示唆しているようである。これまでの分子の概念の通り、高压下の金属結晶中には常圧下のような分子は存在しない様に思われる。これに対して、図7に見られる通り、単一分子性金属の合成では構成分子は「分子性」を保ったまま金属となっていることを強調しておこう。

本文では、分子性金属の開発研究はどのように発展してきたか、分子性金属からどのような物性が観測されているか、また、分子集合体が金属になるということはどういうことであるのかと言うことに関して、筆者の目から見たそれらの一断面を述べた。過去半世紀、分子性伝導体の分野は大きな発展を遂げた。これまで、ほとんどの研究はバル

クな物性を念頭に進められてきたのであるが、「分子と金属」という観点は、将来発展することが期待されているサブミクロンサイズの分子集合体の物性研究においても重要であろう。半世紀余にわたって大きな発展を遂げてきた分子性伝導体の化学は、今ちょうど、峠の地点にまで到達したかのように思われる。これまで汗を流して坂を登ってきた私達には見ることができなかった明るい眺望が峠の向こうに広がっていることを信じて筆を擱くことにしよう⁶。

引用文献

本来は多くの文献を引用すべきであると思われたが、ここでは解説記事を主に引用させて頂いた。ただし、I₂ 結晶の高圧構造の研究に関する部分は適当な解説記事を見いだせなかったため、文献(5)を引用させて頂いた。

- (1) 比較的最近の分子性伝導体の研究分野の発展は *Chem. Rev.* 誌の特集号(*Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4887-5781)に各国の執筆者によってまとめられている。また、更に最近の *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, *75*, No.5 の分子性金属の特集号も参照されたい。
- (2) 宇治進也, 固体物理 **2001**, *36*, 359-365.
- (3) 小林昭子, 田中寿, 岡野芳則, 小林速男, 固体物理 **2004**, *39*, 551-559.
- (4) 天谷喜一, 三宅和正, 北岡良雄, 新しい超伝導を求めて; 大阪大学出版会: 大阪, 2001.
- (5) Takemura, K; Minomura, S.; Shimomura, O.; Fujii, Y. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *23*, 1881-1884.
- (6) ここで述べた研究は小林昭子を初めとする多くの研究者との共同研究である。特に最後の高压研究は、崔享波 (Cui HengBo), 岡野芳則及び小林昭子の各氏との未発表の共同研究によっている。これらの共同研究者に厚く感謝する。

(受理日 2007年5月8日)

小林速男 (こばやしはやお)

所属: 日本大学文理学部

専門分野: 分子物性科学, 連絡先: 〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-25-40

電子メール: hayao@chs.nihon-u.ac.jp