

1C12

## 水素結合型有機伝導体 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-ST)<sub>2</sub> における H/D 同位体効果の理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ<sup>1</sup>, 広島市大・情報科学<sup>2</sup>, FOCUS<sup>3</sup>, 東大物性研<sup>4</sup>)

○山本魁知<sup>1</sup>, 兼松佑典<sup>2</sup>, 長嶋雲兵<sup>3</sup>, 上田顕<sup>4</sup>, 森初果<sup>4</sup>, 立川仁典<sup>1</sup>

### Theoretical analysis of H/D isotope effect in hydrogen-bonded organic conductor $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-ST)<sub>2</sub>

(Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City Univ.<sup>1</sup>,  
Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City Univ.<sup>2</sup>, Foundation for  
Computational Science (FOCUS)<sup>3</sup>, The Institute for Solid State Physics,  
The Univ. of Tokyo<sup>4</sup>)

○Kaichi Yamamoto<sup>1</sup>, Yusuke Kanematsu<sup>2</sup>, Umpei Nagashima<sup>3</sup>,  
Akira Ueda<sup>4</sup>, Hatsumi Mori<sup>4</sup>, Masanori Tachikawa<sup>1</sup>

【序論】近年森グループにより、図 1 に示すようなカテコールをテトラチアフルバレンに縮環させた H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF が、水素結合により連結した有機伝導体、 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF/ST)<sub>2</sub> (以下 H-TTF/H-ST)、及びその重水素置換体  $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF/ST)<sub>2</sub> (以下 D-TTF/ST) が開発された<sup>[1-3]</sup>。これら分子の X 線構造は、TTF 体では H 体の  $R_{OO}$  ( $R_{OO}^H$ ) の方が長く (H-TTF: 2.486(5) Å, D-TTF: 2.501(2) Å)、一方で ST 体においては D 体の  $R_{OO}$  ( $R_{OO}^D$ ) の方が長い (H-ST: 2.509(8) Å, D-ST: 2.497(6) Å) ことが報告されている。この様に S/Se の置換によって同位体効果が逆転する理由を解明する事を目的に、隣接ユニットとの分子間相互作用を効果的に取り込んで選定したモデル系を用いて、水素結合中の水素の位置 ( $\delta_{OX}$ ) と、酸素原子間距離 ( $R_{OO}$ ) に関して、量子効果を考慮した有効ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を作成した。270 K における H-ST、D-ST の X 線構造を用いた有効 PES を比較したところ、ST 体における  $R_{OO}$  の大小関係を定性的に再現する事ができた。

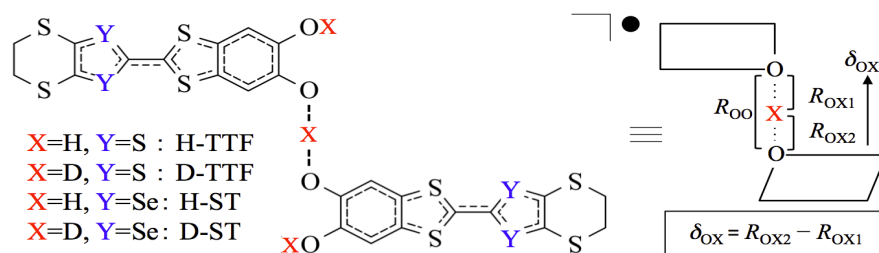


図 1. H(D)-TTF/ST の分子構造と  $R_{OO}$ 、 $\delta_{OX}$  と略図の定義

【計算詳細】計算パッケージには Gaussian09 を用いた。計算対象分子には、270 K における H-ST と D-ST の X 線構造<sup>[1,3]</sup>から、3 ユニットの抜き出したモデルを用いた (図 2a))。手法には非制限の密度汎関数法と、H/D を区別でき、かつ原子核の量子効果を取り込む事ができる多成分密度汎関数法<sup>[4]</sup>を採用し、ともに電子交換相関汎関数として M05-2X を用いた。電子基底関数には水素結合 [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。水

素原子核の基底関数には 1s Gauss 型関数を用いた<sup>[5]</sup>。

【結果と考察】まず、分子間相互作用が水素の移動に影響するか否かを確認した。1-9 分子のモデル系を用いて、それぞれの水素の移動に関するポテンシャルエネルギー曲線(PEC)を比較したところ、3-unit モデルで取り込んだ face-to-face の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが PEC の形状に大きく影響することが明らかとなった。このことは、明らかに  $\pi$  電子と水素結合ダイナミクスがカップリングしている事を示唆している。選定した 3-unit モデルを用いて、量子効果を取り込んだ有効 PEC を作成したところ、H-ST(270, 50 K)と D-ST(270 K)の構造を用いた全ての PEC でエネルギー障壁がほぼない(0.04 kcal/mol 以下)、single-well のポテンシャル形状となった。これは、H-ST(270, 50 K)と D-ST(270 K)の X 線構造において、水素結合中の水素や重水素が、重原子間の中央に位置していることと良く一致している。最後に、270 K の H-ST と D-ST の X 線構造を用いた 3-unit モデルで、 $\delta_{ox}$  と  $R_{oo}$  に関する有効 PES を作成したところ、minimum はどちらも  $\delta_{ox}=0.00$  Å の位置にみられた。 $\delta_{ox}=0.00$  Å における  $R_{oo}$  の変化に伴うエネルギー変化を図 2b)に示す。二次の多項式近似により minimum を見積もった結果、H-ST では 2.42 Å、D-ST では 2.37 Å となり、実験値の  $R_{oo}$  の大小関係を定性的に再現することができた。 $R_{oo}^H > R_{oo}^D$  となるのは、共有結合 O...H(D)において、 $R_{O...H} > R_{O...D}$  となることに起因していると考えられる。

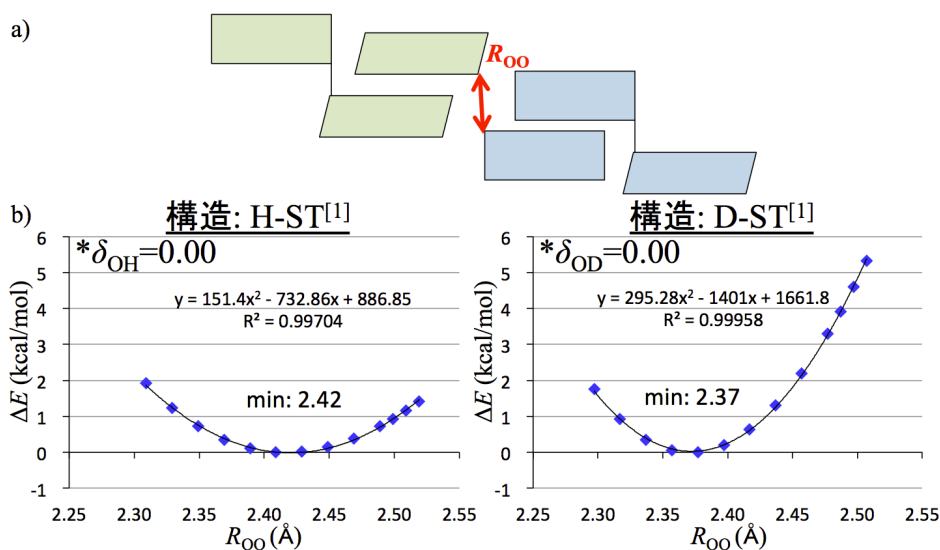


図 2. a) 3-unit モデルの略図。b) H-ST と D-ST の 3-unit モデルにおける、 $\delta_{ox}=0.00$  の位置での  $R_{oo}$  の変化に伴うエネルギー変化。

[1] T. Isono, A. Ueda, H. Mori *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344.

[2] A. Ueda, H. Mori, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184–12192.

[3] A. Ueda, H. Mori, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1-10.

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

[5] T. Ishimoto, M. Tachikawa, U. Nagashima, *Int. J. Quant. Chem.* **2006**, 106, 1465-1476.