

Development of Functional Molecular Materials

by using Molecular Degree of Freedom

(the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo) Hatsumi Mori

【序】固体物質における伝導性、磁性、誘電性、光物性など多様な物性の発現は、基本単位である原子あるいは分子がどのように積み重なっているのかという凝集様式に依存している。固体物性では、その周期性に着目してトップダウン的な観点からその普遍性を追及している。しかしながら、原子を構成単位とする無機固体とは質的に異なり、分子が単位である分子性物質は、その分子の持つ個性、つまり多彩な分子自由度を利用したボトムアップ的な物質科学の構築が可能である。化学者が慣れ親しんでいるこの分子自由度が、多様な凝集様式の中で最大限に生かされたとき、個性の足し合わせを超えた分子性物質ならではの固体物性が期待できる。また、柔らかな π 電子系を反映して、圧力、電場、光などによる応答も興味深い。

本講演では、我々がこれまで行ってきた分子自由度を利用した機能性物質の開発として、立体配置、配座を利用した分子性超伝導体の開発と外場応答、および電子とプロトンが関連する純有機単成分伝導体の開拓について述べる。

【立体配置、配座を利用した分子性超伝導体の開発と外場応答】

電子のクーロン相互作用が主役となる強相関分子性伝導体では、分子間の距離、二量化の程度で電子状態を制御することが可能である。120 余りの有機超伝導体のうち、約 50 種を与える電子ドナー-BEDT-TTF [1] に系統的な化学修飾をして、強相関パラメータを制御した。その結果、図 1 に示すように、メソ体で電荷秩序系圧力誘起有機超伝導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ を得た[2]。通常、電子のクーロン作用が効く系では、ドナーが二量化した場合はモット絶縁相、二量化の弱い系は電荷秩序絶縁相が出現するが、この系は、二量化が強いほど、電荷秩序を起こし易い特異な系で、クーロン相互作用ばかりでなく、

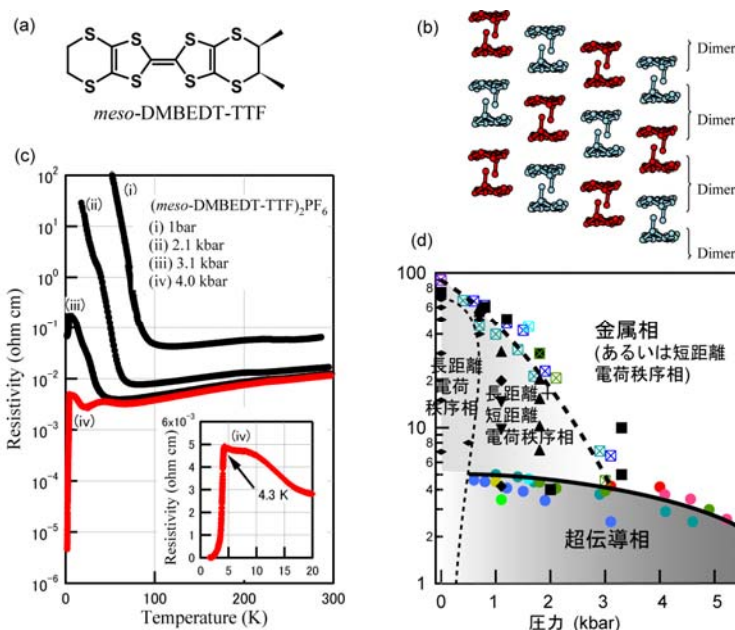


図 1 (a)*meso*-DMBEDT-TTF の分子構造、(b) β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ のチェッカーボード型電荷秩序絶縁相における分子配列、(c) 圧力誘起超伝導、(d) 電子相図。

化学修飾部の立体配置による分子の形状を反映していると考えられる。特異な電子状態のため、弱圧で超伝導[2,3]が出現するばかりでなく、磁場により巨大磁気抵抗[3]、電場により、巨大非線形伝導や電場誘起準安定状態[4]、光誘起準安定金属状態が観測されている。

【電子とプロトンが相関する純有機単成分伝導体の開拓】

電子とプロトンのダイナミックな相関は、生体系では電子伝達系のキノールで重要な役割を果たす。本研究では、分子性物質を舞台として、電子-プロトン系物質の機能性開拓を行っている[5,6]。図2のように、カテコール縮環系ドナー $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ [6]において塩基存在下で電解を行うと、1つプロトンを失い、ドナーが酸化されるため中性の単成分純有機伝導体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ が得られた。さらに、この重水素体 $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ を作成したところ、室温では同構造をとり、水素および重水素は $[\text{O}\cdots\text{H(D)}\cdots\text{O}]^{-1}$ において、 $d_{\text{OO}} = 2.486(5)$ Å [2.483(4) Å]の中心に位置する。しかし、30Kでは水素体ではそのまま中心に居るが、重水素は酸素に寄ることが放射光 X

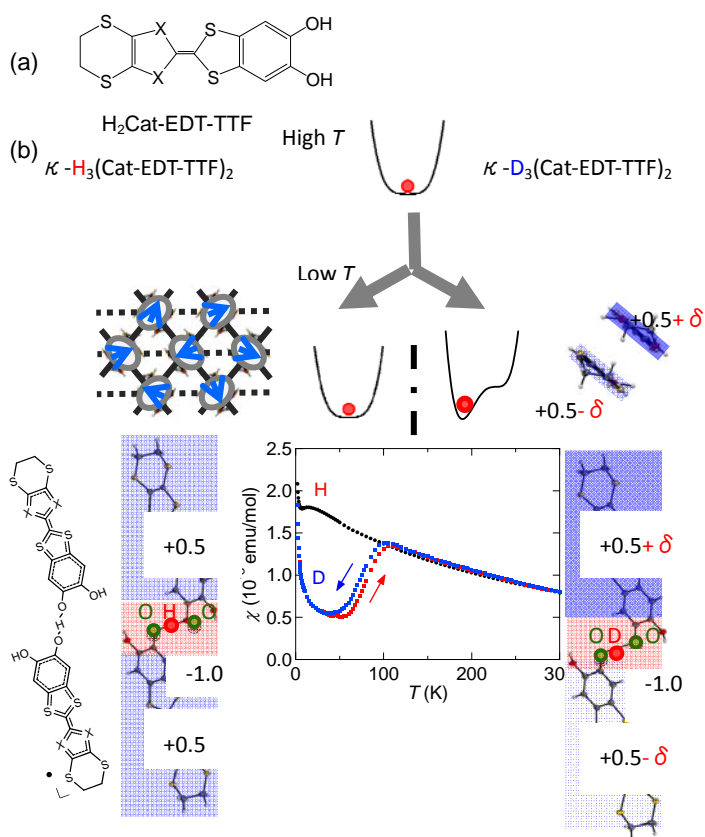


図2 (a) $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ の分子構造。(b) 単成分純有機伝導体である $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ とその重水素体は、室温では同構造であるが、100K以下で、重水素が2量体ユニットの中心からずれ、カップルした電子系も異なる基底状態を持つ。

その際、図2(b)のように100K以下で両者の磁化率の振る舞いも大きく異なり、プロトンと電子系が相関していることが示された。このように、重水素効果で電子系の基底状態まで変化する系は大変に珍しい。

固体物性において、多彩な分子の自由度を利用する機能性発現は分子科学の根幹であり、凝集様式の発展と相まって、今後益々広範囲に亘って研究されると思う。

この研究は、上田顕、磯野貴之、高橋一志、木俣基、田島裕之、売市幹大、山本薫、薬師久弥、中尾朗子、熊井玲児、小林賢介、中尾裕則、村上洋一、澤博各氏との共同研究です。

【参考文献】[1] H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 051003 (2006). [2] S. Kimura, H. Mori, et al. *Chem. Commun.* **2004**, 2454; *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1457(2006). [3] N. Morinaka, H. Mori et al., *Phys. Rev. B*, **80**, 092508 (2009). [4] S. Niizeki, H. Mori, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 073710 (2008). [5] S. Lee, H. Mori, et al. *Chem. Commun.* **48**, 8673 (2012). [6] H. Kamo, H. Mori, et al. *Tetrahedron. Lett.* **53**, 4385 (2012).