

気転移によりスピン一重項状態を形成し、基底状態は非磁性であることが示唆されました。この結果は、 $\kappa\text{-H}$ の基底状態が量子スピン液体状態であることと対照的です[4]。水素結合部の H/D 置換でこのような電子状態・物性の劇的な変化が起きることは大変珍しく、この系において水素結合と電子物性が密接に相関していることを強く示唆しています。

続いて、この相転移の起源を明らかにするため、放射光 X 線を用いて結晶構造の温度依存性を調べました。その結果、大変興味深いことに、図 2 に示したように、物性が切り替わる 185K の前後で $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 水素結合部の重水素の位置が変化し、これに連動して 2 個の Cat-EDT-TTF 分子上の電荷のバランスが (+0.5 対+0.5) と (+0.06 対+0.94) で切り替わっていることが分かりました。この変化に伴い、ダイマーモット状態であった伝導層内では、+0.06 および+0.94 の分子同士が二量化した電荷秩序状態が形成され、さらに+0.94 の分子からなる二量体内でスピン一重項状態が形成されることで、常磁性半導体から非磁性絶縁体へ相転移したと見ることができます。その一方で、水素体 $\kappa\text{-H}$ は 50K 程度の低温まで冷却しても水素移動などの構造変化は示さず、図 3 の物性測定において低温まで異常が見られないことと矛盾していません。以上より、 $\kappa\text{-D}$ における物性切り替え現象は、熱的な重水素の移動(あるいは変位)が引き金となり、電子移動そして電荷不均化が引き起こされた結果であると結論付けられます。従来の有機伝導体で見られる電荷秩序化などの相転移現象は、有機分子上の電子の電荷やスピンの自由度、つまり電子相関が起源であるのに対して、今回の場合は水素結合した(重)水素の構造自由度が起源となっています。従って本系は、従来の系とは本質的に異なる構造的・電子的特徴を有する新奇な有機伝導体であると言うことができます。加えて、重水素体 $\kappa\text{-D}$ のみが相転移を示したことも興味深く、これは、現在のところ H/D 置換による水素結合距離の変化(幾何学的同位体効果)とゼロ点振動エネルギーの違い(量子的同位体効果)の両方が寄与した結果であると考えています。

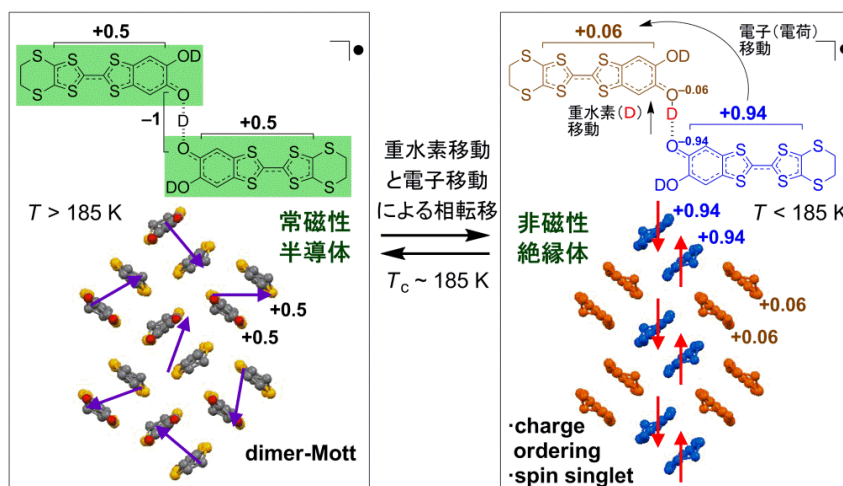


図 2. 本物質 $\kappa\text{-D}$ が示す相転移現象の概略図。重水素移動を引き金とした電子移動により、水素結合ユニット内で電荷が不均化し、結果としてダイマーモット状態から電荷秩序・スピン一重項状態に相転移($T_c \sim 185\text{K}$)し、常磁性半導体から非磁性絶縁体に切り替わる。

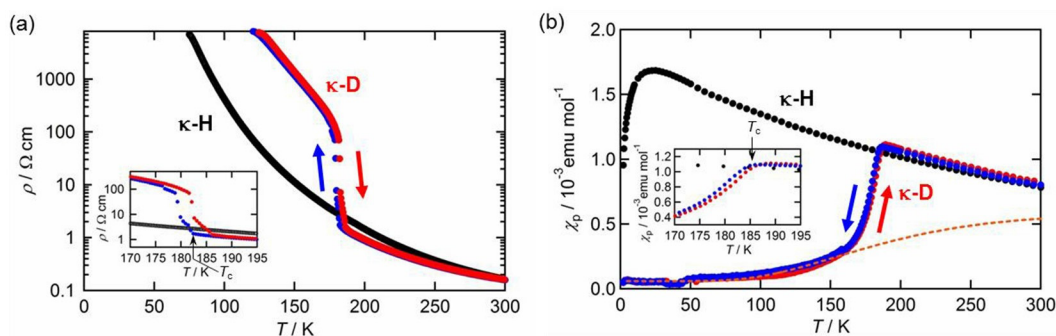


図 3. 今回開発した重水素体 $\kappa\text{-D}$ とその母体である $\kappa\text{-H}$ の (a)電気抵抗率と (b)磁化率の温度依存性。

今後の展開

本研究では、水素結合ダイナミクスの変化に基づいて電気伝導性と磁性を同時に切り替えることができる純有機物質の開発に初めて成功しました。今後、本物質の詳細な物性測定や理論計算[9]が行われることで、水素結合ダイナミクスと電子構造・物性の相関に対する統一的理解や、水素結合中の水素(原子あるいはイオン)の自由度に起因する新奇な電子状態の発見につながると考えられます。さらに、本物質のさらなる化学修飾・機能化により、水素結合を基にした新しいタイプの低分子系純有機スイッチング素子・薄膜デバイスへの展開も大いに期待されます。

謝辞

本研究成果は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の村上洋一教授、熊井玲児教授、中尾裕則准教授、総合科学研究機構の中尾朗子副主任研究員、岡山理科大学応用物理学科の山本薫准教授、東邦大学理学部の西尾豊教授らとの共同研究によるものです。本研究は、JSPS 科学研究費補助金(24850006,24340074)、MEXT 科学研究費補助金(20110007)、矢崎科学技術振興記念財団および三菱財団の援助を受けて行われました。吉澤英樹教授(東京大学物性研究所)にはPPMSを使用させていただき感謝申し上げます。放射光 X 線回折実験は、KEK-PF の BL-8A(課題番号 2010S2-004, 2012S2-005)にて行い、また、一部の DFT 計算は自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの計算機を利用して行いました。

参考文献

- [1] H. Kamo, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **53**, 4385 (2012).
- [2] S. C. Lee, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Chem. Commun.* **48**, 8673 (2012).
- [3] T. Isono, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 1344 (2013).
- [4] T. Isono, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014).
- [5] A. Ueda, H. Mori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014).
- [6] S. C. Lee, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Chem. Eur. J.* **20**, 1909 (2014).
- [7] J. Yoshida, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Chem. Commun.* **50**, 15557 (2014).
- [8] 森 初果、上田 顕、磯野貴之、*固体物理* **49**, 149 (2014).
- [9] T. Tsumuraya *et al.*, <http://arxiv.org/abs/1408.3162>.