

4P090

水素結合型分子導体 $H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ における
 H/D 同位体効果による相転移機構の理論的解析
 (横浜市大院・生命ナノ*, 広島市大・情報科学**)

○山本魁知*, 兼松佑典**, 立川仁典*

Theoretical analysis of phase transition mechanism by H/D isotope effect in
 hydrogen-bonded molecular conductor $H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$

(Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City Univ. *,
 Faculty of Information Sciences, Hiroshima City Univ. **)

OKaichi Yamamoto*, Yusuke Kanematsu**, Masanori Tachikawa*

【序論】 近年、カテコールをテトラチアフルバレンに縮環させた $H_2\text{Cat-EDT-TTF}$ が、水素結合により連結した $H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ (以下 $\kappa\text{-H}$) (図 1) のみからなる水素結合型純有機導体結晶が、森、上田らによって開発された^[1]。 $\kappa\text{-H}$ と、その重水素化体である $\kappa\text{-D}$ とでは、電気抵抗率と磁化率の温度依存性において大きく異なっており、 $\kappa\text{-D}$ でのみ 180K 付近で特異的な相転移が起こる事が報告されている^[2]。また X 線構造解析により、室温では $\kappa\text{-H}$ と $\kappa\text{-D}$ とともに水素結合中の水素は酸素原子間の中央に位置するのに対し、50K では $\kappa\text{-H}$ では中央に、 $\kappa\text{-D}$ では片方の酸素原子側に偏った構造が得られている。従って H/D 置換による抵抗率と磁化率の相転移は、この構造の変化によるものであることが強く示唆されている。そこで我々は、 $\kappa\text{-D}$ でのみ生じる特異的な相転移機構を解明するために、水素原子核の量子効果を考慮でき、かつ H/D を区別できる多成分密度汎関数(MC_DFT)法を用いて、有効ポテンシャルエネルギー曲線(PEC)を作成し、水素と重水素の量子性の違いが有効 PEC へ与える影響を解析した。 $\pi\text{-}\pi$ スタッキング等の分子間の相互作用も同時に考慮するために、いくつかのモデル系を用いた計算を行った。その結果、核の量子効果、および分子間相互作用を考慮した H 体と D 体の有効 PEC は大きく異なるということが明らかになった。

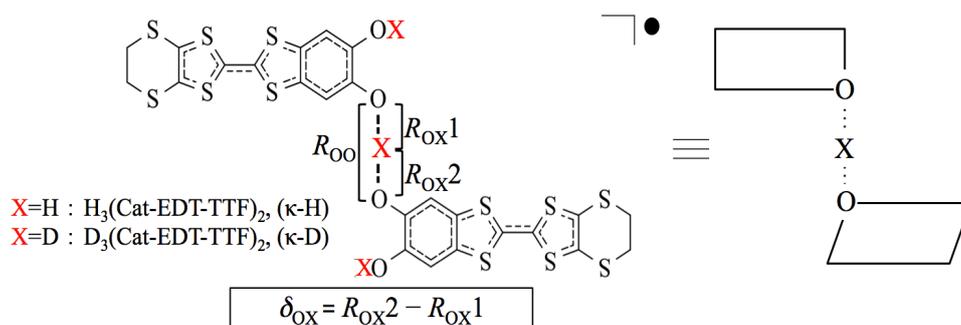


図 1 $\kappa\text{-H(D)}$ の分子構造と、 δ_{OX} と略図の定義

【計算詳細】 計算パッケージには Gaussian09 を用いた。計算対象系として、X 線回折実験により得られた、293, 50K の κ -H、および 270K の κ -D の結晶構造^[1]から、1-9 分子を抜き出したモデル系を作成した。手法には MC_DFT 法^[3]を用い、密度汎関数には M06-2X を用いた。基底関数は、水素結合 [O...H...O] には 6-31++G(d,p) を、その他の原子には 6-31G(d) を用いた。また、水素原子核の基底関数には 1s Gauss 型関数を用いた。

【結果と考察】 50K での κ -H の X 線結晶構造から、一分子のみを切り出したモデル系を 1 unit モデルとし、同様に π - π スタッキングを介して配置する三分子を切り出したモデル系を 3 unit モデルとする。それぞれのモデルで、一つの水素の動きに関する PEC を作成した(図 2)。図 2 より、点線で示した 1 unit モデルの PEC は二重井戸型であるのに対して、実線で示した 3 unit モデルの PEC ではエネルギー障壁はなく、単一井戸型であることが明らかになった。このことから、 κ -H 結晶中の水素は、酸素原子間を自由に行き来しているということが強く示唆された。当日は、293K での κ -H、270K での κ -D での構造も用いて、分子間相互作用を考慮した、1-9 分子のモデル系を用いて得られた PEC から、D 体でのみ相転移が起こる理由について議論する。

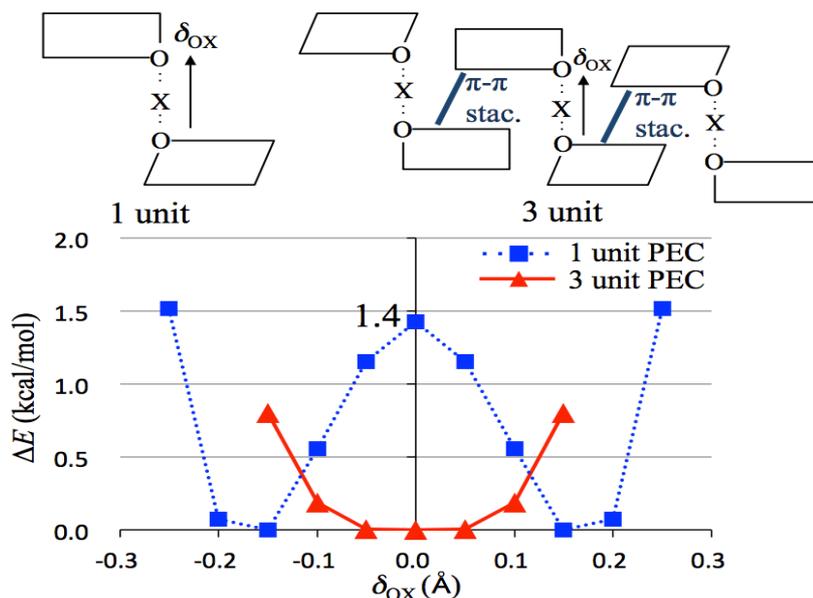


図 2 50K の κ -H の X 線構造を用いた、1, 3 unit モデルを用いて得られた PEC

[1] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami and H. Mori, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344

[2] A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio and Hatsumi Mori, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184–12192

[3] T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 244105