

氏名	森 初果
所属機関	東京大学
研究題目	革新的プロトエレクトロニクス有機材料の開発

1. 研究の目的

生命は30億年の昔から光をエネルギーに変換する際、電子とプロトンを上手く利用してきました。それに対して我々人類は、プロトン機能性と電子機能性を別々に利用し進化させてきました。プロトンと電子を同時に利用することは、より「自然」なエネルギー変換技術として今後究明されるべきテーマです。

本研究は、エネルギー変換材料や次世代電子デバイスとして、電子とプロトンがカップルした革新的な純有機機能性材料の開発を目標としております。ここで用いる有機材料は、構成単位の分子を設計・制御でき、原料も低コストで、自由に折り曲げられる柔軟さが注目を集めています。この有機物質の特性を最大限に引き出した新しいプロト・エレクトロニクス有機材料として、「プロトンスイッチングセンサー材料」の開発を目指します。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

【手法】

「プロトンと π 電子がカップルする機能性の発現」を目指して、「プロトン機能性」を担うカテコール(Cat)分子と、「 π 電子機能性」を創出するために酸化還元能を有するテトラチアフバレン(TTF)分子を縮環(融合)してCat-TTFを合成した。前者 Cat は水素と重水素を、後者 TTF は化学修飾した TTF 誘導体を用いて、新規プロトン- π 電子系有機結晶 κ -Y₃(Cat-EDT-TXF)₂ (X, Y = S, H; 水素体, Se, H; セレン化水素体, S, D; 重水素体, Se, D; セレン化重水素体)を次のように作製した。有機溶媒に溶解した H₂Cat-EDT-TXF ドナー分子を、弱塩基 (2, 2-ピピリジン)で脱プロトンしながら、電解質であるヘキサフルオロりん酸テトラブチルアンモニウム(TBAPF₆)の存在下、電気化学的に定電流で酸化しながら結晶成長すると(電気化学的成長法)、黒色の純有機結晶 κ -H₃(Cat-EDT-TXF)₂ が得られた。各重水素体 κ -D₃(Cat-EDT-TXF)₂ については、重メタノールを含む混合溶媒を用いて結晶成長を行った。

さらに、この結晶の水素原子まで含めた結晶構造を、高エネルギー研究所の放射光 BL-8A で収集したデータで解析し、さらにその電子構造を Gaussian プログラム、強結合近似のバンド計算で求め、静磁化率の温度依存性を SQUID で、電気抵抗率の温度依存性を 4 端子交流法で測定し、プロトンと π 電子がカップルした新しいプロトンスイッチング機能性を調べた。

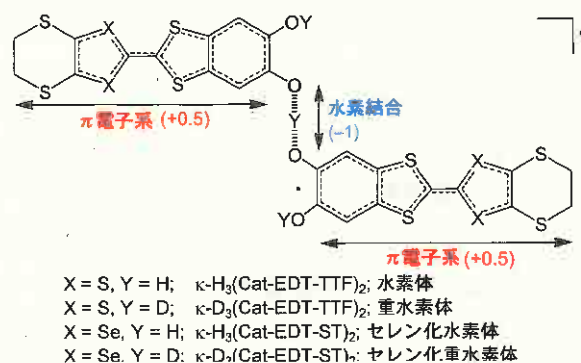


図 1 プロトンと電子がカップルした水素結合ユニット。+0.5 の電荷をもつパイ電子系が、(OH)⁻¹ 水素結合で連結された水素体、および (OD)⁻¹ の重水素体があり、後者がスイッチング現象を示す。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

【成果】

本課題のプロトン- π 電子カップル系では、「重水素移動とカップルした π 電子の移動による伝導性と磁性のスイッチング」という大変珍しいプロトンスイッチング現象を見出したので紹介する。

まず、水素体 κ - H_3 (Cat-EDT-TXF) $_2$ ($X = S, Se$)については、理論で予言され、これまで長年探索されていた、量子的な揺らぎで電子の長距離秩序がみられない「量子スピン液体状態」であることを本研究で発見した。[1] これらの水素体は、三角格子の頂点にある電子スピンの三つ巴となる背景の中で、電子スピンのプロトンの量子プロトントンネリングとカップルして揺らぐため、長距離秩序化しないことが最近、明らかとなっている。図2に示すように、水素体およびセレン化水素体において電気伝導率は室温で $\sigma = 4$ および 19 S cm^{-1} 、活性化エネルギー $E_a = 0.11$ および 0.05 eV の半導体で、磁化率も、 $J = -80$ および -130 K の三角格子のハイゼンベルグ型で低温まで最適化され、トルク測定でも 50 mK と $J/1000$ まで秩序化しないスピン液体であることを本研究では調べた。[1]

それに対して、重水素体およびセレン化重水素体は、室温の伝導率はほぼ変わらず $\sigma = 6$ および 23 S cm^{-1} で、室温からスイッチングする前までは、活性化エネルギーが水素体よりやや小さい $E_a = 0.08$ および 0.02 eV の半導体であるが、 185 および 195 K で抵抗率のスイッチングが起こり、温度低下とともに抵抗率も急上昇する。磁化率も、 185 および 195 K までは水素体とほぼ同じ振る舞いを示すが、抵抗率の切り替えと同じ温度で、非磁性へスイッチングを起こすことが明らかとなった。このように、 185 K 、 195 K と 200 K 近くの重水素同位体効果は、誘電体でも見られず、我々の知る限り最高の値である。[2]

そこで、このスイッチングの起源を結晶構造から解き明かすために、高エネルギー研究所の放射光施設で、スイッチング温度前後の詳細な構造決定を行った。水素結合ユニットの中心に位置する水素結合 $O..H..O$ 、 $O..D..O$ の部分であるが、 270 K では水素も重水素も、酸素原子間中心の2回軸上にあり、対称的である。 $O..O$ 距離は水素体で $2.486(5) \text{ \AA}$ 、重水素体で $2.501(2) \text{ \AA}$ と後者の方が少しだけ長い。これらの結晶を冷却し、 50 K で測定したところ、水素体の水素の電子密度は中心に留まり、水素結合は対称的であるのに対し、重水素体は 185 K 以下で空間群が $C2/c$ から $P-1$ に構造変化し、 OO 距離は転移前後で変わらないものの、伝導性および磁性のスイッチングとともに重水素の位置も中心から偏り、 $O..D..O$ と非対称化することが放射光 X 線による電子密度分布で明らかとなった。

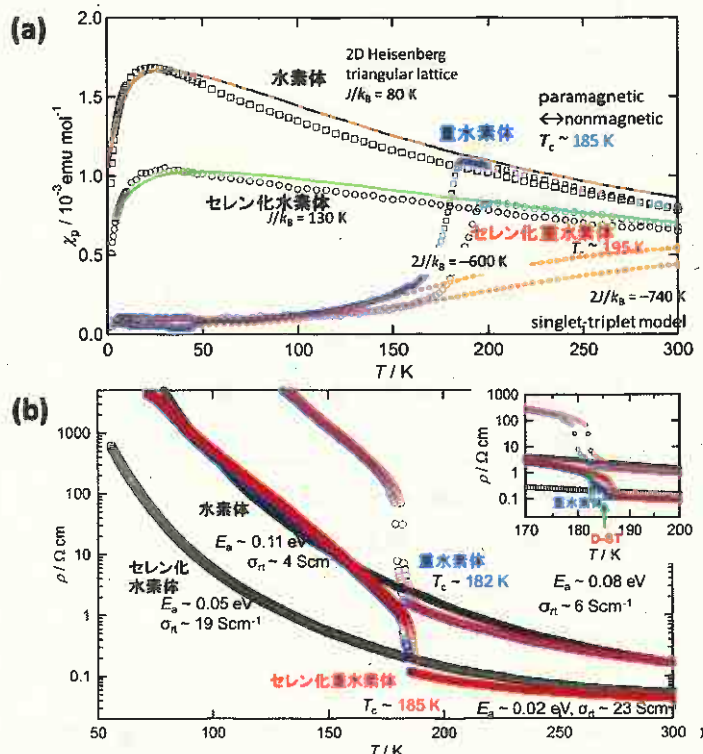


図2 新規プロトン- π 電子系有機結晶 κ - Y_3 (Cat-EDT-TXF) $_2$ ($X, Y = S, H$; 水素体, Se, H ; セレン化水素体, S, D ; 重水素体, Se, D ; セレン化重水素体)の(a)磁性、および(b)伝導性スイッチング。

水素ユニットの中心で、重水素が中心から ~ 0.25 Å 偏ると、水素結合が $[O^{-0.5}..D..O^{-0.5}]$ から $[O^{-0.06}..D..O^{-0.94}]$ へと変化する。それに伴い π 電子系も両側部分の中性を確保するため、 -0.44 価の π 電子が移動して、水素結合ユニットの π 電子の価数は、 $(+0.5, +0.5)$ から $(+0.06, +0.94)$ と非対称化する。つまり、水素結合ユニット全体の電荷に変化はないが、重水素移動、およびそれと協奏した π 電子移動により、中心の水素結合の非対称化、およびそれと協奏した π 電子状態のスイッチングが起きた。

水素結合ユニットの π 電子状態の変化は、集積体である有機結晶の電子状態とも連動している。重水素体の270 Kでは、二量体 $(+0.5, +0.5)$ に $S = 1/2$ のスピンの局在する「ダイマーモット絶縁体状態」である。この結晶が冷却されると185 Kで重水素移動を契機とする π 電子系の電荷不均化が起こり、二量体 $(+0.5, +0.5)$ は、2種類の二量体として $(\sim +1, \sim +1)$ と $(\sim 0, \sim 0)$ に分かれ、前者はスピン一重項状態を形成する。このように、水素を重水素に置換することにより、室温では同じ電子状態であるにもかかわらず、低温では重水素と π 電子が協奏し、全く異なる基底電子状態を与えるのは世界初で、大変興味深い。

3. 研究の結論、今後の課題

本課題では、革新的プロトエレクトロニクス有機材料として、新たなプロトン- π 電子カップリング系として、水素体では「量子スピン液体」、重水素体では「プロトンスイッチングセンサー」 κ - $Y_3(\text{Cat-EDT-TXF})_2$ ($Y = S, H$; 水素体, Se, H ; セレン化水素体, S, D ; 重水素体, Se, D ; セレン化重水素体)の開発に成功した。

図3に示すように、室温では、水素体より重水素体の方が、水素結合間距離 $O..O$ がやや長く、対称的なプロトンポテンシャルカーブもやや深い。サンプルを冷やすと水素体の中心の水素は、低いエネルギー障壁、および高いゼロ点エネルギーやプロトントンネリングなどの量子効果により、少なくとも50mKまでは量子揺らぎをするため、 π 電子も秩序化せず、大変珍しい「量子スピン液体」状態であることが明らかとなった。

一方、重水素体は、室温ではポテンシャルカーブ中を熱振動しているが、185Kでエネルギー障壁を超えられなくなり、水素結合は非対称化し、無秩序-秩序化が起こる。それと共に、 π 電子の電荷も移動して、 $(+0.5, +0.5)$ から $(0, +1)$ に電荷整列するため、伝導性も半導体-絶縁体、磁性も常磁性-非磁性水スイッチングが起こる。通常、このような電荷秩序は電子のクーロン反発で起こるが、本課題のように、重水素の移動に伴う伝導性および磁性のスイッチングは世界初である。

今後、電場、光、圧力などの外場によって、電子あるいはプロトンをコントロールすることにより、新たなプロトン-電子カップリング機能の発現を狙う予定である。ちなみに、水素体はスイッチングをしないが、圧力をかけると、新たなスイッチングが見えて絶縁化すること、また電場では、低抵抗にスイッチングすることが、予備的な測定から見出されている。また、プロトンスイッチングサム膜を世界で初めて作り、電場での応答を調べているところである。このように、薄膜のデバイスへの応用も現在進行中である。

このような研究が推進することができたのも、矢崎科学技術振興記念財団による研究助成のおかげで、心より感謝いたします。

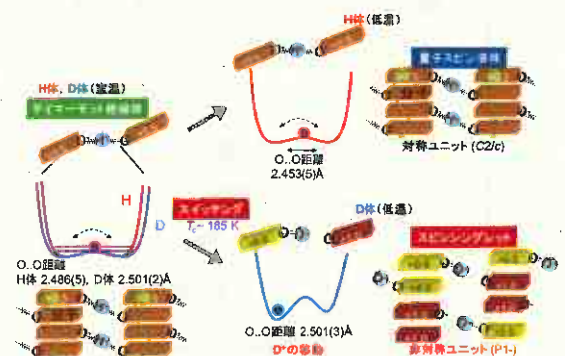


図2 新規プロトン- π 電子系有機結晶 κ - $Y_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ ($Y = H$; 水素(H)体, $Y = D$; 重水素(D)体)において、室温では両者とも絶縁体であるが、低温でH体は、プロトンのトンネリングで量子スピン液体になるのに対し、D体は、重水素の無秩序-秩序化により、 π 電子間で電荷移動を起こし、伝導性と磁性のスイッチング現象が見いだされた。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

エネルギー自給率が4%であり、地下資源が決して豊かとはいえない我国では、将来にわたって、持続可能なエネルギー源、システムを確保すること、また環境調和型の新材料を開発することが喫緊の課題となっています。本課題では、電子—プロトン連動型の有機機能性材料およびエネルギー変換材料の開発を行うことにより、元素として豊富にある炭素、水素、窒素からなる環境調和型有機材料を基盤として、純有機単成分からなる金属電極やスイッチングセンサーなどの新たな機能性を持つ有機エレクトロニクスに挑むことを目指しており、大きな社会的インパクトをもつと考えられます。

4. 2. 学術的価値

生命は30億年の昔から光をエネルギーに変換する際、電子とプロトンのダイナミクスの連動を利用してきました。それに対して我々人類は、電子機能性とプロトン機能性とを別々に利用し進化させてきました。プロトンと電子を同時に利用することは、より「自然」なエネルギー変換技術として今後究明されるべきテーマです。

本申請では、この電子—プロトン連動をした有機機能性材料やエネルギー変換材料の開発を推進しており、このオリジナルな有機エレクトロニクス材料の開発、物性研究、および設計原理の提案は、学術、および新しい技術の発展に大きく貢献致します。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

- [1] “Gapless Quantum Spin Liquid in an Organic Spin-1/2 Triangular Lattice $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ ”, T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, 112, 177201(2014). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.177201) (プレスリリース)
- [2] “Systematic Variations in the Charge-Glass-Forming Ability of Geometrically Frustrated $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ Organic Conductors”, T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, A. Ueda, H. Mori, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83, 083602(2014). DOI: 10.7566/JPSJ.83.083602
- [3] “Uniaxial Strain Effect of the Moderately Dimerized Molecular Conductor $\beta\text{-(meso-DMBEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ ”, Y. Nishida, T. Isono, A. Ueda, and H. Mori, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 3845–3849 (2014). DOI:10.1002/ejic.201402463.
- [4] “Hydrogen-Bond-Dynamics-Based Switching of Conductivity and Magnetism: A Phase Transition Caused by Deuterium and Electron Transfer in a Hydrogen-Bonded Purely Organic Conductor Crystal”, A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio, and H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 (34), pp 12184–12192. DOI: 10.1021/ja507132m 3. (プレスリリース)
- [5] “Mixed-Valence Biferrocenium Salts of $X_n\text{-TCNQ}$ ($X = \text{F, Cl}; n = 1, 2$): Correlation between Molecular Structures and Assembled Structures”, T. Mochida, Y. Funasako, S. Yamazaki, and H. Mori, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 3920–3926 (2014). DOI:10.1002/ejic.201400093.
- [6] “A biferrocenium salt containing paramagnetic tetracyanoquinodimethane hexamers: chargedisproportionation via donor–acceptor interactions”, T. Mochida, Y. Funasako, K. Takahashi, M. Inokuchi, T. Sakurai, S. Ikeda, H. Ohta, H. Mori and M. Uruichi, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 13370–13372. DOI: 10.1039/c4cc06888b.
- [7] “Solid-solid phase interconversion in an organic conductor crystal: hydrogen-bond-mediated dynamic changes in π -stacked molecular arrangement and physical properties”, J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. Commun.*, 2014, 55, 15557–15560. DOI: 10.1039/c4cc07810a.

- [8] "Phase-change memory function of correlated electrons in organic conductors", H. Oike, F. Kagawa, N. Ogawa, Ueda, **H. Mori**, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 91, 041101(R)(1-4) (2015) DOI: 10.1103/PhysRevB.91.041101.
- [9] "Dynamics of Charge Ordering in the Nonlinear Regime of θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄", M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Mori, and H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 84, 033707 (2015). DOI: 10.7566/JPSJ.84.033707
- [10] "Antiferromagnetic Transition in a Novel Star-Shaped High-Spin Fe(III) Tetranuclear Cluster from a Mononuclear Coordination Anion Featuring π -Extended Schiff Base Ligands", K. Takahashi, K. Kawamukai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, E. Einaga, Yasuaki, **H. Mori**, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, *Chem. Lett.*, 44, 840-842 (2015). doi:10.1246/cl.150196
- [11] "Modulation of Molecular π -Electron System in a Purely Organic Conductor that shows Hydrogen-bond-dynamics-based Switching of Conductivity and Magnetism". A. Ueda, A. Hatakeyama, M. Enomoto, R. Kumai, Y. Murakami, and **H. Mori**, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 15020–15028, DOI: 10.1002/chem.201502047.
- [12] "Synthesis of racemic and chiral BEDT-TTF derivatives possessing hydroxyl groups and their achiral and chiral charge transfer complexes", S. J. Krivickas, C. Hashimoto, J. Yoshida, A. Ueda, K. Takahashi, J. D. Wallis, and **H. Mori**, *Beil. J. Org. Chem.*, 2015, 11, 1561-1569, *Beil. J. Org. Chem.*, 2015, 11, 1561-1569. doi:10.3762/bjoc.11.172
- [13] "Unexpected Formation of ortho-Benzoquinone-fused Tetraselenafulvalene (TSF): Synthesis, Structures, and Properties of a Novel TSF-based Donor-acceptor Dyad", Akira Ueda, Hiromichi Kamo, **Hatsumi Mori**, *Chem. Lett.*, 2015, 44, 1538–1540, <http://doi.org/10.1246/cl.150701>.
- [14] "Novel electronic ferroelectricity in an organic charge-order insulator investigated with terahertz-pump optical-probe spectroscopy", H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, Y. Kinoshita, M. Sotome, N. Kida, K. Yamamoto, K. Iwano, Y. Matsumoto, S. Watanabe, Y. Shimoi, M. Suda, H. M. Yamamoto, **H. Mori**, and H. Okamoto, *Scientific Reports* 6, 20571:1-10 (2016). DOI: 10.1038/srep20571
- [15] "Theoretical study of H/D isotope effect on phase transition of hydrogen-bonded organic conductor κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂", K. Yamamoto, Y. Kanematsu, U. Nagashima, A. Ueda, **H. Mori**, and M. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 29673-29680. DOI: 10.1039/C6CP05414E
- [16] "Anion substitution in hydrogen-bonded organic conductors: the chemical pressure effect on hydrogen-bond-mediated phase transition", J. Yoshida, A. Ueda, R. Kumai, Y. Murakami, and **H. Mori**, *CrystEngComm*, 19, 367-375 (2017). DOI: 10.1039/c6ce01763k
- [17] "Valency engineering of ionic molecular crystals: Monovalent-divalent phase diagram for bifero-cene-tetracyanoquinodimethane salts", Tomoyuki Mochida, Yusuke Funasako, Takahiro Akasaka, Mikio Uruichi, and **Hatsumi Mori**, *CrystEngComm*, 2017, 19, 1449-1453 DOI: 10.1039/c7ce00134g
- [18] "Improved stability of a metallic state in benzothienobenzothiophene-based molecular conductors: an effective increase of dimensionality with hydrogen bonds", T. Higashino, A. Ueda, J. Yoshida, and **H. Mori**, *Chemical Communications*, 2017, 53, 3426–3429. DOI: 10.1039/c7cc00784a
- [19] "Multicomponent DFT study of geometrical H/D isotope effect on hydrogen-bonded organic conductor, κ -H₃(Cat EDT-ST)₂", K. Yamamoto, Y. Kanematsu, U. Nagashima, A. Ueda, **H. Mori**, M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* 674 (2017) 168–172. Doi : 10.1016/j.cplett.2017.02.073
- [20] "Thermodynamics of the quantum spin liquid state of the single-component dimer Mott system κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂", S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Ueda, and **H. Mori**, *Phys. Rev. B*, 95, 184425(1-5) (2017).
- [21] "Visualization of a nonlinear conducting path in an organic molecular ferroelectric by using emission of terahertz radiation", M. Sotome, N. Kida, Y. Kinoshita, H. Yamakawa, T. Miyamoto, **H. Mori**, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B*, 95, 241102(R) (2017).