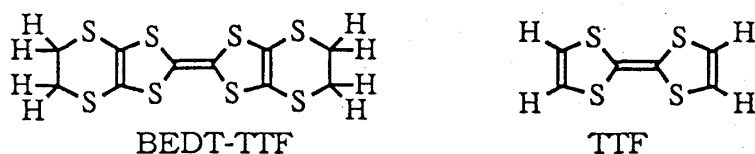


## 「BEDT-TTF系導電体～超伝導体の探索、構造、物性」

京都大学理学部 小松 徳太郎

BEDT-TTFはTTFの外側に硫黄を含む6員環を付加した電子供与性分子で、現在までに150種を超える陰イオンとの電荷移動錯体が報告されている。これらのうち、超伝導を示すものは20種以上、常圧下で低温まで金属的なものが15種あり、SDW, CDW転移を示すもの、モット型絶縁体など、多彩な物質群が含まれている。電気伝導性の良い錯体では、 $+1/2 \sim +2/3$ 価に部分酸化されたBEDT-TTF分子の層と、陰イオン層が交互に積み重なった層状構造が見られ、電気伝導はBEDT-TTF層によって担われている。通常、錯体は、支持電解質を含む溶液中でのBEDT-TTFの電解酸化により調製する。



このように多数の錯体が報告されているのは、BEDT-TTFが有機物として初めて2次元的な電子構造を実現できたことと、近年まで有機超伝導体中で最も高い転移温度( $T_c$ )を記録してきた事が注目されて、精力的に研究が進められたからである。もう一つ見逃せないのは、BEDT-TTFが多形を与え易く、また電解中にしばしば陰イオンの組み替えが起こるため、副生成物が時には4種類も得られる点である。一昨年3種の新規錯体を得た過程は一つの典型例である。 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2(\text{CN})^-$ と組み合わせることを目標に錯体調製を行ったところ、他に $\text{Cu}_2(\text{CN})_3^-$ 、 $\text{Cu}_2(\text{CN})[\text{N}(\text{CN})_2]_2^-$ なる対イオンをもつ錯体を得られた。これらはいずれもBEDT-TTF 2分子に対して対イオンが1単位の組成をもつ2:1錯体で、前二者は常圧超伝導体、後者は低次元磁性体である。これら3錯体の構造、物性と併せて、陰イオンによるBEDT-TTF分子の配列制御の可能性について述べる。この系の特徴は概ね上記の2点、つまり2次元的な電子構造が比較的得られ易いことと、多彩な構造にある。前者は、分子周辺の硫黄原子を増やすことにより分子短軸方向の相互作用が強化され、エチレン基の導入により分子面に垂直な方向の相互作用が弱められた結果であると考えられている。

BEDT-TTF系の超伝導体においては、異方的な超伝導ギャップやパウリリミットを越える上部臨界磁場など、通常のBCS理論では説明の困難な現象が幾つか報告されている。そのうちの一つに、分子外側のエチレン基を同位体置換することで $T_c$ が上昇する「逆同位体効果」がある。幾つかの理論的な説明が試みられているが、今のところその原因は定かではない。種類によっては通常と同位体効果を示すもの、または異常に大きな $T_c$ の下降が見られるものがあることが、この系の同位体効果の解釈を困難にしている一因である。発表に際しては、分子性超伝導体における同位体効果の大きさ、及び $T_c$ とそれぞれ相関のあるパラメータと、 $T_c$ 向上のための方針を紹介する予定である。