

近年、MDT-TSF とその誘導体 [Fig. 1(a)] において数多くの新有機超伝導体が得られており [1]、いくつかの特徴的な物性が明らかにされてきた [2]。これらの物質は全て同じドナー分子配列を有する [Figs. 1(b) and (c)]。Fig. 1(c) で MDT-ST は Se (灰色) 間距離が短いためトランスファー積分 t は大きく (全バンド幅 W は広く) なり、MDT-TS では黒色で示す関係になるため t は小さくなる。つまり、ドナー分子のセレン置換の位置により、電子相関の強さ U/W (U は同一サイトでのクーロン反発) を制御できていることになる。また、ドナーとアニオンは不整合格子の関係にあるため、電荷移動量は物質ごとに若干異なり、いずれも通常の「1 ドナー分子あたり +0.5 価」からずれている。さらに、ドナー分子はユニフォームスタック構造を有するため、二量体構造による「実効的に 1/2 充填率バンド」ではなく、3/4 充填率近傍のバンド構造をもつことになる。常圧で超伝導を示す MDT-TSF 塩と MDT-ST 塩そして金属-絶縁体転移を示す MDT-TS 塩が得られていることは、3/4 からわずかにずれたバンド充填率を有する物質の電子物性を明らかにする上で好条件である。一方、ここで得られる結果は、バンド充填率を変化させることによる電子状態の変化を知る上での第一歩となる。

(MDT-TS)(AuI₂)_{0.441} は、(MDT-ST)(I₃)_{0.417} に比べ全バンド幅が 26%ほど狭い。T_{MI} = 50 K で金属から反強磁性絶縁体に転移するが、金属領域でもパウリ常磁性を示さない異常金属相である [2]。高圧下で超伝導が発現するが、T_c 直上での抵抗率の上昇が残るため、反強磁性絶縁相に超伝導相が入り込んだ相図になる [Fig. 1(d)]。この物質は二次元系かつ 3/4 近傍のバンド充填率を有するので、絶縁化は隣接サイト間のクーロン反発もしくは不整合アニオンポテンシャルに起因すると考えられる。後者の場合にはドナー分子 2.27 個あたりに +1 価の電荷一つが反強磁性秩序をもって配列する「不整合反強磁性絶縁体」モデルが提案されている [3]。この特異な電子状態の構造への反映を確認するために放射光 X 線回折の実験を行った。実験室系 X 線振動写真とは異なり、室温でドナー格子に起因する回折点近傍 [($\xi k l$) や ($1 - \xi k l$)] に衛星反射が現れている [Fig. 1(e)]。赤道線を含む低角側から写っているため、横波の変調構造がドナー格子に立っていると考えられる。六軸回折計による測定から、衛星反射の波数ベクトルは $\mathbf{q} = 0.114(3)\mathbf{a}^*$ と決まり [Fig. 1(f)]、エネルギースペクトルから変調構造はドナー分子によるものであることを明らかにした。得られた変調周期はドナーの周期に対して不整合であり、実空間では 8.8(2) 倍周期に相当する。この周期は不整合アニオン格子 (AuI₂ の長さ) 4 つ分に近い長さであることから、絶縁相での電荷やスピンの配列となんらかの関係がありそうである。

新物質であるヨウ素錯体も、ドナー分子配列は AuI₂ 塩と同型構造である。実験室系 X 線振動写真はアニオンが不整合格子を組んでいることを示すが、(MDT-ST)(I₃)_{0.417} と

同様に I_3^- の長さに対応する回折点は観測されなかった [Fig. 1(g)]。ヨウ素の価数はラマンスペクトルが 100 cm^{-1} 近傍とその倍音にピークをもつことから、 I_3^- を基本単位としたヨウ素無限鎖であり、格子定数の比率 $[a/(3a') = 0.4070(4)]$ から組成は電荷移動量が最小の $(\text{MDT-TS})(\text{I}_3)_{0.407}$ と決定した。放射光 X 線振動写真では、 AuI_2 塩で観測されたような超格子衛星反射は観測されなかった。この物質は 75 K で金属-絶縁体転移を示し、圧力下では不完全ながら超伝導相が発現することが明らかになった [Fig. 1(h)]。

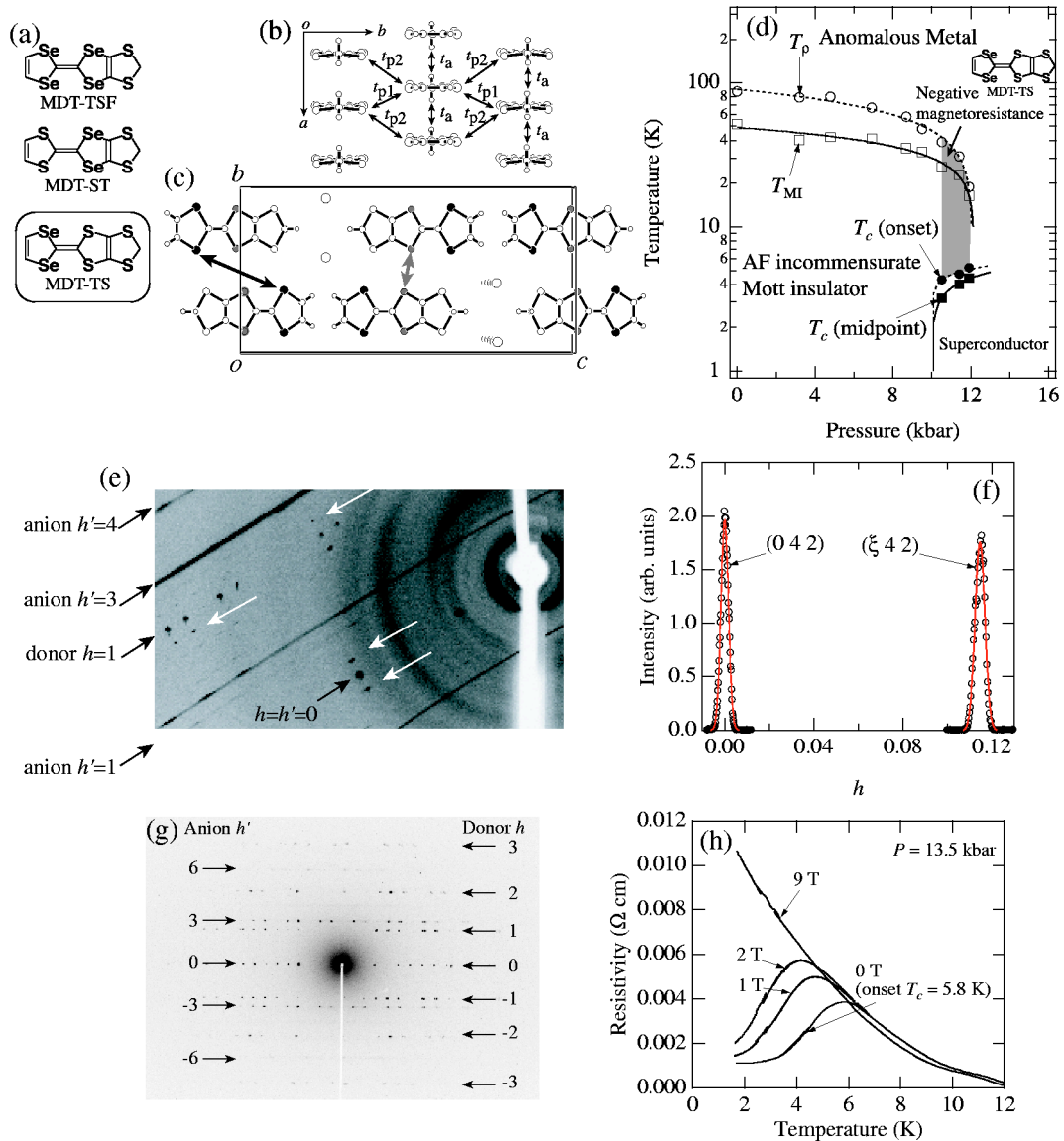


Fig. 1. (a)MDT-TSF 系分子と (b)(c) 結晶構造。(MDT-TS)(AuI_2) $_{0.441}$ の (d) 相図、(e) 放射光 X 線振動写真と (f) 衛星反射のピークプロファイル。(MDT-TS)(I_3) $_{0.407}$ の (g) 実験室系 X 線振動写真と (h) 圧力下での抵抗

[1] K. Takimiya *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1122 (2001); *Chem. Mater.* **15**, 3250 (2003); *ibid* **15**, 1225 (2003); *ibid* **16**, 5120 (2004). [2] T. Kawamoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 140508(R) (2002); *ibid* **67**, 020508(R) (2003); *Eur. Phys. J. B* **36**, 161 (2003); *Phys. Rev. B* **71**, 172503 (2005); *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1529 (2005); *Phys. Rev. B* **71**, 052501 (2005). [3] H. Yoshioka *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1922 (2005).