

水素結合型有機伝導体における H/D 同位体効果の理論的解析

山本魁知 (横浜市大院)、兼松佑典 (広島市大)、長嶋雲兵 (FOCUS)
上田顕 (物性研)、森初果 (物性研)、立川仁典 (横浜市大院)

近年森グループにより、図 1 に示すようなテトラチアフルバレン(TTF)骨格に基づいた水素結合型有機伝導体、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂ (以下 H-TTF/H-ST)、及びその重水素置換体 κ -D₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂ (以下 D-TTF/D-ST)が開発された^[1-3]。X 線構造解析により、TTF 体においては H 体の R_{OO} の方が長く (H-TTF:

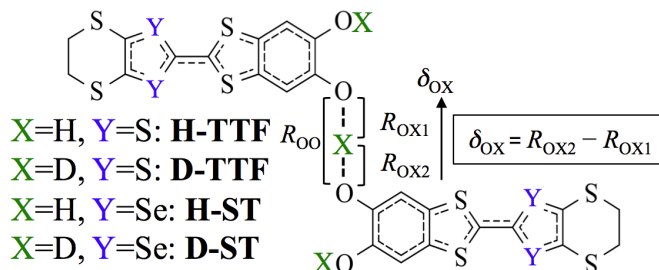


図 1. H(D)-TTF/ST の分子構造と R_{OO} 、 δ_{OX} の定義

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} 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。この様に同位体効果が逆転する原因を理論的に解明する為に、我々は隣接ユニット(サイト)との相互作用を効果的に取り込んだいくつものモデル系を用いて、水素結合中の水素の移動に関する有効ポテンシャルエネルギー曲線(PEC)と、水素結合中の水素の位置(δ_{OX})と R_{OO} に関する有効ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を作成した。計算には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法(MC_DFT)を用い、汎関数には M05-2X を用いた。電子に対する基底関数には、水素結合部位[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。また水素原子核には 1s Gauss 型基底関数を用いた。

ST 体の PEC を比較したところ、 π 電子系に起因するユニット間相互作用と、水素原子核の量子効果は、PEC 形状を劇的に変化させることが明らかとなった。また、有効 PES において、H-ST と D-ST とともに、minimum は $\delta_{OH(D)}=0.00$ の位置に得られた。 $\delta_{OH(D)}=0.00$ における R_{OO} の変化に対するエネルギーの変化を図 2 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。これは、水素原子核の量子効果と、 π 電子による相互作用を効果的に取り込んだことに起因していると考えられる。

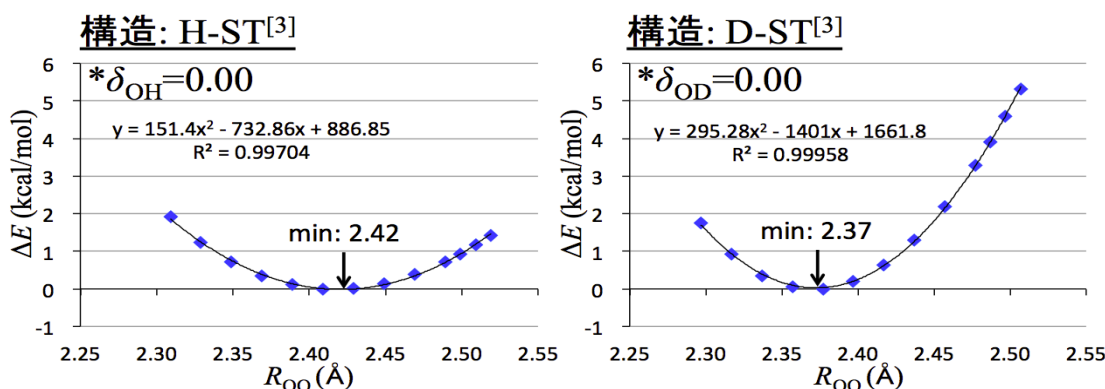


図 2. H-ST と D-ST の 3-unit モデルにおける、 $\delta_{OX}=0.00$ の位置での R_{OO} の変化に伴うエネルギー変化

- [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