

氏 名	バク 朴 尚 洙
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2491 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	A Study on Nature and Origin of the Peculiar Conduction Properties in Organic Charge-Transfer Complexes of HMTTeF (HMTTeF の有機電荷移動錯体における特異的な伝導物性の性質及び起源に 関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 時 任 宣 博 教 授 齋 藤 軍 治 助 教 授 矢 持 秀 起

論 文 内 容 の 要 旨

分子性金属の多くは、テトラシアフルバレン (TTF) 誘導体を電子供与体とする電荷移動 (CT) 錯体である。その大半は、分子の積層方向に沿った電子構造の低次元性により、低温で絶縁化する。金属状態を安定化するための手段として特に有効なのが、TTF への分子修飾による次元性の向上である。申請者は、テルル原子を含有する TTF 分子の誘導体の一種であるヘキサメチレンテトラテルラフルバレン (HMTTeF) をドナーとして用い、多種にわたる無機及び有機電子受容体との導電性錯体の開発と、その伝導性、磁性、光吸収スペクトル及び結晶構造の研究に携わってきた。申請者は特に、一般的には絶縁体的な伝導性を示すような電子状態もしくは構造を持つ CT 錯体において高伝導性を示すという、HMTTeF 分子の持つ特性を見出した。以下は、結果の概要である。

(1) HMTTeF と有機アクセプターとの CT 錯体、D-A 型 CT 錯体を 31 種類作製し、電荷移動度が 0.5 未満である中性錯体を 4 種類、電荷移動度が 1 である完全電荷移動型錯体を 4 種類、電荷移動度が 0.5 以上 1 未満である部分的電荷移動型錯体を 23 種類得た。完全電荷移動型である F_4TCNQ との 1:1 の錯体は絶縁体的な物性を示すはずである。しかし、この錯体は高い伝導性 (室温伝導度 $0.3 Scm^{-1}$ 、活性化エネルギー $34 meV$) と低いエネルギー位置 ($3.2 \times 10^3 cm^{-1}$) に電荷移動吸収帯を示す。これはテルル原子導入によるオンサイトクーロン反発 U の減少が、伝導バンドのギャップを極端に狭めていることに起因すると考察している。部分的電荷移動型錯体のほとんどは、高い伝導性と低いエネルギー位置に電荷移動吸収帯を示し、テルル原子の導入による伝導性の向上が認められた。

これらのうち、室温伝導度が $10 Scm^{-1}$ 以上で活性化エネルギーが $5 meV$ 程度の 4 種類の錯体は、単結晶で得られたならば金属的挙動を示すと考察している。またこの部分電荷移動型錯体の中で DA 型の交互積層構造を持つにもかかわらず高い伝導性を示す錯体を 2 種見出した。

(2) 単結晶として得られた 5 種類の HMTTeF 錯体の X 線結晶構造解析を行なった。HMTTeF のラジカル塩ではドナー分子が作る分離積層カラム間に別のドナー分子が分子面を垂直にして挿入されている特殊な構造を取りやすいことを見出した。また分離積層したドナーカラムのみを持つ初めての HMTTeF の CT 錯体である EtOTCA 塩の構造解析に成功している。HMTTeF 錯体の結晶において、ファンデルワールス半径の和より短いドナー分子間の $Te \cdots Te$ 原子間接触、およびシアノ基を持つ分子との錯体においてシアノ基の窒素原子とドナーのテルル原子間に $Te \cdots N$ 接触が多く存在することを見出した。

(3) DA 型の交互積層構造を持つ錯体はバンド理論に基づく限り絶縁体である。しかし、申請者は高い伝導性を示す D-A 型 CT 錯体、 $(HMTTeF)(Et_2TCNQ)(THF)_x$ ($x=0.5 \sim 1.0$) および $(HMTTeF)(BTDA-TCNQ)(THF)_x$ ($x=0.5 \sim 1.0$) の作製に成功している。特に前者の錯体は $5.1 \times 10^3 cm^{-1}$ 付近に幅広い電荷移動吸収帯を持ち、室温から 230K 付近まで金属的な伝導挙動を示した。この錯体は物性測定においてサンプル依存性を示したが、錯体を減圧加熱することでその結晶構造を破壊することなく、その原因となる THF を揮発させることができた。この錯体 $(HMTTeF)(Et_2TCNQ)$ は電荷

移動吸収帯の位置が $2.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ まで低下し、室温伝導度 31 Scm^{-1} で室温から 200K まで金属的と伝導性は大きく向上し、またサンプル依存性も示さない。バンド理論では説明できないこの伝導挙動を、 $(\text{HMTTeF})(\text{Et}_2\text{TCNQ})$ がイオン性錯体と中性錯体の相境界に位置していることや Raman スペクトルの測定や静磁化率の測定結果から、 $\text{TTF} \cdot \text{QCl}_4$ などの中性—イオン性相転移系の伝導性に寄与しているソリトンとドメインウォールの移動と生成のメカニズムを用いて議論している。

論文審査の結果の要旨

分子性金属の電子供与体の多くを占める TTF 系ドナーのうち、テルル原子を含んだドナーに関する系統的研究は、現在までほとんど行われていない。申請者は、テルル原子を含んだドナーの特性を解明すべく、ヘキサメチレンテトラテルラフルバレン (HMTTeF) という分子を用いた電荷移動錯体を多数作製して、その構造や物性を研究した。

まず HMTTeF のラジカル塩の単結晶を作製し、そのドナーの配列様式の傾向と結晶内で見られる特徴を以下のように見出している。1) HMTTeF 分子が作る分離積層カラム間に別の HMTTeF 分子が分子面を垂直にして挿入されているという特殊な配列様式を取る。2) ファンデルワールス半径より短いドナー分子間のテルル原子間接触により結晶中に二次元的なネットワークが存在する。3) しかし同時に分離積層カラム内での HMTTeF 分子の多量化と電荷分離が見られる。以上のことから HMTTeF 分子のラジカル塩が電気伝導に不利な構造を取りやすいこと及び対イオンのサイズや溶媒の種類が良伝導性の錯体を与えるには重要であることを見出している。

つぎに多数の有機アクセプターとの D-A 型電荷移動錯体を作製し、それらの伝導物性研究を系統的に行っている。これらの錯体の多くは、低いエネルギー位置に電荷移動吸収帯と比較的高い伝導性を示し、これらの結果はテルル原子の導入の効果であると考察している。特に完全電荷移動型錯体である $(\text{HMTTeF})(\text{F}_4\text{TCNQ})$ が高い伝導性を示すことを発見しており、その原因として価電子バンドと伝導バンド間のギャップがテルル原子の導入によって極端に狭くなり、狭いギャップの半導体になっていると考察している。

また中性—イオン性相境界付近にある D-A 型錯体 $(\text{HMTTeF})(\text{Et}_2\text{TCNQ})(\text{THF})_x$ ($x=0.5\sim 1.0$) の単結晶を作製し、その結晶構造が DA 型の交互積層構造であるにもかかわらず、金属的な伝導性を示すことを発見した。さらに、結晶構造を破壊することなくサンプル依存性の原因となる THF 分子を留去させた $(\text{HMTTeF})(\text{Et}_2\text{TCNQ})$ を作製し、その伝導性をさらに向上させた。また、IR スペクトルとラマンスペクトルの測定結果から、錯体中において中性相とイオン性相が共存していることを明らかにし、この金属的な伝導性を中性—イオン性転移系物質の伝導メカニズムである、ソリトンとドメインウォールの移動と生成によるものであると考察している。静磁化率の測定結果がこのメカニズムから導き出される理論式によくフィットすることから、この考察が妥当なものであることを確認している。「金属=フェルミ面を持つ」という常識を覆す初めての有機 CT 錯体での例といえる。これらの発見は、現在まで絶縁体になると考えられていた物質系においても、高い伝導性を期待できる可能性を示唆するものであり、これからの新規有機低次元伝導体の開発へのブレイクスルーとなる可能性を秘めている。

以上のように、申請者はテルル原子を含むドナーを用いた有機伝導体に関して初めて系統的研究を行い、その特異的な性質を解明し、数々の新たな知見を加えたもので、本研究は当該研究分野に寄与するところ大であると評価される。よって本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値あるものと認める。なお、本論文に記載されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭諮問した結果を、化学専攻で合格と判定した。