

有機化合物超電導材料—その展望—

Views of Superconducting Organic Materials

松 林 玄 悦*

Genetsu Matsubayashi

1.はじめに

電気抵抗がゼロの物質である超電導体は、長い間きわめて低い温度でしか得られなかった。超電導状態へ転移する温度 (T_c) は、ごく最近まで Nb_3Ge の示す 23.2K (1970年) が最高であった。実用化されている超電導材料は液体ヘリウムを冷却剤として用いられている。ヘリウムの代りに液体窒素 (77K) を使うことができる超電導材料が見出されるならば、学術的には言うにおよばず実用的見地からも画期的なことであろう。高温超電導体は大きな夢であった。

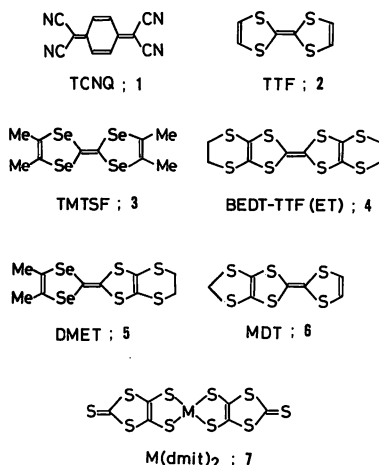
1986年末、セラミックスで T_c が従来のものより驚くほど高いものが見出され、その後数ヶ月間でまたたく間に液体窒素温度をはるかに上回る T_c ($\sim 90K$) を持つものまで出現して高温超電導体は世界的フィーバーとなった。1987年度ノーベル物理学賞は、このセラミックス超電導体出現の皮切りとなった論文を発表した西ドイツとアメリカの研究者へ与えられたのは周知のことである。現在、この方面で基礎研究はもとより実用化への研究が活発に行われ、すさまじい量の研究報告がなされている。このセラミックス超電導体において T_c は 130K 程度にまで上昇してきた。

ここでは、この無機超電導体ではなく有機化合物超電導体を眺めたい。この分野は、1980年に最初のものが見われて以来、¹⁾ 急速に発展してきた。本来絶縁体と見られる有機化合物が導電性を示し、さらに超電導体となるのは、特別な電子状態と分子配列を持つときであり、その構造と物性に多大の関心を集めてきた。有機超電導体の T_c はまだまだ低い、セラミックス超電導体のように T_c 上昇の可能性はある。これまで驚くばかりのスピードで発展してきたこの材料開発には、我国の研究者のめざましい貢献を見ることができ、これからも我国の先導的役割が予想される。これまで

の有機超電導体の歩みとともにその現状をさぐり、これからの展望を述べる。なお、この方面での最近の興味深い総説や解説があり、参照されたい。^{2,5)}

2. 有機超電導体から超電導体へ

現在ではきわめて多数(約600万種と言われる)の有機化合物が知られているが、そのほとんどのものは電気的には絶縁体であり、電導度 (σ) は $10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$ 以下のものがほとんどである。ごくわずかの有機化合物において導電性を示すものが知られるようになり、例えば *p*-クロラニル・ペリレン ($\sigma \sim 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$) や有機色素のドーピングを行ったもの ($\sigma \sim 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) は半導体となった。さらに、有機化合物でありながら金属の性質を有するもの、すなわち、温度の低下とともにその電導度が上昇するものが見出された。この最初の例はペリレン-臭素錯体(1954年)であり、⁶⁾ 室温での σ は $\sim 1 \text{ Scm}^{-1}$ で金属的挙動を示したのである。その後、1960年に開発された優れた電子アクセプターであるテトラシアノー-P-キノジメタン (TCNQ; 1) が有機超電導体研究の引き金となり、TCNQ-



化合物の図

*大阪大学工学部応用化学教室助教授
〒565 吹田市山田丘2-1

ラジカルアニオン塩の研究が大きく発展した。さらに、1970年には優れた電子ドナーであるテトラチアフルバレン (TTF; 2) が合成され、TTF⁺ラジカルカチオン錯体およびその関連ドナー錯体の化学が盛んとなった。これら両物質から生じるTTF・TCNQが室温できわめて高い電導度を有し ($\sigma = 400 \text{Scm}^{-1}$)、金属的挙動を示した。⁷⁾ また、この物質が60Kにおいて超電導体となる兆しを見せたとの報告が出て人々の注視するところとなったが、残念ながらこれは誤りであることが判明した。しかし、これは後の有機超電導体の出現へと連なってゆく活発な電導体研究の端著となったと言える。

TTF・TCNQにおいては、両平面分子がそれぞれ別々に互いにその π 電子軌道を重ね合わせるように等間隔で配列して1次元カラムを形成する。そして、各カラム方向での電導経路を有する電導体となる。室温から60K付近まで金属的であるが ($\sigma = 1.5 \times 10^4 \text{Scm}^{-1}$, 59K), それより低温では絶縁体へ転移してしまう。これは、それまでに1次元系で理論的に予想されていた1次元性金属の不安定性、すなわち、パイエルス—金属・絶縁体転移 (M・I転移) と言われるものであり、1次元性金属には避けられないものである。

3. TMTSF錯体

上記のパイエルス転移を何らかの方法で克服すれば、低温においても金属状態を保ちつつ超電導へ到る道が開けてくる。イオウ原子の代りにセレン原子を含むドナーを用いた錯体においては、セレン—セレン相互作用による2次元的電導経路が形成されやすいことが明らかとなり、1次元性カラムから逃れることができたのである。この道を開いたのは、テトラメチルテトラセレナフルバレン (TMTSF; 3) の2,5-ジメチル—TCNQ (DMTCNQ) 錯体であった。⁸⁾ この錯体は13kbarの圧力下で10Kでも $\sim 10^5 \text{Scm}^{-1}$ の電導度を示し、さらに低温でも電導度は向上しつづけた。結晶構造は、TTF・TCNQと似てTMTSFとDMTCNQのスタックが交互にシートを形成している。常圧では42Kで金属—半導体転移を起こすが、圧力をかけると、この転移は消失して高い電導度を示したのである。TMTSFカラム構造がこの転移にかかわっているものと考えられ、この点に注目して簡単なアニオンを含むTMTSF電荷移動錯体が合成された。この時用いられたアニオンはPF₆⁻, AsF₆⁻やClO₄⁻であり、[TMTSF]₂[PF₆]が最初の有機超電導体として報告された(1980年)。¹⁾

表1 [TMTSF]₂X錯体の加圧下でのT_c

X	T _c /K	(P _c /kbar)
PF ₆	0.9	(~6.5)
AsF ₆	1.1	(12)
SbF ₆	0.4	(11)
TaF ₆	1.4	(12)
ClO ₄	1.3	常圧
ReO ₄	1.3	(9.5)

この錯体は加圧下でT_c~0.9Kの超電導体となったが、[TMTSF]₂[ClO₄]は常圧でT_c=1.3Kを示した。⁹⁾ 現在では多くのTMTSF超電導錯体が合成されており、その性状を表1に示す。

TMTSF超電導体の合成には、電解によって結晶を析出させる方法が用いられる。TMTSFを、例えば [NBu₄]⁺[PF₆]⁻を電解質として含む有機溶媒に溶かし、定電流 (~1 μA) で長時間かけて電解すると、電極 (白金線など) 表面に電導体が結晶として析出する。以下に述べる超電導体においても、この方法で合成される場合が多い。

TMTSF錯体の構造的特徴と電導度を検討することにより、新しい電導体開発へのよい指針が得られる。結晶構造の一例を図-1に示す。ほぼ平面のTMTSF分子がスタックして擬1次元鎖を形成し、この方向に最も高い導電性を示す。[TMTSF]₂X錯体は、すべて三斜晶系に属し、結晶の単位格子体積の大きさとTMTSFスタック間でのセレン—セレン相互作用には相関があることが示された。体積の小さなClO₄⁻錯体は常圧超電導体となり、スタック間でのセレン—セレン距離も短かく強い相互作用を示す。一方、体積の大きなSbCl₆⁻, AsF₆⁻, TaF₆⁻, PF₆⁻あるいはReO₄⁻錯体では、セ

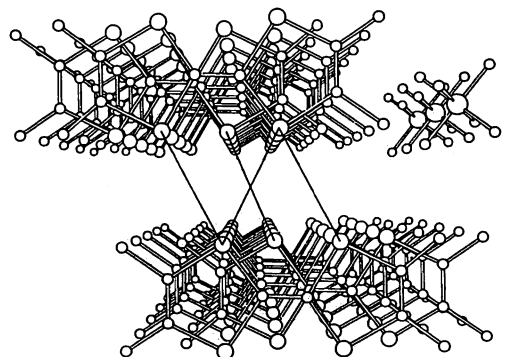


図-1 [TMTSF]₂[BrO₄]における分子配列・カラム内とともにカラム間でのSe-Se相互作用 (3.9~4.0Å) がある。²⁾

レンーセレン距離は長くなり、加圧することによってはじめてその距離は短くなって2次元性が増大し超電導体になる。 BF_4^- や NO_3^- 錯体では、体積はさらに小さく、低温においても金属状態を保っている。

4. BEDT-TTF (ET) 錯体

TMTSF錯体で見られるように、1次元鎖による分子間相互作用を2次元あるいは3次元性のもに替えることよりパイエルス $M \cdot I$ 転移を避けることができる。イオウ化合物においても、この考えに基づいて多くの電導体が得られ、超電導体が出現した。

TTF骨格の外側にさらに多くのイオウ原子を有するビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン [BEDT-TTF (ET); 4] は、初めそれほど注目されない電子ドナーであったが、 $[\text{ET}]_2[\text{ClO}_4] (\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}_6)_{0.5}$ が合成され、この錯体が室温で $\sigma \sim 25 \text{Scm}^{-1}$ であるが1.4Kまで金属状態を保ちつづけることが明らかとなり、にわかに脚光を浴びるようになった(1982年)¹⁰⁾以後、多くのET錯体が合成された。それらの錯体では、ET分子がカラムを形成するとともに、外側のイオウ原子によりカラム間での相互作用が生じ、2次元電導経路が形成される。それにより $M \cdot I$ 転移が抑えられて低温まで金属状態が保たれる。これらの中から最初に現われた超電導体は $[\text{ET}]_2[\text{ReO}_4]$ であった¹¹⁾室温での電導度は、ある結晶軸に沿って $\sim 200 \text{Scm}^{-1}$ であり、他軸方向ではその1/20程度に下がる。1次元的金属性を示し、81Kで半導体への転移を起こす。しかし、4kbar以上に加圧すると $T_c \sim 2 \text{K}$ の超電導体になる。TMTSF錯体と同様に、加圧によってカラム内およびカラム間でのイオウ-イオウ相互作用が増大して構造的次元性が増すわけである。種々のアニオンを用いたET錯体が合成され、その電気的性質を表2に示す。

八面体構造の PF_6^- 、 AsF_6^- あるいは SbF_6^- を含む錯体では半導体かあるいは $M \cdot I$ 転移温度の高い金属状態を示し、圧力をかけても超電導状態にはならな

表2 ET錯体の室温での電導度 (σ_{RT}) と T_c

錯体	$\sigma_{RT}/\text{Scm}^{-1}$	T_c/K
$[\text{ET}]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	500	2 (16kbar)
$[\text{ET}]_2[\text{ReO}_4]$	200	2 (4kbar)
α - $[\text{ET}]_2\text{I}_3$	250	3.3
β - $[\text{ET}]_2\text{I}_3$		8.1
γ - $[\text{ET}]_2(\text{I}_3)_{2.5}$	20	2.5
θ - $[\text{ET}]_2\text{I}_3$	30	3.6
κ - $[\text{ET}]_2\text{I}_3$	30	3.6
β - $[\text{ET}]_2[\text{IBr}_2]$	20	2.7
β - $[\text{ET}]_2[\text{AuI}_2]$		3.4~3.8
$[\text{ET}]_2[\text{Cu}(\text{NCS})_2]$	14	10.4
$[\text{ET}]_4[\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8]$	30	5.3 (29kbar)

文献5) 圧力表示のない場合は常圧を示す。

い。これらの錯体の結晶構造をみると、1次元性のイオウ-イオウ相互作用がある。同じこれらのアニオンを含む [TMTSF] $_x$ 錯体が加圧下で $T_c \sim 1 \text{K}$ の超電導体になるのとは対照的である。

直線状の I_3^- イオンを有するET錯体において超電導体がいくつも見出された。 $[\text{ET}]_2\text{I}_3$ には、一般的に α と β 型構造のものがあり、 α 型は135Kで $M \cdot I$ 転移を起こし、加圧下でも超電導体にはならないが、 β 型は室温以下で金属的であり、1.6Kで常圧で超電導体になる。しかも、 $\sim 0.6 \text{kbar}$ に加圧すると T_c は $\sim 8 \text{K}$ まで上がるので注目された。¹²⁾この錯体は、圧力をとり去っても $T_c \sim 7 \text{K}$ の超電導体であり、この β 型錯体には2種類の超電導相があることがわかった。 β - $[\text{ET}]_2\text{I}_3$ の構造を図-2に示す。室温ではETカラム間にイオウ-イオウ相互作用を有して2次元層として存在し、このET層は I_3^- イオンのシートによって隔てられている。また、別の結晶構造をとる γ - $[\text{ET}]_2[\text{I}_3]_{2.5}$ は室温で $\sigma \sim 20 \text{Scm}^{-1}$ であり、 $T_c = 2.5 \text{K}$ の超電導体となる。¹³⁾一方、 ε - $[\text{ET}]_2[\text{I}_3][\text{I}_3]_{0.5}$ も同じ T_c を持つ超電導体となるが、 δ - $[\text{ET}]_2\text{I}_3$ は超電導体にならないなど、 I_3^- 錯体は複雑である。

$[\text{IBr}_2]$ は直線状アニオンであり、このET錯体もまた

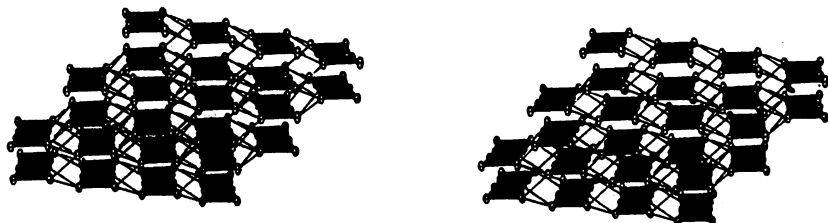


図-2 β - $[\text{ET}]_2\text{I}_3$ におけるET分子のイオウ原子を介する2次元的相互作用(ステレオ図)²⁾

β -構造をとり常圧超電導体となる。また、 β -[ET]₂[AuI₂]も同様に常圧超電導体となり、そのT_c~5Kである。IBr₂⁻およびAuI₂⁻イオンは対称心を持つ直線状アニオンであるが、非対称のI₂Br⁻を含むET錯体においては、室温から1Kまで金属的であっても~4kbarの圧力下でも超電導を示さない。また、AuI₂⁻やIBr₂⁻より短いICl₂やAuBr₂⁻を含むET錯体では β 型とは異なる構造の錯体であり、もはや超電導体にはならないのである。

これまでに述べた[TMTSF]₂Xおよび β -[ET]₂Xの電導体の研究から、2:1(ラジカルカチオン:アニオン)電荷移動錯体において金属状態を達成するためには次の条件が必要であると言える。(1)電子ドナー分子は安定なフリーラジカルになってバンドを形成しなければならない。(2)イオウあるいはセレン原子を有する平面もしくはそれに近い構造のドナー分子がイオウイオウまたはセレン-セレン相互作用により2次元または3次元性電導経路を形成する。これによってM-I転移をしのぐことができる。(3)ラジカルカチオンの電荷を相殺して金属性あるいは超電導性を増すために

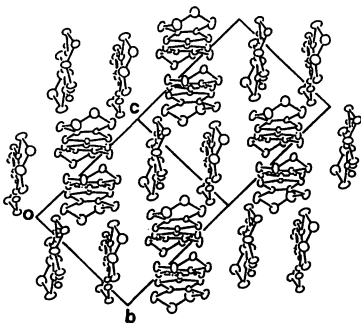


図-3 κ -[ET]₂[I₃]におけるET分子の配列¹⁴⁾

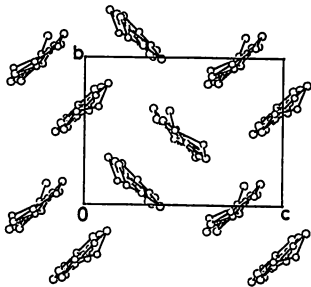


図-4 [ET]₂[Cu(NCS)₂]におけるET分子の配列¹⁵⁾

は適当な形状の1価アニオンが必要である。(4)対称心のないアニオンは避ける。それは結晶中にdisorderをもたらし、ドナー分子のスタックに電子の局在化を招いて半導体あるいは絶縁体を生じるからである。(5)化合物を厳密に精製し、長時間電解して結晶を析出させることによって欠陥のない合成金属が得られる。

さらに新しい構造を持つET錯体超電導体が現われた。 θ -および κ -[ET]₂[I₃]である。¹⁴⁾これらのT_cは常圧で3.6Kであり比較的高い。 κ -[ET]₂⁻[I₃]の結晶構造を図-3に示す。 θ -および κ -錯体ともにET分子は全くカラム構造を形成せず、分子はその面を交互に傾けて六方最密充填のように配列する新しい型のパッキングである。また、最近見出された[ET]₂[Cu(NCS)₂]は高いT_c(=10.4K)を持つ常圧超電導体として注目された。¹⁵⁾図-4にその結晶構造を示す。ET分子のパッキングは κ -[ET]₂[I₃]とよく似ていてET分子は2次元層状に配列している。アニオンは直線状ではなく、銅イオンがNCS⁻配位子の窒素およびイオウ原子と結合して層状になり、この層間にET分子層がある。このように、ET錯体にはきわめて多種類の構造の超電導体が明らかにされた。合成条件あるいはアニオンの選択によってまだ新規な超電導体が出現することであろう。

5. DMET錯体

TMTSFとETのそれぞれ半分の部分を共に有する分子、ジメチル(エチレンジチオ)ジセレナジチアフルバレン(DMET; 5)が合成され、そのラジカルカチオン錯体から超電導体が見出された。従来知られているTMTSFおよびETとちがって、これは非対称ドナーによる初めての超電導体として注目される。最初、[DMET]₂[Au(CN)₂]が合成された。¹⁶⁾これは5KbarでT_c=0.8Kであった。図-5にその結晶構造を示す。セレン-セレンおよびセレン-イオウによってDMET分子スタック内とスタック間で相互作用し、全体としてTMTSF錯体やET錯体で見られる2次元ネットワークを形成している。さらにいくつかのDMET錯体超電導体が見出された。表3にはDMET錯体の電導度およびT_cを示す。¹⁷⁾[DMET]₂[AuBr₂]ではT_c=1.9Kであり、¹⁷⁾これはDMET錯体においては最高である。この錯体では、DMET分子がカラムを形成することなく2次元シート状に配列している。これは κ -[ET]₂[I₃]や[ET]₂[Cu(NCS)₂]のET分子の配列にきわめてよく似たドナー分子配列である。

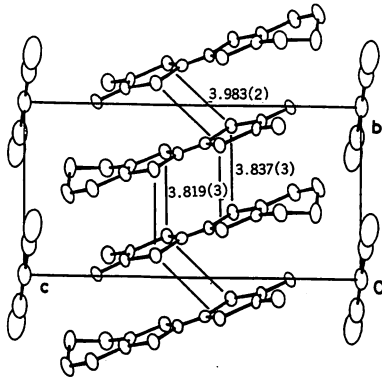


図-5 [DMET]₂[Au(CN)₂] の結晶構造
Se-Se 相互作用を示す¹⁹⁾

最近、非対称のチアフルパレン骨格を有するドナーであるMDT (6) を用いて新しい超電導体が合成された。[MDT]₂[AuI₂] である。¹⁹⁾これは常圧で $T_c = 3.5$ K であり、非対称型ドナー錯体の超電導体としては T_c は最高である。その結晶内でのドナー分子のパッキングは、前述の [ET]₂[Cu(NCS)₂] ときわめてよく似ている。

表3 [DMET]₂X 錯体の室温電導度と T_c

X	$\sigma_{RT}/\text{Scm}^{-1}$	T_c/K
Au(CN) ₂	2500	0.80 (5kbar)
AuCl ₂	230	0.83
AuI ₂	300	0.55 (5kbar)
I ₃	160	0.47
IBr ₂	210	0.58
AuBr ₂	13	1.9

文献4) 圧力表示のない場合は常圧を示す。

6. [M(dmit)₂] 錯体

もうひとつの超電導体は、これまでに述べた有機ラジカルカチオン錯体とはちがって、有機イオウ配位子を有する金属錯体アニオン塩である。イオウ原子を多く含んだ4,5-ジメルカプト-1,3-ジチオール-2-チオン配位子 ($\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$; dmit) を有する平面性の [M(dmit)₂] (M=Ni, Pd, Pt) アニオン錯体 (7) が合成された。すでに多くのカチオンを用いてこの種の錯体が得られている。例えば [NEt₄]_{0.85}[Ni(dmit)₂] や [NBu₄]_{0.85}[Ni(dmit)₂] においては2次元イオウ-イオウ相互作用による電導経路を形成し、半導体である。一方、[TTF]_{0.85}[Ni(dmit)₂] は室温で $\sigma = 300 \text{ Scm}^{-1}$ であり、4Kで 10^5 Scm^{-1} の金属となる。そ

して、加圧 (7 kbar) 下では $T_c = 1.6$ K の超電導体になる。¹⁹⁾この錯体の特徴は、図-6 に示されている結晶構造からわかるように、ドナーであるTTFとアクセプターである [Ni(dmit)₂] がともにかかわって電導経路を形成していることである。初め、この錯体は3次元電導の可能性を持つと言われたが、その後の研究では1次元性の電子間相互作用であると考えられている。

また、[NMe₄]_{0.85}[Ni(dmit)₂] が興味深い。この錯体ではアニオンの1次元カラムがさらに弱く2次元的に相互作用している構造であり、常圧では100Kより低温で急激な抵抗増加を示す。しかし、加圧下ではこの抵抗増加が抑えられて超電導体になる。しかも T_c は圧力に依存し、3.2kbarでは $T_c = 3.0$ K, 7 kbarでは $T_c = 5.0$ K である。²⁰⁾[TTF]_{0.85}[Pd(dmit)₂] も19kbarで $T_c = 6$ K の超電導体になることが報告され注目されている。²¹⁾

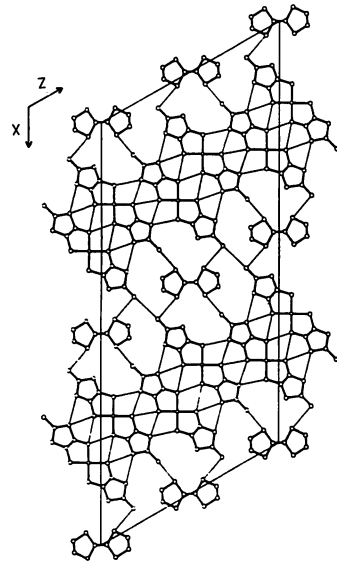


図-6 [TTF]_{0.85}[Ni(dmit)₂] における
S-S 相互作用¹⁹⁾

7. おわりに

これまでに見出された有機超電導体には5つのファミリーがある。すなわち、TMTSF, BEDT-TTF (ET), DMET および MDT のラジカルカチオン錯体と [M(dmit)₂]ⁿ⁻ ($n < 1$) アニオン錯体である。これらの錯体においては、いずれもイオウあるいはセレン原子を介しての2次元電導経路が形成され、1次元性

カラムに特有の低温でのM・I転移をしいで超電導体に至る。きわめて多様な分子パッキングの形態が明らかにされつつあるが、特に最近出現したいくつかの超電導体をみると、ドナー分子の相互作用の強さよりむしろ相互作用の多次元性が重要と考えられる。

現在、分子設計はイオウを多く含む有機ドナーおよびその非対称化合物において活発になされ、さらに、セレンやテルル誘導体にも及んでゆくことであろう。後者の化合物では、イオウにくらべてセレンやテルルの軌道のひろがりが大きく、多次元的分子間相互作用が一層有効であり、電導体としてきわめて有望であると思われるが、合成上困難な点もあり現在ではまだごく少数の化合物しか研究されていない。

ここ10年足らずのうちに約30種の有機超電導体が知られるようになり、 $[ET]_2[Cu(NCS)_2]$ において初めてその T_c は実用化されている材料Nb-Ti合金 ($T_c=9.7K$)を超えた。上述したように、超電導体分子設計の基準が次第に明確になりつつあり、これまでの有機ドナーによっても金属錯体まで組み込んだ多彩な分子設計から新規な超電導体が次々と登場することであろう。そのうち全く別の系統の驚くような構造の高温超電導体が見出されることも大いにありうることであり、たのしみな分野である。

参 考 文 献

- 1) Jerome, D., et al., J.Phys. Lett., Paris, **41**(1980),L95.
- 2) Williams, J.M., et al., Prog. Inorg. Chem.,**35**(1987), 51.
- 3) 小林速男, 加藤礼三, 小林昭子; 化学, (1987) 1959.
- 4) 菊池耕一, 齋藤一弥, 池本勲; 固体物理, **23** (1988), 49.
- 5) 斉藤軍治, 浦山初果; 固体物理, **23** (1988), 198.
- 6) Akamatsu, H., et al., Nature (London), **173**(1954), 168.
- 7) Coleman, L.B., et al., Solid State Commun., **12**(1973), 1125.
- 8) Andrieux, A., et al., J.Phys.(Les Ulis, Fr.), **40**(1979), 1199.
- 9) Bechgaard, K., et al., Phys.Rev.Lett., **46** (1981), 852.
- 10) Saito, G., et al., Solid State Commun., **42** (1982), 557.
- 11) Parkin, S.S.P., et al., Phys.Rev.Lett., **50** (1983), 270.
- 12) Murata, K., et al., J.Phys.Soc.Jpn., **54** (1985), 1236.
- 13) Shibaeva, R.P., et al., Mol.Cryst.Liq. Cryst., **119** (1985), 361.
- 14) Kajita, K., et al., Solid State Commun., **64** (1988), 1279.
- 15) Urayama, H., et al., Chem.Lett., (1987), 55.
- 16) Kikuchi, K., et al., Chem.Lett., (1987), 931; Acta Crystallogr., **C44** (1988), 466.
- 17) Kikuchi, K., et al., Solid State Commun., **66** (1988), 405.
- 18) Papavassiliou, G.C., et al.,Synth.Met.,**27** (1988), B379.
- 19) Bousseau, M., et al., J.Am.Chem.Soc., **108** (1986), 1908.
- 20) Kobayashi, A., et al., Chem.Lett.,(1987), 1819.
- 21) Brossard, L., et al., Synth.Met., **27**(1988), B157.

