

有機結晶を舞台とした π 電子-プロトンカップリング物性の新展開



森 初果

東京大学物性研究所
hmori@issp.u-tokyo.ac.jp

電子の波動性と粒子性が拮抗することで多彩な電子物性を与える強相関電子系は、d電子系の遷移金属酸化物、f電子系の金属間化合物とともに、 π 電子系有機伝導体でも物性研究が盛んに行われている。強相関電子系では、強い「電子-電子」のクーロン斥力エネルギーにより一電子近似が破たんする。そして、このクーロン斥力エネルギーが、電子の運動エネルギーと拮抗し、大変興味深い物性現象が観測されている。例えば、電子間のクーロン斥力（電子相関）が、電子の運動エネルギーよりも上回るために出現する絶縁相（モット絶縁相あるいは電荷秩序絶縁相）の系に圧力を印加すると、分子間の相互作用が増加し、電子の運動エネルギーが電子間斥力に勝って、劇的に金属相へ転移したり、絶縁相から金属相へ変化する途上で、型破りな超伝導相が出現する。このように、有機伝導体についての物性研究は、無機伝導体とも共通の基盤を持ちながら、 π 電子固体を舞台として、電子の電荷、格子、スピン、軌道の自由度で表される伝導性および磁性を中心として発展してきた。

一方、電子の次に軽く、量子性を有するプロトンを用いた「プロトン固体物性」も独立に研究されてきた。例えば、水素結合中のプロトンの位置に依存した分極を用いる水素結合型誘電体がある。低温でプロトントンネリングによる量子揺らぎが効くと、量子常誘電性を示す。また、重水素同位体効果により、水素結合中の重水素が熱的な無秩序状態から、低温で秩序状態へ転移すると、常誘電相から、反強誘電/強誘電相への転移が起こることが観測されている。

近年、独立に研究されていた「 π 電子固体物性」と「プロトン固体物性」が、有機結晶を舞台としてカップルし、各々単独では見られない、新たな固体物性である「 π

電子-プロトンカップリング固体物性」を創出している。この舞台となる有機結晶の最大の特徴は、分子が構成単位であるので、分子内および分子間に多様な「分子自由度」があること、また、構成分子から分子集積体まで、設計・制御できる点にある。

π 電子-プロトンカップリング系のモデル物質として、キンヒドロロンが知られている。この結晶は、プロトン受容性および電子受容性を持つパラベンゾキノンとプロトン供与性および電子供与性を持つジヒドロキシベンゼンの2種分子の共結晶である。4 GPaの高圧下でプロトンと電荷双方の分子間移動があり、興味深いことに、 π 電子-プロトンがカップルして、2種の分子から単成分分子となり、エネルギー共鳴状態となっていることが赤外分光から確認されている。

また、近年開発された水素結合型室温有機強誘電体では、水素結合中のプロトンの移動ばかりでなく、それに伴う電子分極が大きく寄与し、 π 電子-プロトンカップリング系強誘電状態になっていることが明らかにされている。

さらに、 π 電子とプロトンがカップルした強相関電子系有機伝導体が近年合成されている。ここでは、水素結合プロトンの量子常誘電性とカップルした π 電子系の量子スピン液体状態や、水素結合中の重水素の熱的な無秩序-秩序転移を起因とした電気伝導性や磁性のスイッチング現象など、特異なカップリング物性が見出されている。

有機結晶は、構成分子が柔らかく、かつ弱い分子間相互作用で集積しているため、小さな外場（電場、磁場、光、圧力）で大きな応答を示す。ゆえに、外場応答から π 電子とプロトンのカップリング現象が制御できるのである。

—Keywords—

強相関系有機伝導体：

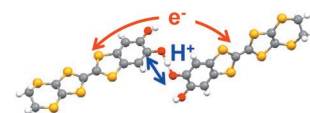
一般に、低分子量分子から成る有機伝導体では、電子間のサイト内あるいはサイト間のクーロン反発 (U, V) とトランスファー積分 (t) が拮抗した状態にあり、一電子近似が破綻している。その結果、金属-絶縁体転移をはじめとする多彩な強相関電子物性が現れる。また、その絶縁相に、圧力、電場などを印可すると、金属相他との競合/協奏で、超伝導、非線形伝導など興味深い外場応答が出現する。

水素結合：

酸素原子や窒素原子など、電気陰性度の高いヘテロ原子の間でプロトンが静電的に安定化された非共有結合の一種。代表的な例として、DNAのらせん構造を安定化する存在として知られる。この数十年の間で、水素結合を利用した多くの機能性有機結晶が合成されてきたが、強相関系有機伝導体に水素結合を導入する試みは比較的歴史が浅く、現在、多くの新物質系が盛んに開拓されている状況である。

プロトンダイナミクス：

水素結合のポテンシャルエネルギー局面は、1)ヘテロ原子とプロトン間の距離、2)ヘテロ原子間距離の2種類の自由度があり、系のプロトンダイナミクスは、2つの自由度の兼ね合いで決定される。これらを制御する外場として、温度や圧力などが一般的に用いられる。プロトンを重水素置換すると、質量の違いからポテンシャルエネルギー局面の形状に差異が生じる。



本記事は規定の長さを超過しておりますが、編集委員会の判断によりこのまま掲載しております。