

解 説

分子性伝導体- α -, β -, θ -, κ -ET₂I₃, 単一分子性
金属および BETS 超伝導体

小林 速男, 小林 昭子
日本大学文理学部化学科

(受取日: 2013 年 8 月 12 日, 受理日: 2013 年 9 月 5 日)

**Molecular Conductors — α -, β -, θ - and κ -ET₂I₃,
Single-Component Molecular Metal and BETS Superconductors**

Hayao Kobayashi and Akiko Kobayashi
Department of Chemistry, College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received Aug. 12, 2013; Accepted Sep. 5, 2013)

Since the discoveries of Peierls transitions of one-dimensional molecular metals around the early 1970s, and especially the discovery of the first organic superconductor in 1980, a great deal of progress has been made in the field of physics and chemistry of molecular conductors. In this review, our studies and the related works on the development and electromagnetism properties of several molecular conductors such as α -, β -, θ - and κ -ET₂I₃, single-component molecular metal, [Ni(tmdt)₂] and two types of magnetic organic superconductors based on BETS molecules and magnetic FeCl₄⁻ and FeBr₄⁻ anions, were briefly described. The thermal properties of magnetic organic superconductors, especially somewhat mysterious properties of the field-induced organic superconductor, λ -BETS₂FeCl₄ clarified by Nishio's group were also described.

Keywords: molecular metal, organic superconductor, ET, BETS, single-component molecular metal, molecular design



小林 速男
Hayao Kobayashi
E-mail: hayao@chs.nihon-u.ac.jp



小林 昭子
Akiko Kobayashi
E-mail: akoba@chs.nihon-u.ac.jp

1. はじめに

本誌に執筆を打診されたとき、熱測定の経験のない筆者が本誌に投稿するのは不適當ではないかと思っただけであるが、内容にはあまりこだわらないという言葉に甘え、筆者らがこれまで調べてきた分子物質について紹介させていただこうと筆をとらせていただいた。当初は長い間研究してきた分子性伝導体に加えて、比較的最近になって開始した有機架橋配位と遷移金属原子の形成する結晶中に取り込まれた分子やイオンの運動の自由度を利用した(反)強誘電体やリラクサー誘電体の開発の試みや相転移についても触れようと考えて引き受けさせていただいたのであるが、内容の不統一が気になり、後者については省かせていただいたので、本誌の読者の研究分野からより遠い内容になったのではないかと恐れている。筆者の一人(HK)が分子性伝導体の研究を始めたのは1960年代の後半の事で、当時は大学院の博士後期課程の学生であったが、それ以来四十数年余の長い間、分子性伝導体の構造、物質設計、合成、物性評価に関する研究を行ってきた。筆者らにとって恐らく有機伝導体について投稿する最後の機会であろうと思ひ、これまで筆者らのかかわってきた分子性伝導体の研究の流れの一端について他分野の研究者に紹介する機会とさせていただいた。

2. ET₂I₃伝導体

一次元金属系特有の格子不安定性を伴う絶縁化転移(パイエルズ転移)の観測により分子物質中にも(一次元)金属電子が存在し得ることが証明され、従来の3次元無機金属とは異なる分子性金属の研究の舞台の幕が開けられたのは1970年代の前半の事である。分子性伝導体が他の分野の研究者からも広く注目される大きなきっかけとなったのは、1980年のフランスのジェロームらによる初めての有機超伝導体、TMTSF₂PF₆(TMTSF=tetraselenafulvalene)の発見であった(分子についてはFig.1を参照)。また、筆者らが、

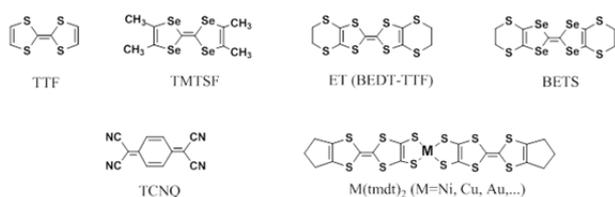


Fig.1 Molecules and abbreviations.

当時筆者の一人(HK)が所属していた東邦大学の佐々木、梶田らのグループとの共同で国産初の有機超伝導体、 θ -および κ -ET₂I₃(ET(BEDT-TTFとも略称される)=bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene; θ , κ は結晶の多形を表す)を報告したのは1986-1987年の事で、それは丁度、銅酸化物高温超伝導が発見され高温超伝導の一大ブームが起こった時にあたっている。当時の状況などからこれらの報告が巨大な超伝導ブームの陰に隠れがちとなったのは至極当然のなりゆきではあったが、筆者自身は有機 π 分子と無機アニオン(I₃⁻)の2:1化合物であるET₂I₃は有機伝導体の分子設計や物性研究の発展にとって、非常に重要な役割を果たした物質であったと考えている。¹⁾ α , β , θ , κ など沢山の多形を持つET₂I₃結晶のうち β -ET₂I₃は1980年代の中葉以後集中的に研究された初期の有機超伝導体の一つであり、高圧下で有機物の超伝導温度の飛躍的な上昇を報じた当時の

電総研(現、産総研)のグループによる β -ET₂I₃の実験結果は有機伝導体の研究を活性化することに大きく貢献した。因みにこのET₂I₃に対して用いられている α , β , θ , κ などの分子配列様式を示す記号はその後、他の有機分子の作る分子性伝導体に対しても、共通して広く使われるようになった。実は、ごく一部のみにしか知られていないと思われるが、これらの α , β , θ , κ などの記号は、次々に現れたET₂I₃の新たな構造タイプを区別するために、当時ET伝導体の構造研究を行っていた筆者がドイツのグループによって報告されていた最初のET₂I₃化合物に遡って使い始めた記号である。

一方、筆者が佐々木、梶田グループと共に報告した κ -ET₂I₃はそれ以後数多く報告され、もっとも代表的な有機超伝導体となった「 κ 型有機超伝導体」の第一号である。当時、筆者は「異方性の大きな平面 π 分子を構成要素として、理想的な二次元金属状態を如何にすれば作ることが出来るか」という分子設計の問題に取り組んでいたのであるが、 κ -ET₂I₃の結晶構造と単純な拡張ヒュッケル近似分子軌道に基づく強結合近似バンド描像はこの問題に明快な回答を与えてくれた。当時は分子性結晶が伝導性を持つためには平面 π 分子が面を突き合わせて積み重なるような配列をとることが必要であり、分子性伝導体は一次元伝導体であるという考えが支配的であった。そのために、ET分子の最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)が分子の外側に位置するS原子上で同位相で大きな振幅を持ち、同時にS原子が分子間で二次元的なS-S接触をもつので、HOMOのトランスファー積分の異方性は二次元的となり、それ以前の有機分子性金属(TTF(TCNQ)とは異なり、ET伝導体のバンド構造においては強い二次元性を無視することは出来ない、という筆者の考えは最初はあまり賛同が得られなかった(Fig.2を参照。ET分子はBETS分子(=bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene(Fig.1参照))とほぼ同じHOMOをもっている。なお、波動関数は分子面に対して逆位相の対称性(π 性)を持ち、Fig.2の濃い灰色と薄い灰色の部分それぞれ逆位相の関係にある)。しかし κ -ET₂I₃に見られた従来とは全く異なる分子配列を持つ二次元有機伝導層の構造と超伝導性は、有機分子性金属の概念を急速に変革し、二次元 π 金属バンド描像の確立や有機 π 電子の物性の舞台の拡充に大きく貢献したのではないかとと思われる(κ 型の分子配列については後述の反強磁性有機超伝導体、 κ -BETS₂FeCl₄の構造を参照していただきたい)。

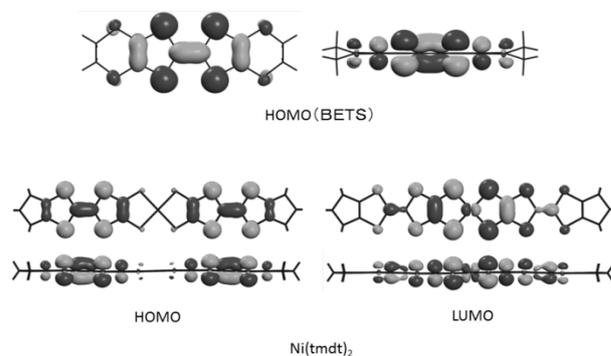


Fig.2 Frontier molecular orbitals.

また、 θ -ET₂I₃では、梶田によって角度依存磁気抵抗振動の発見がなされ、産総研の山地らにより理論的な説明がなされたことによって有機分子性金属のフェルミオロジーの確立に大きく貢献した。²⁾ さらに梶田は、以前より分子性伝導体の電気伝導度がしばしば非常に弱い温度依存性を示す理由に注目していたようであったが、ドイツのグループ

によって報告された最初の ET₂I₃ 化合物である α -ET₂I₃ を採り上げ、共同研究者の田嶋らとともに高圧下の電気抵抗やホール効果を調べ、「異常性」の由来を解析した。その結果、グラフェンの研究などで著名となった「質量ゼロのディラック粒子」がバルクな有機伝導体の結晶中にも存在していることを明らかにした小林、鈴木らの名古屋大学のグループによる理論研究やグラフェンについての著名な報告に先行して、その存在を実証するきっかけとなった実験を継続的に行っていたことは、我が国における分子性伝導体研究の独創性を示す顕著な例として特筆に値するのではないかとと思われる。³⁾ 最初の ET₂I₃ 伝導体である α -ET₂I₃ がドイツのグループにより報告されたのは 1984 年の事で、それはいまだ有機分子性金属のバンド描像も定まっていない有機分子性伝導体研究の揺籃期であった。1984 年に、筆者も分子設計的な興味から、共同研究者の森（現、東工大）とともに、低温で絶縁化する α -ET₂I₃ の一気圧下の結晶構造について、簡単な拡張ヒュッケル近似に基づく強束縛近似バンド計算を試みたが、その後、福山（現、東理大）らの理論研究によって二次元有機伝導体一般に共通した重要問題として広く認識されるようになった二次元伝導体の電荷局在の問題がこの結晶において既に顔を出している可能性が考えられ、単純な分子設計レベルのバンド計算では得心のいく結果は得られなかった。二次元性を無視できない新しいタイプの有機分子性伝導体という事以上には、何の変哲もないように思われたこの結晶の（高圧下の）金属状態のバンドエネルギーの分散曲線が交点を持ちフェルミエネルギーがその交点に一致していたという様なことは、有機伝導体のバンド描像も確立していなかった当時においては、恐らく誰も想像できなかったのではなかったかと思われる。筆者らの取り組んできた物質開発とは異なるが、混沌とした物性実験の結果が見事に解決していく様子を θ -ET₂I₃ や α -ET₂I₃ の研究で見ることが出来た事は、同一分野の化学者として幸せな経験であった。

このように ET₂I₃ 伝導体は分子性伝導体の物性研究の揺籃期から最近の東邦大、名古屋大学グループによる「バルク結晶中のディラック粒子」の発見にいたるまで有機伝導体の研究の歴史の様々な局面に重要な足跡を残してきたように思われる。分子物質の物性研究における、化学者の「物質開発」と物理学者の「物性研究」の共同作業の重要性を示す一例と考え、紹介させていただいた。

3. 単一分子性金属

さて、一般に、分子は弱い凝集力で集積して結晶を作ると考えられ、分子間相互作用は通常、分子内相互作用に比べ圧倒的に小さいとされている。換言すれば、異なる分子軌道間のエネルギー差に比べ、分子軌道の分子間トランスファーエネルギーははるかに小さい。従って、上述した ET₂I₃ の例に見られるように有機 π ドナー分子が電気伝導を担う系では、有機分子の HOMO のみが伝導バンドを形成するという近似が良く成立する（ただし、以下に述べる単一分子性金属の場合にはこの考えは当てはまらない）。これまで研究されてきた有機伝導体の多くは ET₂I₃ の場合のように S や Se 原子を含む平面有機 π ドナー分子(D)と無機アニオン(X)の 2 : 1 化合物である。ET（あるいは後述する BETS 分子）の様な π ドナー分子の作る伝導体では ET (BETS) 分子は二次元層状構造を形成し、前述したように分子の外側に位置する S(Se)原子の分子間接触を通して、分子の HOMO を構成している S(Se)原子の $p\pi$ 原子軌道が分子間で重なり合い、二次元 π バンド(HOMO バンド)を形成する。一方 X は電気伝導には寄与しないが、この HOMO バ

ンドから一分子あたり 0.5 個の電子を引き抜くことによって有機伝導層内に伝導電子（ホール）を発生させ、系を金属化する。このように、分子性金属を作るには伝導バンドを形成する分子と伝導バンドにキャリアを発生させる分子（イオン）の二種類（以上）の分子（イオン）を組み合わせる事が必要であり、分子間の電荷のやり取りが考えられない一種類の分子だけでできた分子性結晶は、絶縁体であると最近まで信じられてきた。しかし、2001 年に筆者らは、これまでの分子の概念とは異なり、一種類の分子が自己集積して結晶化すると自然に金属電子が発生して金属結晶となる分子を開発した。これまで信じられてきた分子の概念の変更を必要とするような結果であるが（たとえば理化学辞典の「分子」の項の記述を参照していただきたい）、単一種の分子だけでできた金属結晶（単一分子性金属）の存在は未だ広く知られていないのではないかとと思われるので、本稿で述べようとしている D₂X タイプの伝導体からは外れるが、一言触れておきたい。

通常の分子では HOMO には 2 つの電子がつまっております、一方、最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) は空である。また、上述のように HOMO と LUMO のエネルギー差(HOMO-LUMO ギャップ)は HOMO や LUMO の分子間トランスファーエネルギーよりずっと大きいので HOMO バンドには電子が充満し、一方 LUMO バンドは空であり、両者の間には大きなエネルギーギャップが存在する。それ故系はこのままでは絶縁体であり、前述のように X を導入して HOMO バンドから電子を部分的に引き抜かないと金属とはならない。しかし、もしも HOMO-LUMO ギャップが分子間の HOMO-HOMO, LUMO-LUMO 相互作用と同程度まで小さいという様な分子でありながら、結晶化が可能であるような、通常は存在しないような分子が設計でき、その分子の結晶を得ることが出来たとしよう。この時、HOMO バンドと LUMO バンドはエネルギー的に重なり、自然に伝導キャリアが発生することは当然予想されるであろう。⁴⁾ 筆者らは ET と同じような骨格を持ち S で中心の遷移金属原子に配位するジチオオレン配位子、tmdt (trimethylenetetrafulvalenedithiolate) を考え、tmdt が配位した遷移金属錯体分子、Ni(tmdt)₂ 分子の結晶を作る事が出来ればこのような要求を満足させることが出来ると考え、田中（現、産総研）らと共に合成を試

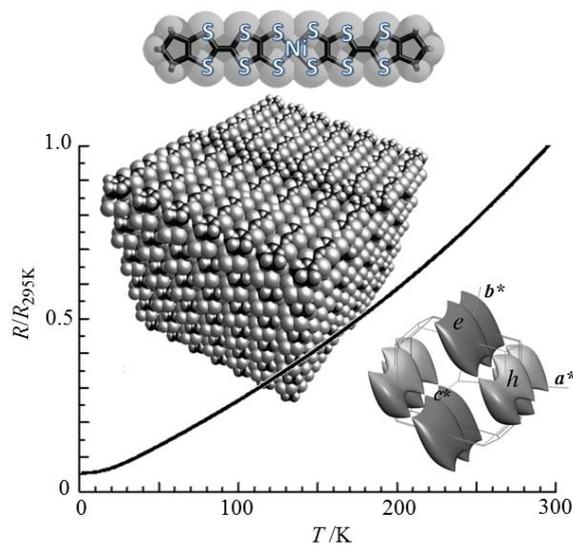


Fig.3 Packing mode of Ni(tmdt)₂ molecules, Fermi surfaces and resistivity of the first single-component molecular metal, [Ni(tmdt)₂].

み、結晶を得ることに成功した。結晶構造の決定、物性評価、ドハース-ファンアルフェン振動の観測などをおこない、得られた結晶が、単一種の分子だけで出来た「分子性結晶」でありながら同時に「3次元フェルミ面を持つ金属結晶」である事を証明した。Fig.3には分子が隙間なく稠密に配列し結晶を形成している様子と最近の再測定により得られた電気伝導度の温度変化およびバンド計算やドハース-ファンアルフェン実験によって決定されたフェルミ面の図を示した。このようにして、一種類の分子だけからできた金属の結晶を得ることに成功し、分子と金属と言う、互いに相いれないと長い間信じられてきた二つの概念を融合する事ができた事は幸いであった。しかし単一種の分子だけで出来た超伝導体を実現するには至らなかった。

4. 分子性磁性超伝導体

さて話を通常のD₂Xタイプの伝導体に戻すことにしよう。ジェロームらにより有機超伝導体が報告されてから10年ほどの間、本分野の化学者の主な興味は新たな分子性超伝導体を開発することであった。従って最初の10年間は、超伝導状態を破壊する可能性があるとして予想された磁性アニオンをXとして使用することは意図的に避けてきたのである。しかし、その後筆者らは、DとしてBETS分子を用い、Xとして典型的な磁性アニオンであるFeZ₄(Z=Cl, Br)を用いることによって、Xに有機層にπ金属電子を発生させる役目と同時に有機伝導層に挟まれて位置するアニオンサイトに局在磁気モーメントを導入するという二役をこなせることを試みた。π金属電子と磁気モーメントの相互作用によって新たな磁気伝導性を示す伝導体が発見される事を期待したのである。この試みは非常にうまく進展し、2000年前後に初めての反強磁性有機超伝導体、κ-BETS₂FeBr₄を報告し、また、共同研究者によって初めての分子性の磁場誘起超伝導体、λ-BETS₂FeCl₄が発見された。Fig.4, Fig.5には、λ型と名付けた分子配列を持つλ-BETS₂FeCl₄の構造と電気抵抗と磁化率の温度依存性を示した。非磁性アニオンを含むλ-BETS₂GaCl₄は低温で超伝導転移を示すが、磁性アニオンを導入したλ-BETS₂FeCl₄は低温で絶縁体に転移し、磁性イオンの存在の有無が基底状態を決定していることを

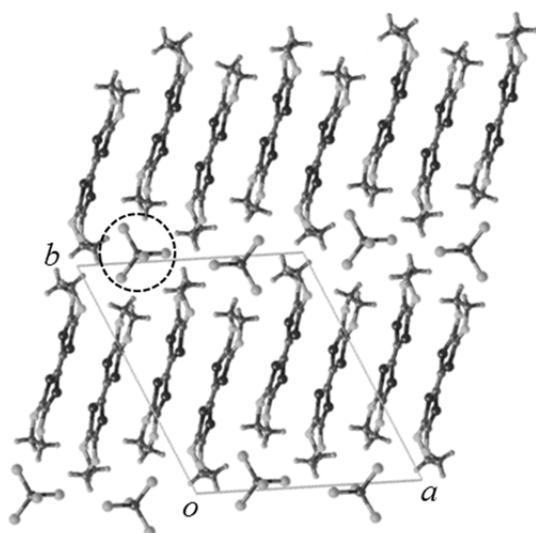


Fig.4 Crystal structure of λ-BETS₂FeCl₄. The dotted circle indicates the site of the anion embedded in the organic conduction layers.

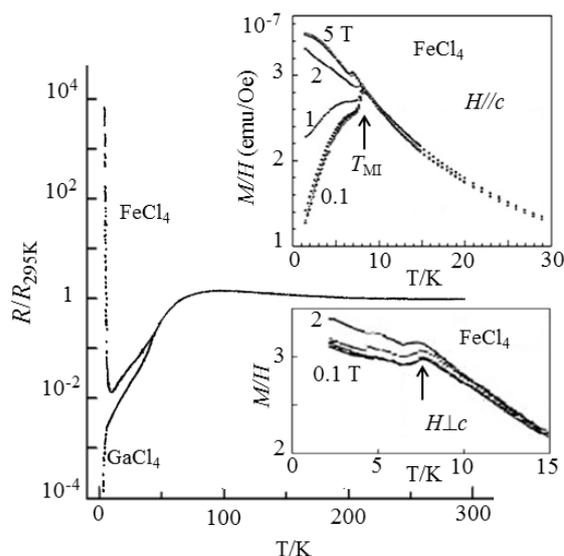


Fig.5 Resistivities of λ-BETS₂MCl₄ (M=Fe, Ga) and the susceptibilities of λ-BETS₂FeCl₄.

示している (Fig.5)。また、徳本 (産総研) によって測定されたλ-BETS₂FeCl₄の磁化率の異方性とその磁場依存性より絶縁体転移と同時に反強磁性転移が起こっていることが判る。すなわち、磁性イオンを持つλ-BETS₂FeCl₄は低温で反強磁性絶縁相に、一方、非磁性のλ-BETS₂GaCl₄は超伝導相に転移する。λ-BETS₂FeCl₄では他の多くのD₂X伝導体の結晶構造とは異なり、FeCl₄⁻アニオンが層状に配列するというより、一つ一つのアニオンが有機伝導層に深く入り込んだ構造をし、π電子系にかなり接近しているため、比較的強いπ-d相互作用が予想され、このπ-d相互作用が絶縁化転移を引き起こしていることが想像される。結晶中でBETS分子は互いにほぼ分子面を平行にしてa軸方向に積層しているが、Fig.2に示したようにBETSのHOMOは分子の外側に位置しているすべてのカルコゲン原子上で大きな振幅を持ち、かつ同位相であるので、分子間のカルコゲン原子間の接触を通して分子の横方向(c軸方向)にも比較的大きな分子間トランスファー積分を持ち、二次元バンドを形成する。また同時にカルコゲン原子のpπ軌道はカルコゲン原子とCl原子の接触を介して、FeCl₄⁻のFeの3d軌道とClの3s, 3p軌道の混成によってCl原子上に浸みだした3d軌道と接触し、反強磁性π-d相互作用を行うものと予想される。

前述のように2001年に物質材料研究機構の宇治は磁場が伝導面に平行な時、λ-BETS₂FeCl₄が高磁場で超伝導状態に転移することを発見した (Fig.6)。但し、従来の無機の磁場誘起超伝導体や後述するκ-BETS₂FeBr₄とは異なり、λ-BETS₂FeCl₄はゼロ磁場では超伝導ではなく絶縁状態が基底状態であるという特徴を持つ。高磁場で超伝導が誘起されるのは、π伝導電子とFe³⁺磁気モーメントの間に反強磁性相互作用が働いているためである。低温高磁場ではFe³⁺の磁気モーメントは磁場方向に配向するのでπ伝導電子はFe³⁺との反強磁性π-d相互作用により磁場と反対方向を向かせようとする有効磁場を感じ、30 T近傍で外部磁場と互いにキャンセルしてπ伝導電子は見かけ上磁場を感じなくなるからであるとされている (Jaccarino-Peter 補償効果)。

Fig.7には反強磁性有機超伝導体κ-BETS₂FeBr₄の結晶構造と伝導面内の分子配列、またFig.8には低温での磁場下の電気抵抗の温度依存性と2 Kでの磁化曲線を示した。

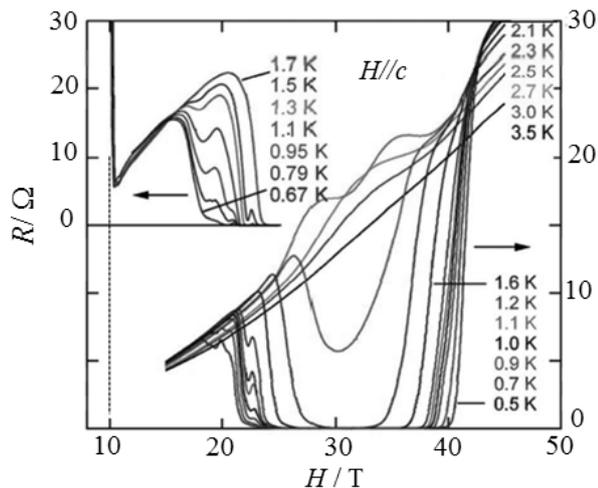


Fig.6 Field-induced superconducting transition of λ -BETS₂FeCl₄.

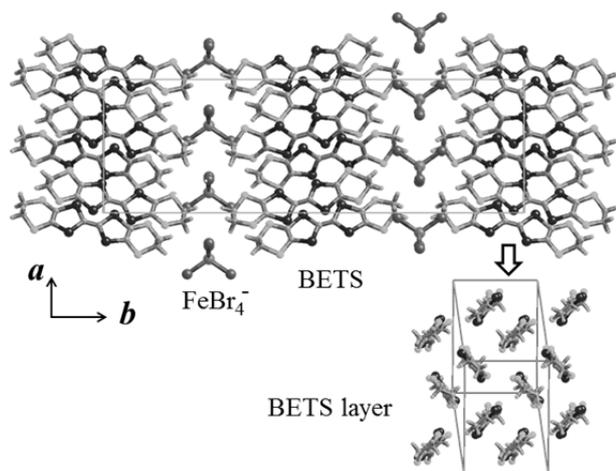


Fig.7 Crystal structure of κ -BETS₂FeBr₄ and the mode of BETS arrangement.

κ -BETS₂FeBr₄ は結晶中では b 軸に沿って有機分子層と磁性アニオン層が交互に配列し、BETS 分子は面を突き合わせ二量体を作り、二つの異なった向きを持つ二量体が交互に相手を取り囲み二次元層状構造 (K 型分子配列) を作る。 λ -BETS₂FeCl₄ の場合と同様、カルコゲン原子の $p\pi$ 軌道は FeBr_4^- の Fe の $3d$ 軌道と間接的に接触し、反強磁性 π - d 相互作用を行うと予想される。しかしながら、 FeBr_4^- アニオンは有機伝導層間になりに空間的に分離して位置しているので、 π - d 相互作用は比較的弱いと予想される。Fig.8 より、 κ -BETS₂FeBr₄ が (ゼロ磁場では) 約 2.5 K で反強磁性金属に転移し、1.1 K で超伝導に転移することが判る。一方 2 K の磁化曲線は a 軸に平行に約 1.1 T の磁場がかかった時にメタ磁性転移を起こすことを示している。またメタ磁性転移により超伝導が一気に壊れることから低温では超伝導と反強磁性秩序が共存している事が推定される。超伝導状態は 1-2 T 程度の磁場で壊れ常伝導状態に転移するが、更に磁場を挙げ 12.5 T 程度の磁場で再び磁場誘起超伝導が現れることが鴻池、宇治らによって示された。これまでのところ、 λ -BETS₂FeCl₄ と κ -BETS₂FeBr₄ 以外に磁場誘起超伝導を示す分子性伝導体は見出されていない。

筆者らが開発した BETS₂FeX₄ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) 系以外にも 1990 年代中葉に英国のグループによって報告された常磁性イオンを含む最初の超伝導体 (ET)₄(H₃O)Fe(C₂O₄)₃•C₆H₅CN や

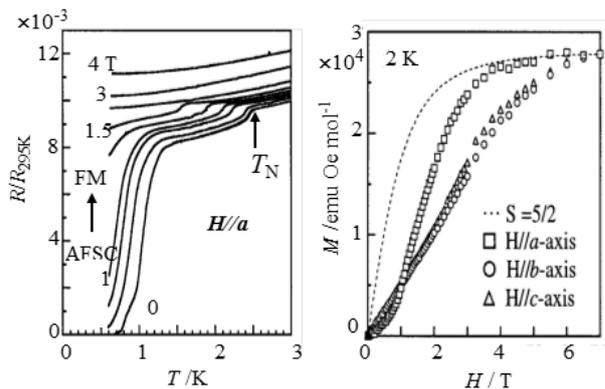


Fig.8 Resistivities and magnetization curve of κ -BETS₂FeBr₄.

2000 年にスペインのグループによって報告された ET 伝導層と二種類の遷移金属イオンと架橋配位子であるシュウ酸イオンよりなる強磁性アニオン層から構成される最初の強磁性金属などの著名な磁性有機伝導体が知られているが、これらの系では伝導を担う有機ドナー分子 (ET) と磁性アニオンがそれぞれ独立な層状構造を形成して空間的に分離しているので、 π - d 相互作用は非常に弱くなると予想され、事実、これらの系では有意義な磁気伝導物性は報告されなかったようである。

Fig.9 に中澤 (現阪大) によって測定された κ -BETS₂FeBr₄ の反強磁性転移に伴う比熱の異常を示した (但し、挿入図の磁気転移に伴うエントロピーは中沢氏による比熱の図から筆者が概算したもので、不正確さは筆者の責任である)。一見して転移温度以上にもかなり大きな比熱の山が残っているという特徴がみられるが、近似的に磁気転移に伴うエントロピーを計算すると 3.5 K 近傍でおよそ 15 J/mol⁻¹•K⁻¹ であり、 Fe^{3+} ($S = 5/2$) の磁気モーメントが低温で反強磁性秩序化している事に対応している。

これに対して前述した λ -BETS₂FeCl₄ では、同型の GaCl_4 塩が低温で超伝導転移をすることを考えれば、絶縁化転移は明らかに Fe^{3+} の磁気モーメントによって引き起こされ、低温では絶縁化に伴って発生する π スピン系と $3d$ スピン系がカップルした反強磁性磁気構造を発達させるものと予想

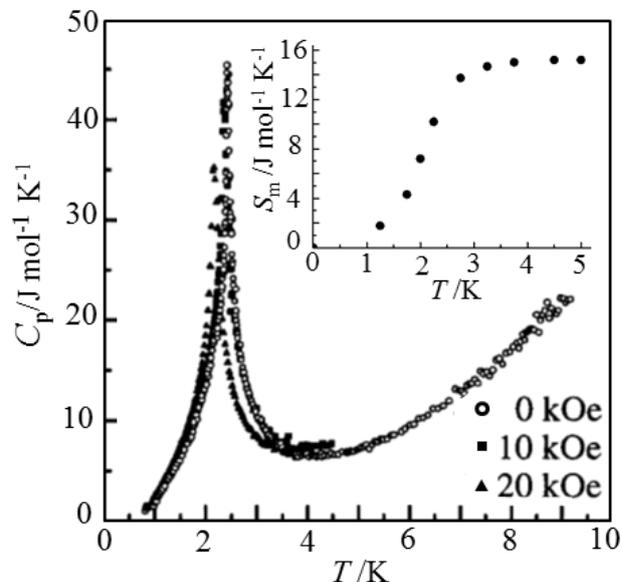


Fig.9 Specific heat of κ -BETS₂FeBr₄.

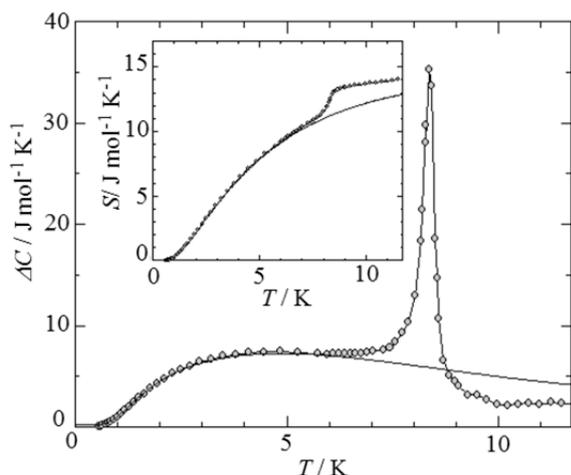


Fig.10 Specific heat of λ -BETS₂FeCl₄.

された。しかし比較的最近、西尾（東邦大）らは低温比熱の測定により、この解釈を覆す結論を得た。驚いたことに西尾らは λ -BETS₂FeCl₄の低温絶縁状態では絶縁化によって発生すると思われる局在 π スピンのみが反強磁性に秩序化し、 π -d 相互作用が存在すると思われるにもかかわらず、Fe³⁺スピン系は低温まで常磁性状態のままであることを明らかにした。⁵⁾ 結晶構造の特徴からも λ -BETS₂FeCl₄にはある程度強い反強磁性 π -d 相互作用が存在することが推測され、それは 30 T ほどの高磁場で磁場誘起超伝導が起こっていることから明らかであると思われたにもかかわらず、 λ -BETS₂FeCl₄の低温絶縁状態では磁気モーメントの小さい π スピンだけが秩序化して、大きな Fe³⁺スピンは常磁性のまま、という様なことが本当に起こり得るのか、多くの人が疑問に思うに違いない。しかし Fig.5 に見られる磁化率の温度依存性は確かに単純な反強磁性磁気転移の振る舞いではない。その上、磁場が結晶の *c* 軸に平行な時に見られる、転移温度 (T_{MI}) での磁化率の急激な減少とその減少幅は丁度 π スピン ($S = 1/2$) が秩序化したと仮定したとき期待される磁化率の減少量にほぼ一致している (Fig.5)。西尾らによる磁気比熱の測定結果を Fig.10 に示す (格子比熱と電子比熱の寄与は同型の λ -BETS₂GaCl₄の測定値を用いて、近似的に差し引いている)。この比熱の温度曲線は見るからに異常で、 T_{MI} での小さな鋭いピークと幅広いショットキー型比熱の和から成り立っている。西尾らはショットキー型比熱の低温の温度依存性は Fe³⁺ ($S = 5/2$) の 3d レベルが π -d 相互作用による有効磁場により 6 準位に分裂するというモデルにより再現できることを示した (Fig.10 の実線)。また、計算されたエントロピーは前述の κ -BETS₂FeBr₄の場合と同じで、およそ $R \ln 6$ となり (挿入図を参照)、反強磁性秩序化するのは π スピン系であるが、 π 電子系の比熱への寄与は明瞭には検出されていない。 π 系が 8 K 近傍で反強磁性転移をしていると思われるのに転移のエントロピーが見えないのは低温絶縁相では π スピン系は磁気秩序化し、また T_{MI} より上の金属状態では π 電子系はフェルミ縮退をしているからであると考えられる。このように λ -BETS₂FeCl₄では驚いたことに π 電子系は 8 K 近傍で絶縁化し、絶縁化によってあらわれた π スピンは反強磁性秩序化するけれども大きな Fe³⁺の磁気モーメントは常磁性状態にとどまっているのみならず転移点近傍に現れる異常な比熱の山は秩序化する π 電子系にはよらず、Fe³⁺のスピン自由度だけによっている様である。西尾らは磁性イオンと非磁性イオンの混合系、 λ -BETS₂Fe_{1-x}Ga_xCl₄についても系統的な実験を行いコンシ

ステントな結果を得ている。 λ -BETS₂FeCl₄系の研究は現在も継続中であり、理研の大島は磁気抵抗を詳細に検討し、 λ -BETS₂FeCl₄の低温状態をさらに明らかにしようとしている。筆者の研究室で初めて λ -BETS₂FeCl₄の結晶を作成したのはおよそ 20 年以前であるが、標準的な D₂X タイプの有機伝導体に最も代表的な磁性アニオンを導入しただけの簡単な系であるのに、このような豊かな内容を持つ物性の舞台が実現したという事は大変な驚きである。

5. おわりに

有機超伝導体の登場以来、三十余年の分子性伝導体の開発研究の流れを振り返ると、現在のはかつての激しかった流れと比べ、その流れは非常に穏やかになってきたように感じられる。次の飛躍への新たなエネルギーが蓄積されつつあるのではないかと期待している。ここに記した結果は多くの研究者との共同研究の成果であり、特に、最後に紹介させていただいた λ -BETS₂FeCl₄の比熱の研究は東邦大学の西尾教授のグループによって現在も推進されているものである。厚く謝意を表すると同時に、西尾氏らの解釈を誤解なく伝えていることを祈っている。また、ここで述べた研究をともに推進していただいた多くの共同研究者に感謝するとともに、筆者の限られた経験の一端ではあるが、これまでの分子性伝導体開発研究の流れを振り返る機会をいただいたことに対して本誌に改めて深謝したい。

文 献

- 1) 有機超伝導体の発見から比較的最近までの展開については、*Chem. Revs.*の誌の Molecular Conductors 特集号、*Chem. Rev.* **104**, 4887-5781 (2004) や *J. Phys. Soc. Jpn.*の Organic Conductors 特集号、*J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, (2006) 051001-051016 にまとめられているので、重要な論文はこの特集号からたどることができるものと考え、個々の論文を引用することはしなかった。ご容赦いただきたい。これらの特集号以前の一元伝導体を含めた低次元伝導体の重要な研究成果については、鹿児島誠一編著、低次元伝導体、裳華房 (2004) を参照していただきたい。また、有機伝導体以来の我が国の分子性伝導体の化学的研究の流れについては、*Chem. Asian J.* 誌の東大化学教室 150 周年記念特集号に著者らによるレビューが掲載されている: H. Kobayashi, A. Kobayashi, and H. Tajima, *Chem. Asian J.* **6**, 1688-1704 (2001).
- 2) 角度依存磁気抵抗振動はロシアの研究者によってもほぼ同時に発見されている。上記の、鹿児島誠一編著、低次元伝導体、裳華房 (2004) を参照していただきたい。
- 3) 最近進展のあった、 α -ET₂I₃中のディラック電子の研究については、名古屋大学グループの解説: 小林晃人, 固体物理 **45**, 711 (2010), および東邦大グループによる解説: 田嶋尚也, 梶田晃示, 固体物理 **45**, 719 (2010), を参照されたい。
- 4) 単一分子性金属の分子設計については、小林昭子, 田中寿, 岡野芳則, 小林速男, 固体物理 **39**, 551-559 (2004) を参照していただきたい。
- 5) λ -BETS₂FeCl₄の低温比熱の研究の成果は、文献 1) には取り上げられていない。H. Akiba, S. Nakano, Y. Nishio, K. Kajita, Z. Bhou, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, (2009) 033601; H. Akiba, K. Shimada, N. Tajima, K. Kajita, and Y. Nishio, *Crystals* **2**, 984 (2012) などを参照していただきたい。