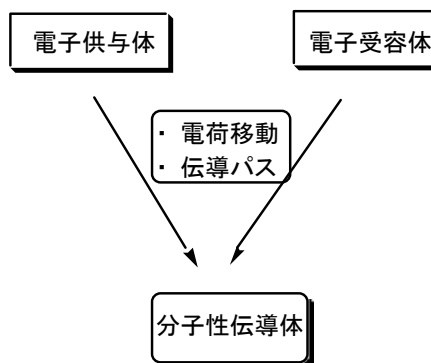


|          |      |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 16   |
| ディビジョン名  | 有機結晶 |

|     |               |
|-----|---------------|
| 大項目 | 2. 物性         |
| 中項目 | 2-3. 電気物性     |
| 小項目 | 2-3-2. 分子性伝導体 |

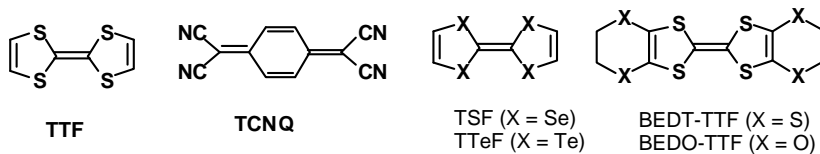
概要（200字以内）

分子性伝導体は電子供与体と電子受容体の電荷移動錯体、電子供与体のカチオンラジカル塩、および電子受容体のアニオンラジカル塩から作られる。電子供与体としてはテトラチアフルバレン（TTF）が、電子受容体としてはテトラシアノキノジメタン（TCNQ）が代表的な分子であり、それらの誘導体および類縁体が種々、設計、合成され、構造と伝導性の関係が明らかにされた。不完全な電荷移動と伝導経路の構築が、金属的な伝導の鍵である。



現状と最前線

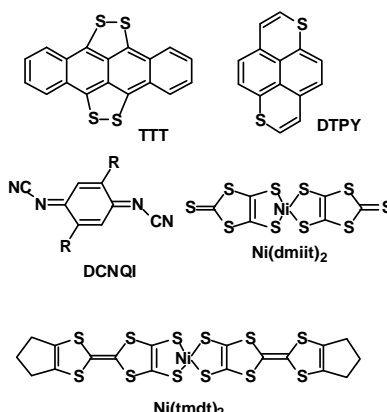
通常、電子供与体のみ、電子受容体のみでは電気は流れないが、電子供与体—電子受容体の電荷移動錯体やイオンラジカル塩としてイオン化した時に、伝導性を示すものが出てくる。この代表的な例が電子供与体であるTTFと電子受容体であるTCNQの電荷移動錯体TTF-TCNQであり、1973年に金属的な挙動を示すことが初めて見つけられた。TTF-TCNQ錯体の単結晶X線構造解析から、それぞれの成分がカラム構造（分離積層構造）を取っており、カラム方向に電気が流れる一次元伝導体であることが判明した。また、金属的な伝導には不完全な電荷移動が必要であること、一次元伝導体は、低温にすると絶縁体に層転移することが分かった。



TTF-TCNQ錯体の発見以来、より高性能の伝導性物質の開発を目的として新規な電子供与体、受容体の合成が活発に行われている。新規な電子供与体としてTTFを上回る物性を目指して、TTFの置換体、類縁体が開発された。TTFのS原子をSe, Teと大きな原子に換えるとカルコゲン原子接触が大きくなり、分子間の相互作用が増大する。分子間の相互作用が強くなると次元性が高くなり、金属状態が安定化される。その結果、Seで置換したTSFの誘導体のカチオンラジカル塩が低温まで金属状態を保ち、極低温で初めて超伝導体となった。

TTeF およびその誘導体からは超伝導体は得られていないが、分子間の強い相互作用のため、電荷移動錯体の伝導度は TTF 誘導体に比べて大きい。一方、ヘテロ原子を含む置換基も分子間の相互作用に有効である。BEDT-TTF のカチオンラジカル塩では S…S 接触によって次元性が高まるために、数多くの超伝導体が見つかった。また、BEDO-TTF のカチオンラジカル塩は分子間の強い相互作用でバンド幅が広がるために、金属的性質を示すことが多い。TTF 系以外では TTT や DTPY などの電子ドナーが金属的な錯体を与えることが知られている。

分子性伝導体を与える電子受容体は、電子供与体と比較して種類が少ない。TCNQ およびその誘導体が代表的なアクセプターであり、電荷移動錯体やアニオンラジカル塩で金属的な物性が報告されている。一方、DCNQI は TCNQ と同様の高い電子受容性を示し、ジメチル体の銅錯体が低温まで金属的な性質を示した。この錯体の結晶構造は、CN の N 原子が銅イオンに配位しており、この配位により次元性が向上している。この場合、銅は形式上 1, 3 価の混合原子価状態であり、有機  $\pi$  電子と銅の d 軌道との相互作用が考えられている。



超伝導体を与える電子受容体としては金属錯体である Ni (dmit)<sub>2</sub> およびフラーレン C<sub>60</sub> が知られている。また、単一成分で金属的な物性を示すにはバンドギャップを小さくする必要があり、小さな HOMO-LUMO 差を有する金属錯体 Ni (tmdt)<sub>2</sub> が最初の単一成分伝導体となった。金属を含まない有機分子ではまだ、単一分子伝導体は合成されていない。

#### 将来予測と方向性

##### 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 分子性伝導体を与える新規な電子供与体および受容体の開発
- ・ 物性と構造の相関の確立
- ・ 分子性伝導体の新機能の開発
- ・ 物性発現への結晶構造制御
- ・ 単一成分伝導体の開発
- ・ 分子性伝導体の応用研究
- ・ 伝導体から超伝導体への展開

##### 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 高温超伝導体の実現
- ・ ナノサイズの分子性伝導体の開発
- ・ 分子性伝導体の実用化

#### キーワード

分子性伝導体・電子供与体・電子受容体・カチオンラジカル・アニオンラジカル

(執筆者: 山下敬郎)