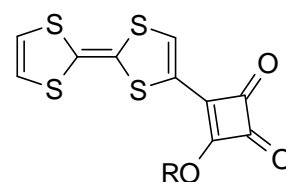


四角酸骨格を有する TTF 誘導体の電導物性

(東工大院・理工) ○宮崎 章, 榎 敏明

四角酸およびその誘導体は、水素結合網の秩序化による誘電特性、遷移金属との錯形成による磁性を有する配位空間の構築、さらにはスクアリン酸色素等の示す π 電子系の大きな分極に基づく非線形特性などの興味深い性質を有



している。TTF 誘導体を中心とする分子性導体にこのような特質を持つ四角酸骨格を組み込むことにより、輸送現象と格子物性・磁性・非線形特性などを組み合わせた複合機能系の構築が期待される。このような観点で設計・合成した四角酸置換 TTF 誘導体のうち、イソプロピルエステル ($R = i\text{Pr}$) が中性の単一分子のみからなる結晶としては比較的高い電気伝導度 ($\sigma_{\text{RT}} \sim 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, $E_{\text{A}} \sim 0.3 \text{ eV}$) を示すことを見出した¹⁾。この分子の電子スペクトルは無置換 TTF ($\sim 450\text{nm}$) と比較してより長波長側 ($500\sim 550\text{nm}$) にソルバトクロミズムを伴う強い分子内電荷移動吸収を持つことから、溶液中では TTF 部位から四角酸部位への分子内電荷移動が起こっていることが示唆される。半経験的分子軌道計算によって求められた分子軌道は HOMO が TTF 骨格、LUMO が四角酸骨格にそれぞれ局在しており、HOMO-LUMO 遷移により分子内電荷移動が生じうる可能性を示している。一方またこの分子は結晶中で TTF 骨格が二量化したカラム構造を形成しており (Fig. 1)、隣接分子の TTF 骨格の間には電導パスとして働くのに十分な重なり ($|t| \sim 0.03 \text{ eV}$) を有している。これらの結果からこの中性結晶における電導性発現機構として、結晶内において TTF 部位から四角酸部位への電荷移動が起こった結果、TTF カラムに僅かにホールがドーピングされ、キャリアの役割を果たしていることが考えられる。今回この機構について詳細に調べる目的で加圧下の電導物性を検討した。

分子 **2** の単結晶試料にクランプセルを用いて 1GPa までの静水圧を印加したところ、室温抵抗率は圧力上昇とともに単調に減少していき、1GPa では常圧における値の 40% まで低下する。電導度の温度依存性は

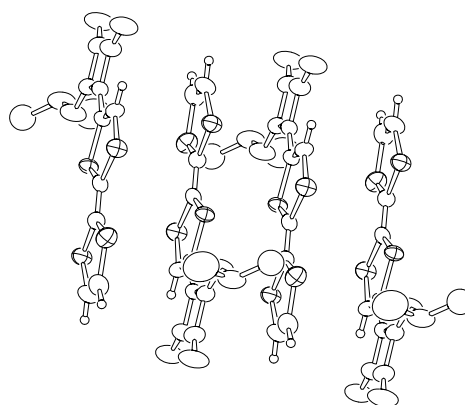


Fig. 1 イソプロピル四角酸 TTF の結晶中における TTF カラムの構造

いずれの圧力においても活性化型挙動を示すが、活性化エネルギーには圧力依存性が殆ど見られなかった(Fig. 2)。結晶中において TTF 部位は一次元カラム構造をなしていることから、カラムを形作る π 電子系は完全に充填された、バンド幅 0.11eV (拡張 Hückel 計算による) の cosine 型バンドを形成している。もし電導キャリアが TTF カラムのバンド間の熱励起により発生しているとするれば、結晶の加圧によりカラムを形成する TTF 部位間の重なりが増すために π 電子系のバンド幅は増大し、活性化エネルギーは低下するはずである。したがってこの結果はキャリアの起源として TTF 骨格から四角酸骨格への部分的電荷移動が支配的であることを示唆している。さらに HOMO、LUMO が別々の骨格に局在しているために隣接する分子の HOMO-LUMO 間の重なりは小さいことから、この電荷移動は分子間では比較的起こりにくいものと考えられる。電導度から求められた活性化エネルギー 0.3eV は溶液中の電荷移動吸収帯(~520nm)のエネルギー 2.5eV より一桁小さいが、これはこの分子のもつ高い極性に由来する固体の分極効果によるものと予想される。

現在、電荷移動吸収帯に相当する波長の光照射による電導キャリア注入の可能性についても検討している。

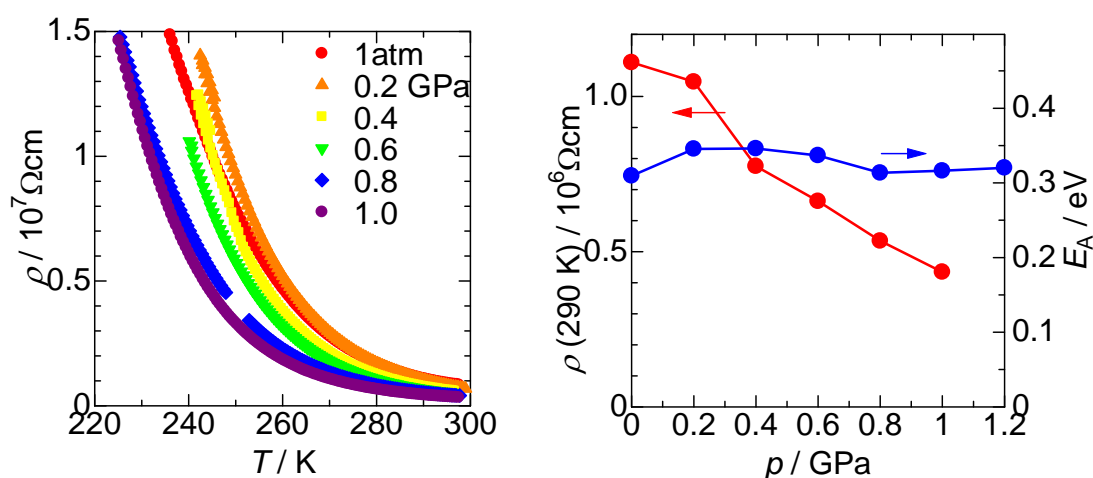


Fig. 2 (左) イソプロピル四角酸 TTF の静水圧印加による電気伝導度の温度変化 (右) 室温(290K)における伝導度および活性化エネルギーの圧力変化

1) 宮崎、榎: 分子構造総合討論会 2006 (静岡)、2D02