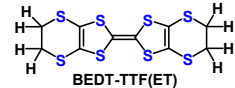


## 1) 電荷移動錯体: 電荷移動量、積層様式による機能材料の探索法

電荷移動錯体 ( $D^{\delta+} \cdot A^{\delta-}$ :  $\delta$ : 電荷移動量) の機能性は、 $\delta$  と成分分子 D(ドナー), A(アクセプター) の積層様式(主に交互積層と分離積層の2種がある)に依存する。1) 交互積層では $\delta$ の制御により強磁性体、強誘電体、中性-イオン性相転移系、非線形光学材料が可能である。2) (均一)分離積層での機能性は多彩で、a)  $\delta = 1$  で Mott 絶縁体、反強磁性体(弱強磁性体)、強磁性体、スピンパリエルス系、スピンラダーなど、b)  $1 > \delta \geq \delta_c$  (下部臨界値) で金属、超伝導体、絶縁体(パリエルス型、電荷秩序型、イオン秩序型など)、ダイマー型 Mott 絶縁体、スピン液体、スピンラダーなどがある。c)  $\delta < \delta_c$  の電荷移動量が小さい組み合わせでは、分離積層様式が不安定となる。・ $\delta$  が小さいながら分離積層をとる錯体( $C_{60}$  錯体など)は、FET チャンネルや太陽電池の素材に適す(励起状態でのキャリア輸送素材)。具体的には、D と A の酸化還元電位、分子の自己凝集能、錯体の電荷移動吸収エネルギーを用い、さらに目的とする機能の必須パラメータを加味することにより、導電体、金属(LB 膜、RDP 膜、有機 FET 電極など)、相転移系(中性-イオン性、電場・光誘起金属-絶縁体など)、双安定系やスイッチ・メモリー材料を開発している[1]。



## 2) 二次元金属・超伝導体の設計指針と開発

TTF-TCNQ など多くの有機金属は低次元の電子状態を持つが故に金属状態は不安定で、金属-絶縁体(MI)転移が起こり超伝導体化を阻害する。「分子周縁をアルキルカルコゲノ基で付加修飾すると、分子間原子接触の増加により集合体の電子状態次元性が増し、フェルミ面が二次元となり MI 転移が抑制される」。これに基づき、BEDT-TTF(ET)分子を用いた二次元金属、ET 系超伝導体が展開した。ET 分子の非平面性に加え、電子密度の低い外側硫黄を用いた分子間硫黄...硫黄原子接触はトランスファー積分  $t$  の大きくない二次元導体を、また狭いバンド幅  $W$  とそれにほぼ等しい on-site Coulomb 反発エネルギー  $U$  により Mott 絶縁体となり易い金属を与える。代表的 10 K 級 ET 超伝導体として 4 種の  $\kappa$ -(ET) $_2$ CuXY がある(表 1、1~4)。それらの抵抗温度依存性を図 1 に示す。1 の伝導挙動は最も Mott 絶縁体から離れ、金属→超伝導の変化を示す。2 と 3 の伝導挙動は似ているが、2 は室温近傍で金属挙動を示す。4 は常圧で Mott 絶縁体で反強磁性体(22 K)に転移するが、微小加圧で半導体→金属→超伝導相と反強磁性相の共存相→半導体と複雑な変化を示す。

表 1. 10K 級 ET 超伝導体(1~4)と Mott 絶縁体  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  (5)

Number in Fig. 1 and Ligand	Ligand		$T_c$ /K H-salt	$t/t'$	$U/W$
	X	Y			
1) Cu(CN)[N(CN) $_2$ ]	CN	N(CN) $_2$	11.2	0.66-0.71	0.86
2) Cu(NCS) $_2$	SCN	NCS	10.4	0.82-0.86	0.81
3) Cu[N(CN) $_2$ ][Br]	N(CN) $_2$	Br	11.8	0.68	0.89
4) Cu[N(CN) $_2$ ][Cl]	N(CN) $_2$	Cl	12.8(0.03GPa)	0.75	0.91
5) Cu $_2$ (CN) $_3$	CN	CN	2-3, 6.8-7.3	1.06	0.89

配位子 X は Cu(I) とジグザグ無限鎖を形成し、配位子 Y は無限鎖中の Cu(I) にペンダントとして配位する。ET 分子の形成する厚い二次元伝導層と平面陰イオン層が交互に積層し(図 2 左)、陰イオン鎖が形成する隙間に ET 分子ダイマーが位置する(図 2 右)。この隙間を大きくすると、ET ダイマー間トランスファー積分が小さくなり、フェルミ準位での状態密度が大きくなり  $T_c$  の上昇が予想される。陰イオン隙間を広げることには  $W$  の減少に相当し、高い  $T_c$  を得るには金属と Mott 絶縁体の境界領域を探索することになる。

配位子 X は Cu(I) とジグザグ無限鎖を形成し、配位子 Y は無限鎖中の Cu(I) にペンダントとして配位する。ET 分子の形成する厚い二次元伝導層と平面陰イオン層が交互に積層し(図 2 左)、陰イオン鎖が形成する隙間に ET 分子ダイマーが位置する(図 2 右)。この隙間を大きくすると、ET ダイマー間トランスファー積分が小さくなり、フェルミ準位での状態密度が大きくなり  $T_c$  の上昇が予想される。陰イオン隙間を広げることには  $W$  の減少に相当し、高い  $T_c$  を得るには金属と Mott 絶縁体の境界領域を探索することになる。

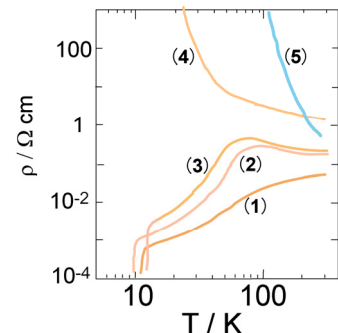
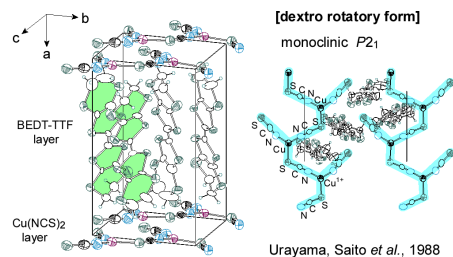
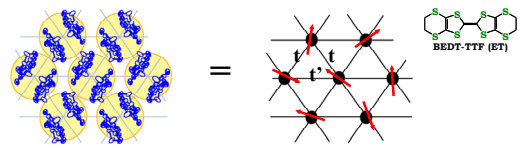


図 1. 抵抗の温度依存性

図 2. 左)  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$  の ET 伝導層/陰イオン絶縁層の積層構造、右) a 軸投影図(陰イオン(青)と ET ダイマー(左図 緑色)の配置関係を表示)

### 3) Mott 絶縁体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の混晶系、スピン液体、超伝導

1~4 と類似の結晶構造をもつ Mott 絶縁体 **5** の陰イオンは、1~4 よりも少し大きな陰イオン隙間を持ち、より高い T<sub>c</sub> が期待された。しかし、静水圧下で T<sub>c</sub> = 2–3 K と低く、陰イオン層内における C≡N の位置 disorder によるものと予想された。錯体 **1** と **5** で陰イオンの一部の変換 N≡C-Cu-C≡N → N≡C-N-C≡N、さらに Cu(I)の一部を Cu(II)に変換が可能であり、得られる錯体  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>[(Cu<sup>+</sup>)<sub>2-x</sub>(Cu<sup>2+</sup>)<sub>x</sub>]{(CN)<sub>3-2y</sub>[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>y</sub>} の T<sub>c</sub> は 3 – 11 K で制御できる。表 1 中の 5 種の錯体は似た ET ダイマー構造をもつ(図 3 上)。ダイマーが一個のスピンをもつので、三角スピン幾何構造となる。従って、三角形の辺に相当する t の比 t'/t がスピンフラストレーションの目安である。**5** はほぼ理想的な正三角スピン幾何構造(t'/t = 1.06)をもち、スピンの整列しないスピン液体基底状態を持つ。このスピン液体相は、無機-有機材料を含めた最初の例である[2]。スピン液体に一軸歪圧を加えると、磁性相を経ずに、直接、超伝導相が誘起され T<sub>c</sub> は静水圧下の約 2 倍に上昇する。また、T<sub>c</sub> の圧力依存性は異方的であり、t'/t ~ 1 近傍で T<sub>c</sub> が上昇する(図 3 下)。一軸歪圧実験によると、 $\kappa$ 型超伝導体の T<sub>c</sub> は、U/W が 1 に近づくほど高くなり、また t'/t が 1 からずれると高くなる。



30mKまでスピンの秩序化しないスピン液体

一軸性ひずみを加えると超伝導

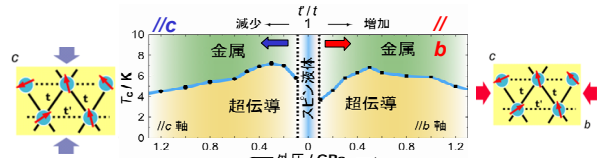


図3.  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> での三角スピン格子構造(上)と、スピン間相互作用(t, t')の一軸歪制御によるスピン液体相に隣接する超伝導相(下)

### 4) 二次元 C<sub>60</sub> 金属錯体

TTF 系ドナーを用いたダイマー単位でスピン三角格子を物質設計することは非常に難しい。しかし、C<sub>60</sub><sup>•-</sup>の二次元配列錯体は最もスピン三角格子の構築に適している。ただし、C<sub>60</sub><sup>•-</sup>系では分子間距離が短いと単結合や2重結合形成が先行するため、分子間距離を制御することにより、C<sub>60</sub> 多量体形成→ラジカル電子非局在(金属)→スピン局在(Mott 絶縁体、スピン液体)の変遷が可能である。C<sub>60</sub> 分子に対する機能仕分けのため、C<sub>60</sub> 分子をイオン化するドナー分子 D<sub>I</sub>、成分分子の配列を制御する分子 D<sub>II</sub> より成る 3 成分イオン性錯体(D<sub>I</sub><sup>+</sup> D<sub>II</sub>)C<sub>60</sub><sup>•-</sup>を作製し、モノマー-ダイマー転移系やη結合錯体を開発し、C<sub>60</sub><sup>•-</sup>イオンが形成する電子状態が D<sub>II</sub> の対称性に大きく依存することを明確にしてきた。三回対称性の D<sub>II</sub> を用いると、電子局在系では二次元スピンフラストレーション平坦網が、非局在系では二次元金属が期待できる。C<sub>60</sub> 分子を N-メチル DABCO(MDABCO)でイオン化させ、また、その分子配列をトリプチセン(TPC)で制御すると、TPC と MDABCO が鍵-鍵穴の関係で図 4 a の構造体を形成する。この構造体の上下の凹みは C<sub>60</sub> 分子をはめ込むサイズに適しており(図 4 b,c)、結果として平面蜂の巣状正三角スピン幾何構造(図 4 d)を有する C<sub>60</sub> 陰イオンラジカル塩が得られる。錯体は Mott 絶縁体に近い二次元金属(C, H, N 元素より成る)である[3]。スピン液体相の開発には C<sub>60</sub><sup>•-</sup>イオン間をさらに少し広げる設計が必要である。

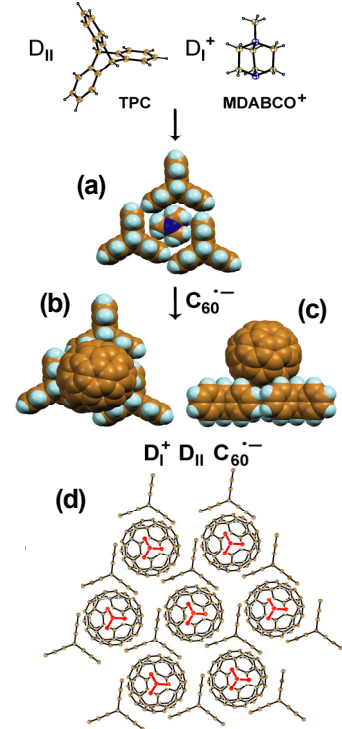


図 4. (a) TPC 3 分子が形成する隙間に MDABCO<sup>+</sup> 分子が入り、上下に凹みを持つ構造体ユニットを形成する。凹みサイズに一致した C<sub>60</sub><sup>•-</sup> 分子は TPC と MDABCO が形成する 2 次元平面上下の凹みに配置し(top view (b)、side view (c)) 錯体 D<sub>I</sub><sup>+</sup>D<sub>II</sub>C<sub>60</sub><sup>•-</sup> を構築する。(d) C<sub>60</sub> (A 層)上の(DABCO<sup>+</sup>(赤))-TPC

### 参考文献

- [1] G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1-137 (2007).
- [2] Y. Shimizu et al. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 107001/1-4 (2003).
- [3] D. V. Konarev et al. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **49**, 4829-4832 (2010).