

カテコール縮環 TTF 型純有機伝導体における S/Se 置換効果：  
重水素－電子移動相転移に対する影響

(東大物性研<sup>1</sup>、東理大理<sup>2</sup>、KEK 物構研 PF/CMRC<sup>3</sup>) ○上田 顕<sup>1</sup>、畠山あかり<sup>1,2</sup>、  
榎本真哉<sup>2</sup>、熊井玲児<sup>3</sup>、村上洋一<sup>3</sup>、森 初果<sup>1</sup>

S/Se substitution on purely organic conductors based on catechol-fused TTF  
derivatives: effects on the deuterium- and electron-transfer phase transition

(ISSP, The University of Tokyo<sup>1</sup>, Faculty of Science, Tokyo University of Science<sup>2</sup>,  
KEK-PF/CMRC<sup>3</sup>) ○Akira Ueda<sup>1</sup>, Akari Hatakeyama<sup>1,2</sup>, Masaya Enomoto<sup>2</sup>, Reiji Kumai<sup>3</sup>,  
Youichi Murakami<sup>3</sup>, Hatsumi Mori<sup>1</sup>

【序】近年我々は、水素結合を介したプロトンや水素原子の移動や変位、秩序-無秩序化などの水素結合の「動的な」効果が電子構造や物性に積極的に関与するような機能性物質の開発に取り組んでいる [1-6]。最近合成に成功した純有機伝導体  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> (**H-TTF**) は、TTF 誘導体が積層した電気伝導層が [O⋯H⋯O]<sup>-1</sup> 型の強い水素結合で連結されたユニークな結晶構造を有しており (図 1) [1]、水素結合のダイナミクスと電子構造や物性の相関・連動に興味を持たれる。実際に、この物質の水素結合部を重水素化した  $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> (**D-TTF**) において、水素結合中の重水素の熱的な移動 (変位) に伴い、電子構造および伝導性・磁性が大きく変化する (半導体⇔絶縁体、常磁性⇔非磁性) 特異な電荷秩序相転移 ( $T_c \sim 185$  K) が観測された [2]。これは、水素体 **H-TTF** において同様の水素移動や相転移が極低温 ( $\sim 50$  mK) に至るまで見られないことと対照的である [3]。

そこで本研究では、この新奇な相転移現象についてさらなる知見を得るため、TTF 骨格の一部の硫黄原子をセレン原子に置換した  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-ST)<sub>2</sub> (**H-ST**) [1] の重水素化体  $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-ST)<sub>2</sub> (**D-ST**) (図 1) を作成し、その構造や物性を詳細に調査した[4]。

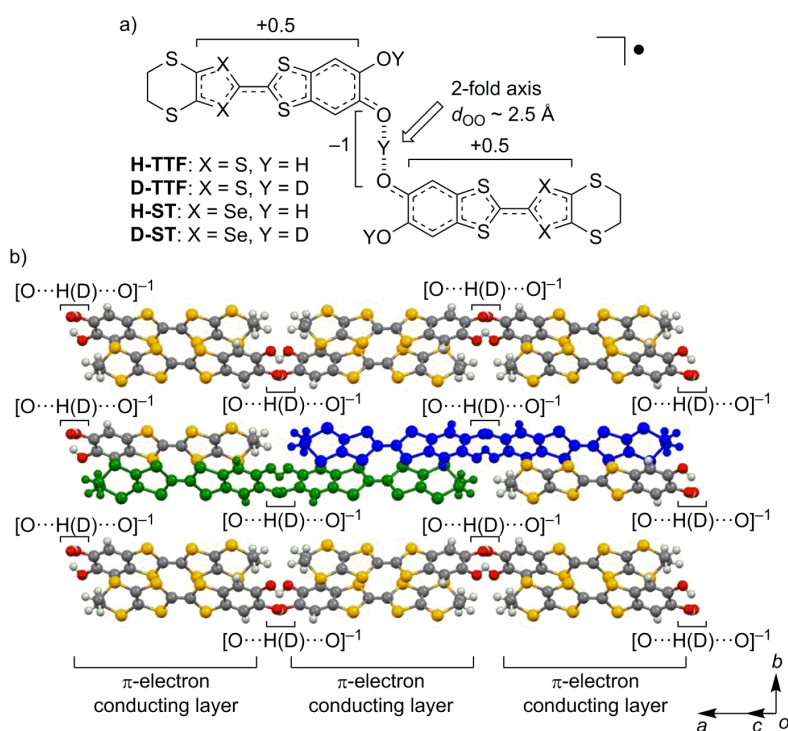


図 1. 純有機伝導体 **H-TTF**, **D-TTF**, **H-ST**, **D-ST** の a) 水素結合ユニットの化学構造と b) 室温下での結晶構造

【結果と考察】 **D-ST** の単結晶は、対応するセレン置換ドナー分子  $\text{H}_2\text{Cat-EDT-ST}$  [5] を用い、**D-TTF** と同様の方法で電解酸化することで合成した [4]。得られた **D-ST** の電気抵抗率 ( $\rho$ ) および磁化率 ( $\chi$ ) の温度依存性を調べたところ、母体 **D-TTF** で見られたのと同様の  $\rho$  の急激な増加および  $\chi$  の急激な減少が冷却過程において観測された。これは、**D-ST** においても重水素移動をトリガーとする電荷秩序相転移が生じ、常磁性半導体から非磁性絶縁体へのスイッチングが起きていることを示唆している。その一方で、興味深いことに、転移に伴う両者の  $\rho$  の増加度合いには有意な差が見られた。すなわち、**D-TTF** よりも **D-ST** の方が  $\rho$  の増加度合いが一桁小さく、絶縁化の度合いが軽減されていた。また、**D-ST** の転移温度  $T_c$  は  $\sim 195 \text{ K}$  であり、**D-TTF** よりも  $\sim 10 \text{ K}$  程度高いことが明らかとなった。

S/Se 置換に由来するこのような相違点について構造的観点から考察するため、シンクロトロン放射光を用いた詳細な単結晶 X 線構造解析を KEK-PF にて行った。その結果、**D-ST** においても **D-TTF** と同様の構造相転移 ( $C2/c \leftrightarrow P-1$ ) が生じ、右図に示したような  $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$  部の重水素移動とこれに伴う ST (TTF) 骨格間での電子移動 (電荷不均化)、そして伝導層内での電荷秩序化が起きていることが確認できた。その一方で、両者の電荷不均化度は有意に異なっており (**D-TTF**:  $+0.91$  vs  $+0.09$ , **D-ST**:  $+0.80$  vs  $+0.20$ )、この違いが上記した  $\rho$  の増加度合いの違いなど両者の物性・電子構造に影響を及ぼしていることが分かった。また、従来、水素結合部の  $\text{O}\cdots\text{O}$  距離と転移温度  $T_c$  は比例関係にあるが、今回の

系では、これに反して、 $T_c$  が高い **D-ST** の方が **D-TTF** より若干短い  $\text{O}\cdots\text{O}$  距離を有していた。この結果は、本系における  $\pi$  電子骨格の S/Se 置換が、伝導層内における分子間相互作用のみならず、伝導層間の水素結合部のダイナミクスに対しても影響を及ぼしていることを示唆しており大変興味深い。発表では、今回明らかにした **D-ST** の構造・物性をこれまでに合成した 3 種の化合物と詳細に比較し、この相転移現象に対する  $\pi$  電子骨格の S/Se 置換効果や水素結合部の H/D 置換効果について議論する予定である [4]。

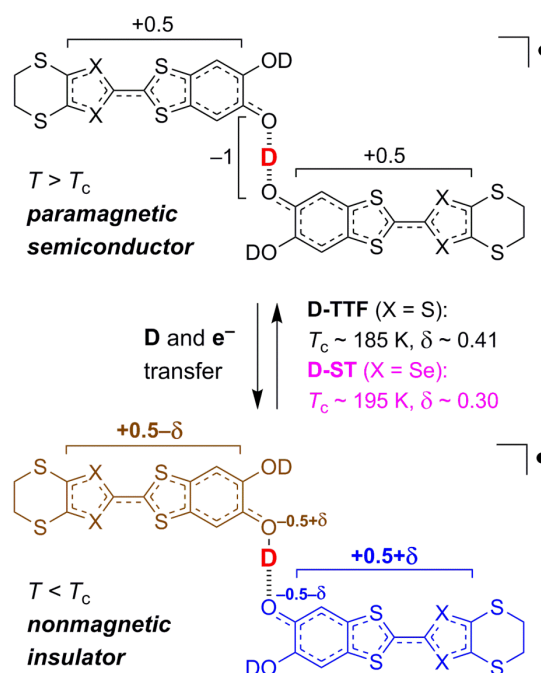


図 2. **D-TTF** と **D-ST** の相転移温度および電荷不均化度合いの比較

【参考文献】 [1] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, *4*, 1344. [2] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12184. [3] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 177201. [4] Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, accepted. [5] Kamo, H.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4385. [6] Yoshida, J.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15557.