

## 一次元水素結合鎖を有する TTF 塩の熱電特性

(早大高研<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>・早大理工<sup>3</sup>・理研<sup>4</sup>)○小林由佳<sup>1</sup>・吉岡茉由<sup>2</sup>・芝崎聡一郎<sup>3</sup>・寺崎一郎<sup>3</sup>・西郷和彦<sup>2</sup>・橋爪大輔<sup>4</sup>

【緒言】 金属固体の両端に温度差( $\Delta T$ )を印加すると、温度差に比例する電圧(V)が発生する。この熱電現象を Seebeck 効果、そして温度差に比例する電圧を熱起電力と言う。その比例係数を  $S = V/\Delta T$  で表し、Seebeck 係数または熱電能と呼ぶ。デバイスなどへ応用される熱電変換材料の候補となり得る金属は、「高い熱電能」・「高い電気伝導性」・「低い熱伝導性」等の競合する要請を満たす必要があり、その物質探索は容易ではない。近年、強相関系遷移金属酸化物において高い熱電特性が確認され、重要な候補化合物になっている。強相関電子系では、電子間の強いクーロン斥力に起源される伝導電子の有効質量増大により、結果的に系のエントロピーが増大し、高い熱電能を発現し得る条件が自ずと満たされることが分かってきた。一方、分子性導体では有効質量の増大を伴う強相関電子系を達成することが一般に困難であり、その熱起電力は強相関系無機化合物に比べて一桁以上小さいことが知られる。しかしながら、もしも分子性導体において強相関電子状態が構築できれば、豊富な分子デザインにより熱電パラメーターをファインチューニングできる可能性があり、将来的に優れた熱電材料を創製する大きなポテンシャルを秘めるものと期待される。

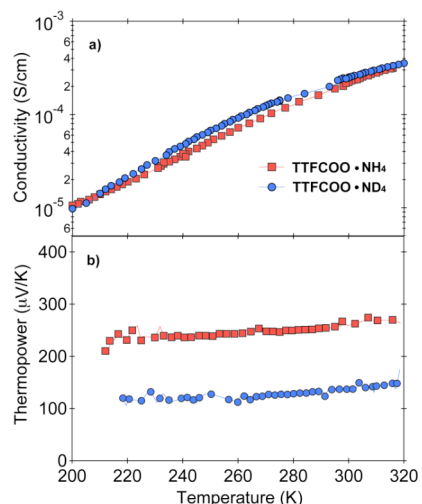
近年我々は水素結合を利用した超分子的アプローチによる新規分子性導体の合成に成功した。この手法は、分子設計において結晶構造制御を可能にするという合成戦略上の利点を有する。本講演では、水素結合自己集積化 TTF 塩の合成、結晶構造およびその熱電能の特異性について報告する。

【実験】 TTF $\text{COOH}$  は  $\text{NH}_3$  水によって調製することにより、1:1 の比で対応するプロトン酸塩 TTF $\text{COO}\cdot\text{NH}_4$  へと変換される。元素分析により組成が理論値と一致した粉末微結晶を加圧成形して物性測定を行った。粉末 X 線結晶構造解析は SPring-8 のビームライン BL02B2 において波長 1.308 Å の放射光を用いて測定を行い、DASH および RIETAN-FP を用いて解析した。調製したペレットサンプルを用いて、熱起電力は定常法により、交流伝導度は 2 端子法により、200 K から 320 K の温度範囲について測定した。

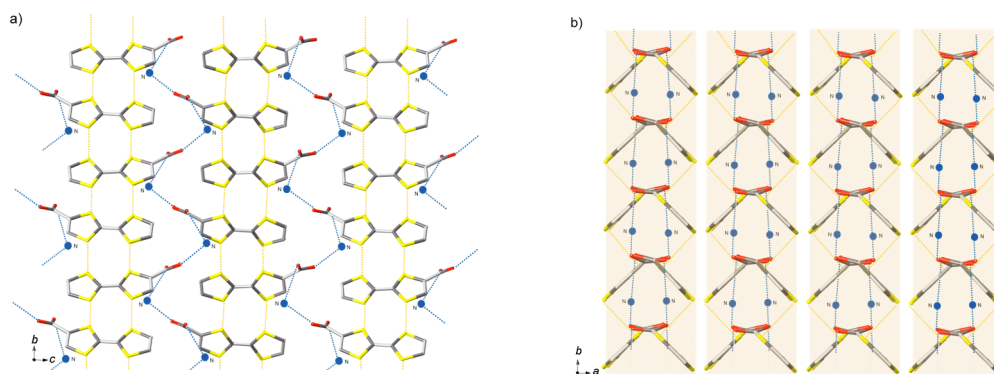
【結果と考察】 Figure 1 に TTF $\text{COO}\cdot\text{NH}_4$  と TTF $\text{COO}\cdot\text{ND}_4$  の交流伝導度および熱起電力を示す。TTF $\text{COO}\cdot\text{NH}_4$  と TTF $\text{COO}\cdot\text{ND}_4$  の交流伝導度はほぼ同程度であり、300 K においてはそれぞれ  $2.0 \times 10^{-4}$  S/cm,  $5.5 \times 10^{-4}$  S/cm (300 K) である (Fig. 1a)。活性化エネルギーは 0.16, 0.19 eV であり、キャリアが TTF 間を飛び移る際に必要とされるエネルギーに相当する。また、熱起電力はいずれも正の値をとるため、主なキャリアは共にホールである。そして、TTF $\text{COO}\cdot\text{NH}_4$  の熱起電力は温度依存性なく 259  $\mu\text{V/K}$  (300 K) と高い値を示す (Fig. 1b)。これは、典型的な分子性導体の熱起電力よりも一桁高い値である。一方、TTF $\text{COO}\cdot\text{ND}_4$  の熱起電

力については、温度依存性がないことおよび伝導挙動の点で  $\text{TTF}(\text{COO})\cdot\text{NH}_4$  と極めて類似するが、熱起電力のみが  $138 \mu\text{V}/\text{K}$  (300 K) とほぼ半減することが分かった(**Fig 1b**)。これは熱起電力における巨大同位体効果である。熱起電力発現は電子輸送現象によるものであるため、この同位体効果は、アンモニウムプロトンの電子輸送機構へのあらわな関与を強く示唆する。

結晶構造と機能発現との相関を明らかにするために、粉末 X 線結晶構造解析を行った。**(Figure 2)** カルボキシレートとアンモニウムカチオンから成る中心に二回らせん軸を有する一次元水素結合ネットワークが形成されている(**Fig. 2a**)。さらに、その一次元水素結合カラムが入れ子状にかみ合うことにより、TTF 分子間に効率的な S...S 接触が発生し、結果的に超分子レイヤー構造が形成されている(**Fig. 2b**)。TTF 分子上にラジカルが発生していることが ESR スペクトルから明らかになっており、キャリアはこの一次元 TTF カラム上をホッピングしながら伝導するものと考えられる。さらに、温度可変 XRD から、この系では分子の一部に動的な挙動を示す箇所があることが明らかとなった。



**Figure 1.** 水素結合性 TTF 塩の熱電特性



**Figure 2.** 粉末 X 線結晶構造解析により決定された  $\text{TTF}(\text{COO})\cdot\text{NH}_4$  塩の結晶構造 a) a 軸投影 b) c 軸投影

熱起電力は一般にキャリア濃度の関数であることが知られている。そこで、 $\text{TTF}(\text{COO})\cdot\text{NH}_4$  と  $\text{TTF}(\text{COO})\cdot\text{ND}_4$  の磁化率を測定したところ、共に温度依存性がないことから Pauli 常磁性であり、その絶対値はそれぞれ  $2.79 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$ ,  $1.22 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$  と通常の分子性導体の一桁高い値を示すことが明らかとなった。これは、伝導電子が強いクーロン斥力により局在化した結果である。この磁化率から自由電子近似を用いてキャリア濃度を算出すると、 $7.46 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ,  $6.21 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  と極めて高く、標準的な熱起電力の理論によりこの高い熱起電力の由来を説明できない特異な例であることが分かった。さらに、TTF 1 分子あたり 1 個のキャリアを有するものとして有効質量を見積もるとそれぞれ  $m^* = 200m_e$  ( $\text{TTF}(\text{COO})\cdot\text{NH}_4$ ),  $m^* = 17m_e$  ( $\text{TTF}(\text{COO})\cdot\text{ND}_4$ ) となり、これまで知られている分子性導体の中で最も重い電子系であることが明らかとなった。これは、水素結合性プロトンと伝導電子が結合してコヒーレントな伝導を実現した強相関系有機導体であることを示す。