有機結晶における新機能物性開拓

— π 電子と水素の協奏—

Development of novel functional properties of organic crystals in concert of π -electrons and hydrogens

森 初果

Hatsumi Mori

Organic functional crystals with novel π -electronic states such as (super)conductivity, (anti-/ferro)magnetism, etc. have been vigorously developed. On the other hand, researches of hydrogen-related functionalities such as (anti-/ferro) electrics, proton (super)conductivity, etc. have been also extensively performed. In this article, the novel π -electron-hydrogen concerted organic materials and their functionalities are introduced. This phenomenon with dynamically coupled π electron-hydrogen might be related to biochemical cascade reactions and applicable to novel organic surface and devices.

Keywords: organic functional crystals, hydrogen bond, π -electronic functionality, hydrogen-related functionality, π -electron-hydrogen concerted functionality

1. はじめに

π 電子系分子からなる分子性機能物質の研究は、近年飛躍的な発展を遂げており、伝導性、磁性、誘電性、および光、電場などの外場応答性、そしてその複合機能性など、精力的な物質開発および機能物性研究が進められている¹⁻⁴。筆者らはこれまで、有機結晶中において、この π 電子集団の競合・協奏による新たな伝導性、磁性を中心とした電子機能を探索してきた⁵⁻⁹。さらに最近、この π 電子の次に軽

い粒子として水素、およびそのイオンであるプロトンにも注目し、この π 電子と、水素およびプロトンが静的および動的に協奏する純有機結晶を開発し、新しい機能物性をいくつか見出したのでここに紹介する¹⁰⁻¹⁹。

まず、新たな π 電子機能を求めた物質開発として、Figure 1 (a) のように、有機分子を設計・合成して二量化配列様式を上手く制御したところ、結晶中 [β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆], 分子間の π 電子同士のクーロン斥力で、チェッ

Figure 1. The π -electronic molecular functional materials, (a) and (b), and the hydrogen-related molecular functional materials, (c), have been studied independently. The dynamic π -electron-hydrogen concerted functional materials, (d), developed recently are introduced in this article.

カボード型模様をした π 電子の結晶化（局在化）が起きることが明らかになった⁶。さらに、この結晶に圧力をかけると、 π 電子の局在性と遍歴性が競合して新たに超伝導相が出現することを見出した^{5,8}。また、(b)のように、三角格子上でクーロン斥力がフラストレートした有機結晶 $[\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CsCo(SCN)}_4]$ では、異なる模様を示す2種類の π 電子の結晶が共存・競合する。その有機結晶に外場として電圧を印加すると、結晶化した電子氷が流水のように壊れて流れ、たった3 Vで3桁以上の抵抗が減少する大きな非線形伝導、つまりスイッチング現象が起こる。さらに高抵抗と低抵抗の2状態間を電場で制御すると、直流電圧—交流電流発振を観測した⁹。このように、有機結晶中の π 電子集団の競合・協奏により、局在性と遍歴性が競合する舞台上、圧力や電場などの外場応答として超伝導や非線形伝導など新たな電子機能性が出現することを見出してきた⁵⁻⁹。

上記のような π 電子機能とは独立に、水素が関与した分子機能物性も研究されている。例えば、Figure 1 (c)のように、 SO_4^{2-} が水素結合で連結して1次元鎖を形成している CsHSO_4 の固体中では、水素イオンであるプロトンの拡散が調べられている。この系では150°Cで超プロトン伝導が起こり、伝導率は約3桁程度急増する²⁰。この高温相では、隣の SO_4^{2-} イオンへプロトンを受け渡すために、このアニオンの早い回転が重要な役割を果たすというNMRの観測結果があり、分子イオン運動と関係するプロトン伝導として興味深い²¹。

このように、 π 電子機能と水素が関係する機能物性は、これまで各々独立に調べられてきた。そこで筆者らは、 π 電子と水素が動的に協奏して起こる新しい機能性の開拓を目指して物質開発研究を進めたところ、Figure 1 (d)の π 電子—水素協奏系でいくつかの新しい機能物性¹⁰⁻¹⁹が見出されたので本稿で紹介する²²⁻²⁵。

2. 水素における協奏機能物性

「水素結合」の名付け親はボーリングである。彼は、1931年、 $[\text{F}:\text{H}:\text{F}]^-$ の非共有結合を説明するときに、“hydrogen bond”と初めて記述した^{26,27}。水素結合では、水素原子が2つ以上の原子と結合を作っており、ここではO..H..O結合を考える。この水素結合を作る非共有電子対の相対位置、つまり水素および酸素周りの電子分布により、Hは水素あるいはプロトン、Oは酸素あるいはアニオンとなるが、ここでは水素(H)および酸素(O)と表記する。

これまで、この水素結合の強さと酸素原子間の距離(R_{OO})およびOHの伸縮振動に相関があることが調べられている^{26,27}。有機および無機物質で、O..O(R_{OO})間が2.90–2.70 Åの場合、OH伸縮振動も R_{OO} の減少に伴い、3500から3200 cm^{-1} へと緩やかに減少する「弱い水素結合」であり、2.70–2.60 Åでは3200から2700 cm^{-1} へと減少率が増す

「中程度の水素結合」となり、2.60–2.40 Åでは2700 cm^{-1} から700 cm^{-1} へと劇的に急減する「強い水素結合」に分類される²⁶。特に「強い水素結合」の場合、Figure 2に示すように、O..H..O内で水素を移動させた時のポテンシャルエネルギーカーブの形状は、 R_{OO} の長い方から(c)非対称型のダブルミニマム、(b)対称型のダブルミニマム、(a)対称型のシングルミニマムと大きく変化する。その中でも、(b)対称型のダブルミニマムを持つ水素結合では重水素効果が大きく、O..H..OをO..D..Oにすると R_{OO} が最高で0.027 Å長くなり、幾何学的効果あるいはUbbelohde効果と呼ばれている^{28,29}。その結果、O..H..OよりO..D..Oの方がダブルミニマムポテンシャルエネルギーの障壁は深くなる。また、重水素に比べ水素の方がゼロ点振動のエネルギーが高いという量子効果もある。この幾何学的効果と量子的効果により、協奏的な水素の機能物性である反/強誘電相転移では、約100 Kにも及ぶ大きな同位体効果が観測される。

Figure 3で示すように、2つの SO_4^{2-} 四面体がO..H(D)..Oで水素結合し、水素結合ユニットとなった $\text{K}_3\text{D}_{1-x}\text{H}_x(\text{SO}_4)_2$ [$x = 1, 0$]は、0次元の水素結合系である。 R_{OO} は水素体の $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ で2.493(1) Å、重水素体 $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ で2.519(1) Åと、重水素体の方が $\Delta R_{\text{OO}} = 0.026$ Å長く、大きな幾何学的効果を示す。そのため、重水素体は室温でより深いダブルミニマムポテンシャルエネルギーを有し、さらに、重水素体のゼロ点振動エネルギーは、水素体より低いいため、高温では熱的ホッピングでポテンシャルエネルギー障壁を超えているが、低温では越えられなくなり、重水素原子が協奏的に偏って非対称ポテンシャルエネルギーを作って固体中で揃い、85 Kで反強誘電相転移を起こす。一方水素体は、幾何学的効果のため重水素体より浅いダブルミニマムポテンシャルエネルギーを有し、より高いゼロ点振動エネルギーの量子的な効果も加わり、対称的なポテンシャルエネルギーを低温まで保ち、相転移のない量子常誘電状態となる。このように、同位体効果で水素体より重水素体の方が100 K近く転移温度が上がるのは驚くべきことであるが、誘電体では普通に観測されており、超伝導体や強磁性体など電子物性では見られない現象である。混晶では、常誘電相と反強誘電相が競合し、 $x_c = 0.66$ で臨界的な振る舞いが見

Figure 2. A schematic drawings of (a) single minimum, (b) symmetric double-minimum, and (c) asymmetric potential energy curve as a function of the distance between O and H atoms, where H atom moves linearly between the O...O hydrogen bond^{26,27}.

Figure 3. Proton concentration dependence of transition temperatures in $K_3D_{1-x}H_x(SO_4)_2$ ³⁰, composed of zero dimensional hydrogen bond unit. The hydrogenated crystal ($x = 1$, KHS) is paraelectric down to low temperatures with symmetric potential energy curve, whereas the deuterated crystal ($x = 0$, KDS) shows antiferroelectric order at 85 K with asymmetric one.

Figure 4. Hydrogen bond distance (R_{00}) dependence of relative deuterium isotope shift, $(T_{c,D} - T_{c,H}) / T_{c,H}$. The black circles and black solid circle denote the experimental isotope shift for various antiferro/ferroelectric crystals³¹ and $K_3H(SO_4)_2$ ³⁰, respectively. The molecular crystals $\kappa\text{-Y}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [$Y = \text{H, D}$] with $R_{00} \sim 2.5 \text{ \AA}$ in this article afford the largest isotope shift.

られ、それ以上では反強誘電相の長距離秩序が抑えられている³⁰。

Figure 4 では、高温相で対称型水素結合を持つ 16 個の反／強誘電体について、 R_{00} の距離と、同位体効果による転移温度シフト率 $[(T_{c,D} - T_{c,H}) / T_{c,H}]$ をプロットしている³¹。強い水素結合 $\text{O} \cdots \text{H}(\text{D}) \cdots \text{O}$ の中でも R_{00} の距離が $\sim 2.5 \text{ \AA}$ のとき、最大の幾何学的効果と水素原子の高いゼロ点振動エネルギーによる量子的効果で、同位体による転移温度シフト率は最高値となる。この振る舞いは、反／強誘電体や $K_3H(SO_4)_2$ ばかりでなく、本稿の主題であり、筆者らが開発した純有機結晶 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ でも観測されている^{16,18,19}。重水素効果による転移温度の上昇は、前者が 85 K であるのに対して、筆者らの π 電子—水素協奏系は 185 K と約倍で、我々の知る限り最高の同位体効果が観測されている。詳細については 3.2.3 で述べる。

3. π 電子と水素の協奏機能物性

3.1 π 電子と水素が協奏する系の開発

2 章では、水素における機能物性として、対称型ダブルミニマムポテンシャルエネルギーを熱的にホッピングする無秩序状態から、協奏的に重水素が秩序化する反強誘電相転移について述べた。3 章では、この水素と π 電子が協奏する新たな静的・動的機能物性を開拓したので解説する。

生体系および化学反応において、水および溶媒中におけるエネルギー変換の重要な過程で、電子と水素イオンであるプロトンがカップルした反応を分子レベルで見ることが多い。生命は 30 億年前から光エネルギーを化学エネルギーに変える反応過程で、電子とプロトンの協奏効果を用いている。例えば、光合成の Z 機構では、チラコイド膜内の光化学系 (PSII) で水を分解し、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 、この電子が電子伝達系を移動する時のエネルギーを使って、プロトンを二重脂質膜内に取り込み、膜内外のプロトン濃度勾配を用いて、アデノシン二リン酸 (ADP) からアデノシン三リン酸 (ATP) をまた、光化学系 (PSI) で、ニコチン酸アミドアデニンジヌクレオチドリン酸の酸化体 (NADP^+) から還元体 (NADPH) を作る。特に前者の電子伝達系におけるキノンプールでは、パラベンゾキノンとパラジヒドロキシベンゼン間で変化する際、電子とプロトンの協奏反応が起きている。

この生体系のキノン—ヒドロキノン反応に倣い、我々はプロトンに関わる酸—塩基系と π 電子系を融合して、新たに π 電子と、プロトンおよび水素が協奏する機能物性開拓を行った¹¹。具体的には、Figure 5 に示すように、水素部位としてオルトジヒドロキシベンゼンのカテコール (Cat) を、 π 電子部位として、伝導体として通常用いられるテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体を縮環して融合した Cat-TTF を分子設計した。中性の Cat-EDT-TTF の分子軌道を Gaussian プログラム (U)B3LYP/6-31+G* with PCM(MeCN) を用いて計算すると、最高占有分子軌道 (HOMO) は主に

Figure 5. HOMO molecular orbitals of Cat-EDT-TTF-based molecules. By the removal of protons, HOMO orbitals shift from TTF to catechol side.

TTF 主体の軌道となり、裾野がカテコールの酸素原子まで広がる [Figure 5 (a)]。そして、プロトンを 1 個脱離させてアニオンにすると、分子軌道は混成によりカテコール側にシフトして TTF とカテコールにおける電子密度分布がほぼ等しくなり [Figure 5 (b)]、さらに 2 個目のプロトンも脱離するとジアニオンになり、カテコール主体の分子軌道となる [Figure 5 (c)]。このように、カテコール部位 (Cat-, 水素部分) と TTF 部位 (TTF, π 電子部分) が融合した Cat-TTF は、分子レベルでプロトンの脱着と分子軌道の変化が連動した系であることが分子軌道計算より示された。

実際、合成に係わった研究室の大学院生とスタッフの熱心な取り組みで、保護基を 2 回変える 6 ステップの反応により新規 Cat-TTF 誘導体の合成に 1 年かけて成功した。合成した一連の Cat-TTF 誘導体について酸化還元を調べたところ、Figure 5 の中性分子軌道計算で示されるとおり、TTF 部分の 2 電子酸化還元電位を反映していることが明らかとなった¹¹。

そこで、 π 電子と、プロトンおよび水素が協奏する機能性の発現を目指して、Cat-TTF が構成成分となる有機結晶の作成を試みた。Figure 6 で示すように、有機溶媒に溶解した例えば Cat-EDT-TTF ドナー分子を、弱塩基 (2,2-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-TTF)₂ が得られた^{12,13,16}。2 章の誘電体の KHS (KDP) では、ジアニオン (SO₄)²⁻ が Roo ~2.5 Å の強い O..H..O 水素結合で連結し、水素結合ユニットを形成していた。一方、この κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ では、酸化した π 電子系 TTF ドナー分子が強い Roo ~2.5 Å の O..H..O 水素結合で結ばれ、水素結合ユニット作っている。Figure 6 (a) にこのユニットの化学構造式が示されているが、+0.5 価に酸化された結晶学的にも等価な 2 個の π 電子系の Cat-EDT-TTF^{0.5+} が (OHO)¹⁻ で結

Figure 6. (a) Electrocrystallization and (b) crystal structures of κ -Y₃(Cat-EDT-X')₂ [X' = TTF, ST, Y = H, D], (c) HOMO distribution, (d) spin distribution, and (e) electrostatic potential surface of H₃(Cat-EDT-TTF)₂.

ばれ、中性のラジカルユニットを形成している。このユニットの (c) HOMO 軌道、また (d) のスピンの分布は TTF 部分ばかりでなく、両者の連結部であるカテコール部分にまで広がっていて、水素結合ユニット軌道となっている。また、(e) 静電ポテンシャルをみると、 π 電子系の TTF 部分の電荷分布は正であるのに対して、水素結合 (OHO)¹⁻ の部分は負であることが示されている。

この水素結合ユニットが、溶液における電気化学的結晶成長法で集積した時の結晶構造が、Figure 6 (b) に表されている。例えば、水色とピンク色の 2 個の水素結合ユニットは、 π 電子系 TTF 二量体を形成し、その二量体同士は、井桁型のように配列して、 κ 型と名付けられた分子配列をしながら集積し、2 次元伝導層を作っている。通常の有機伝導体では、この 2 次元伝導層間に電荷供給層としてのアニオンあるいはアクセプターがある。しかし、この系においてそれらは存在せず、強い OHO 水素結合 (Roo ~2.5 Å) のみで連結された大変珍しい系となっている。この π 電子—水素系は、開殻の中性ラジカルから構成されているが、「純有機の単成分伝導体として金属性あるいは超伝導性を示すのか?」、伝導層は三角格子を形成しているが「層内のフラストレートした磁性と層間を連結する水素結合における水素の量子性はカップルして、低温までスピンは揺らぐのか?」、伝導層間の水素結合水素を重水素に置き換えたとき、「伝導層内の π 電子は相関して変化するのか?」という問題意識をもって研究を進めたところ、新たに π 電子と水素が協奏する機能物性を見出したので次に述べる (Figure 7)。

3.2 π 電子と水素の協奏による機能物性

3.2.1 自己ドーピングによる純有機単成分金属^{12,13,15,16}

通常、単一成分の有機物質は半導体または絶縁体であり、例えばポリアセチレンは、室温抵抗率が 10⁴ ohm cm, バンドギャップが 0.56 eV の半導体で、ポリ塩化ビニルは、10¹⁶

Figure 7. Functional properties of the electron-hydrogen concerted crystals by controlling π -electrons and hydrogen in hydrogen bonds. The quantum spin liquid state in organic crystal, κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂¹⁸, metallic state of purely organic single-component conductor, κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂¹², and the conductivity and magnetism switching triggered by deuterium shift, κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂¹⁹ and κ -D₃(Cat-EDT-ST)₂, respectively.

ohm cm より大きく、リード線の被覆絶縁材料として利用されている。「単成分純有機物は電気を流さない」という常識を覆す材料を開発することは、昔から化学者の夢であり、基礎的および応用的な観点で大変重要な課題である。

Figure 8 に、純有機単成分伝導体における物質開発の歴史を示した^{13,15,32–36}。通常、有機物は閉殻なので半導体、あるいは絶縁体であることを述べた。しかし、空气中安定であり、平面性の高い中性の開殻分子、つまり不対電子を持つ中性ラジカル分子が開発できれば、高い伝導性を有する有機物ができると考えられてきた。Figure 8 の下部に示す中性ラジカル (a)³², (b)³³, (c)³⁴ は、 π ラジカル電子の共役性が高く、平面分子全体に広がっている。固体中、中性ラジカル分子は積み重なり、ラジカルが分子間を移動して、積層方向に伝導性を有する。1 分子に 1 ラジカル電子があるため、ラジカル電子間のクーロン相互作用が比較的強く、常圧室温で、伝導度は 10^{-2} S cm⁻¹ が上限である。(d)³⁵, (e)³⁶ は両性イオン型ラジカルであり、不対電子を持ち、かつ分子内で電子分極性が高いため、クーロン相互作用は多少緩和され、常圧室温での伝導度は 10^{-1} S cm⁻¹ と、一桁高い伝導度を有する。中性ラジカル (c) に 7.3 GPa という高圧を印加すると 1 S cm⁻¹ を示し、室温付近で金属的挙動を示すという報告があるが、これ以上の展開はなかなか難しい状況であった。

その中で、我々が開発した π 電子—水素協奏系は、Figure 6 (a) で示すように、分子から水素イオンであるプロトンを引き抜き、電荷を補償するためにホールが注入されて Cat-EDT-TXF^{0.5+} (X = S, Se) となり、自己ドーブによる伝導キャリアの生成が実現した。そして、これらの自己ドーブ型の分子が集積して伝導パスを形成し、Figure 8 (f1), (f2) のように、3/4 充填バンドを形成する単成分純有機伝導体である κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ と κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂ が得られた。常圧室温伝導度は、(f1) の硫黄体で、3.5 S cm⁻¹、結晶学的に同型のセレン体 (f2) で、19 S cm⁻¹ と Figure 8

Figure 8. Electrical conductivities at room temperature vs. year for purely organic single component conductors^{13,15,32–36}.

Figure 9. Metallic state of purely organic single component conductors under pressure for κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂ (1.3 GPa)^{12,16}.

に示すように、純有機の単成分伝導体では、これまでで最高の値を持つ。本系は、従来の中性ラジカルより、2 次元的かつ強い分子間相互作用を有し、特に硫黄体と比べて、セレン体ではバンド幅が 1.7 倍であると計算されている。そればかりでなく、従来の開殻系単成分伝導体では 1 分子に 1 電子であったのに対して、今回は 2 分子で 1 電子、つまり 1 分子で平均 0.5 電子であるため、電子間のクーロン斥力が小さくなり、伝導度が向上していると考えられる。また、Figure 9 に示すように、セレン体 κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂ に圧力を印可したところ、1.3 GPa とこれまでで一番小さい圧

力において、室温伝導度は 130 Scm^{-1} が得られ、室温付近で金属状態を示した。

このように、 π 電子—水素協奏系の分子を用い、自己ドーピングにより、純有機単成分伝導体でも圧力下で金属状態を示す伝導体ができることを本章では紹介した。水素結合の中心にある水素は低温まで偏ることなく、水素結合ユニットの中心を保っているため、今後さらに π 電子軌道を広げるよう分子設計すると、常圧で金属状態、ひいては超伝導状態を示す純有機単成分伝導体を開発することも可能であると考えている。

3.2.2 量子スピン液体^{16,18}

温度を下げると、水は運動エネルギーを失い、氷（固体）に相転移する。同様に、磁性体中の電子スピンも、通常、低温では整列し、基底状態は強磁性、反強磁性、あるいは非磁性相とスピンの固体として長距離秩序を示す。しかし、Figure 10 (a) のように、正三角格子に $S = 1/2$ のスピンを反強磁性的に並べようとすると、ある場所ではスピンの向きが決められず、「三すくみ」や「三つ巴」というフラストレーション状態となる。このように、フラストレートした状態を持つために基底状態が長距離秩序を持たない状態を「スピン液体状態」と呼び、この量子スピン液体物質の探索が長年行われてきた。

このスピン液体に対する理論的アプローチとして有名なものが、1973 年アンダーソン博士（Anderson, P. W., ノーベル物理学賞受賞者）が示した「RVB（resonating valence bond）」状態 [Figure 10 (b)]^{37,38} である。三角格子上で、2 つの $S = 1/2$ スピンが強く結合してスピン—重項状態を形成し、量子的な効果に加え、三角格子の持つフラストレーションの効果のため、常にスピン—重項ペアが入れ替わっているような状態である。これは、銅酸化物高温超伝導体

に関しても提唱された理論であるが、スピン液体を表現する有力な候補である。

このように、理論からの提案により長年の物質探索が行われ、2003 年以後に、量子スピン液体状態を示す κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃^{39,41} や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂^{40,41} という 2 つの有機三角格子系結晶が見出されたが、両者のスピン液体としての振る舞いは全く異なるため、スピン状態の本質を理解するには程遠く、さらなる量子スピン液体状態を示す物質の発見が渴望されていた。そして、2014 年に我々が開発した π 電子—水素協奏系 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ も量子スピン液体候補であることを突き止めた。

Figure 6 (b) のように、本有機結晶の 2 次元伝導層は bc 面で広がっており、この 2 次元層間は水素結合で連結されている。この 2 次元層における分子配列は Figure 10 (c) のように、水素結合ユニット H₃(Cat-EDT-TTF)₂ が、 π 電子間の相互作用により点線で囲まれた二量体を形成し、さらにこの二量体が二次元三角格子を形成している。Figure 10 (d) にあるとおり、三角格子点に $S = 1/2$ のスピンの局在している。他のスピン液体候補の三角格子 t/t' （三角格子の歪の程度の目安）は拡張ヒュッケル法（あるいは第一原理計算）で 1.06 (0.80–0.83) [κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃]^{39,41} と 0.92 (0.79–0.82) [EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂]^{40,41} と求められているのに対して、本結晶は 1.48 (1.25)^{12,42} と異方的である。

そこで、本結晶 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ について静磁化率の温度依存性を調べたところ、Figure 11 の黒線のように温度低下とともに増加し、およそ 20 K で幅広い極大を持ち、 $J = -80 \sim -100 \text{ K}$ 三角格子ハイゼンベルグ型モデルで最適化されることが明らかとなった。さらに低温における長距離秩序の有無について、カンチレバーを用いたトルク測定を行った。一般に、常磁性状態では、トルク τ は、 $\tau(\theta, H) = AH^2 \cdot \sin 2(\theta + \theta_0)$ 、ただし、 θ は印加磁場の角度、 H は磁場、 A は定数、 AH^2 は振幅で最適化される。また、長距離秩序により内部磁場が発生すると、角度依存性は 2 倍周期の正弦曲線からピーク構造に変化する。0.4 K における測定の結果、トルク τ は 2 倍の正弦曲線に従い、振幅も 20 T まで磁場の 2 乗に比例すること、また同様の振る舞いが 50 mK まで観測されることが明らかとなった。このように、三角格子のフラストレーション効果により、約 $J/1000$ の極低温まで長距離秩序を持たない常磁性状態であることから、量子スピン液体の候補となった。

さらに、約 3 K から 50 mK という極低温領域まで静磁化率とトルク測定 (Figure 11 の赤四角印) から磁化率を見積もったところ、温度依存せず一定となっており、本結晶がギャップレスの量子スピン液体状態であることを示唆している。

これまでに発見された量子スピン液体物質である κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ では、三角格子状に位置する二量体内のスピンの局在ばかりでなく、二

Figure 10. (a) $S = 1/2$ spin frustration in triangle lattice, (b) RVB (resonating valence bond) state^{32,33}, (c) κ -type donor arrangement, (d) $S = 1/2$ triangle lattice of κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂. In (c), transfer integrals are as follows; $b_1 = 230$, $b_2 = 85$, $p = 46$, and $q = 12 \text{ meV}$ ¹².

Figure 11. Temperature dependence of magnetic susceptibility of $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ ¹⁸. The solid black and red squares denote the results of static magnetic susceptibility and magnetic torque measurements, respectively.

量体内の電荷の自由度が量子スピン液体状態を安定化するのに重要であるという提案がなされている。前者の $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ では、観測された 60 K 以下でのリラクサー的な誘電応答は、二量体内の電荷の揺らぎを起源としているとも提案されており、後者 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では、 t'/t を横軸とした相図で、量子スピン液体相は、反強磁性相と電荷秩序相に挟まれていると報告されている。このように、量子スピン液体相の近傍に電荷秩序相が存在していることが理論的にも実験的にも提案されている。

上記の $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ や $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と比較して Cat-EDT-TTF 分子の二量体を作る三角格子は、 $t'/t = 1.48$ と正三角格子 ($t'/t = 1$) から大きく歪んでおり、それにもかかわらず、量子スピン液体状態を示唆していることは大変興味深い。本物質は、上記 2 物質とは異なり、二次元三角格子の各層が互いに水素で繋がれているところに特徴がある [Figure 6 (b)]。この水素が低温で、有機分子間の中心位置から逸れて量子的に揺らいでいる時、水素結合で繋がれた有機分子間で電荷も協奏的に揺らぐ。この電荷の揺らぎが、スピンの長距離秩序を不安定化させ、つまり量子スピン液体状態を安定化しているかもしれないと考え、実験をさらに進めている。

3.2.3 重水素移動と π 電子移動の協奏による伝導性と磁性のスイッチング^{16,19}

2 章では、水素結合型反強誘電体において、OHO および ODO の酸素原子間距離 (R_{OO}) がわずか 0.03 Å 違うと、85 K にも及ぶ大きな同位体効果があることを述べた。本章では、 π 電子—水素協奏系において、その約 2 倍の 185 K にも及ぶ巨大な同位体効果があり、その起源が、重水素移動と協奏した π 電子の移動により伝導性と磁性の切替わりという大変珍しい現象であることが明らかになったので紹介する。

Figure 6 (a) において、Y をすべて水素から重水素に置換するため、水素体 $\text{H}_2(\text{Cat-EDT-TTF})$ を原料として重メタノール溶媒を含む混合溶媒を用いて、弱アルカリおよび電

Figure 12. Temperature dependence of (a) electrical resistivity and (b) magnetic susceptibility for $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [H-TTF]^{16,18} and $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [D-TTF]^{16,19}.

解質の共存下、電気化学的な結晶成長を行い重水素体 $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ を得た。この重水素体では、Figure 6 (b) に示すように、室温において伝導層間は O..D..O という強い水素結合 $R_{\text{OO}} = 2.501(2)$ Å で連結されている。空气中に晒すと、1 年ほどで水素体の一部置換されるが、重溶媒中で保管すればほぼ 100% の重水素化率を保つことができる。

前章 3.2.2 のように、水素体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ は、極低温まで長距離秩序がみられない量子スピン液体状態であるため、Figure 12 に示すように、電気伝導率の温度依存性は室温で $\sigma = 4 \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー $E_a = 0.11 \text{ eV}$ の半導体で、磁化率も、 $J = -80 \sim -100 \text{ K}$ の三角格子のハイゼンベルグ型で低温まで最適化されることを述べた。それに対して、重水素体は、室温の伝導率はほぼ変わらず $\sigma = 6 \text{ S cm}^{-1}$ で、室温から 185 K までは、活性化エネルギーが水素体よりやや小さい $E_a = 0.08 \text{ eV}$ の半導体であるが、185 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 K までは水素体とほぼ同じ振舞いを示すが、抵抗率の切り替えと同じ温度で、突如非磁性へスイッチングを起こすことが明らかとなった。

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、Figure 13 に示すように、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、 R_{OO} 距離は水素体で 2.486(5) Å、重水素体で 2.501(2) Å と後者の方が 0.015 Å とほんの少しだけ長い。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、 R_{OO} 距離は 2.453(5) Å と室温より 0.032 Å 短くなった。一方、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、 R_{OO} 距離は転移前後で 2.501 Å と変わらないものの、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。

Figure 14 のように、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 $[\text{O}^{-0.5} \cdots \text{D} \cdots \text{O}^{-0.5}]$ から $[\text{O}^{-0.06} \cdots \text{D} \cdots \text{O}^{-0.94}]$ 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 電子状態の変化が起きた。

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。Figure 14 下部に示すように、重水素体の 270 K では、二量体 $(+0.5, +0.5)$ に

Figure 13. Electron density map at (a) 270 K, (b) 50 K for $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [H-TTF] and (c) 270 K, (d) 50 K for $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [D-TTF] by synchrotron X-ray at KEK PF BL-8A¹⁹.

Figure 14. Symmetric hydrogen-bond units and dimer-Mott paramagnetic state at 270 K, and asymmetric hydrogen-bond unit and spin singlet state at 50 K for $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [D-TTF]^{16,19}.

$S = 1/2$ 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 $(\downarrow \uparrow)$ としてスピン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大変興味深い。

最後に、水素を重水素に置換した時に、なぜ電子状態が大きく変化したかをポテンシャルエネルギーカーブの計算に基づいて考察してみる。Figure 15 は、水素体と重水素体について、室温および 50 K の結晶構造より水素結合ユニットを切り出し、水素および重水素を酸素原子 O1 と O2 間で移動させた時のポテンシャルエネルギーカーブ変化を DFT 計算で描いている。ここでは、ゼロ点振動など量子的な効果は含まれていない。室温における水素体と重水素体は、 R_{OO} 距離が各々 2.486(5) Å, 2.501(2) Å と 0.015 Å 長くなったため、ダブルミニマムポテンシャルエネルギーの障壁エネルギーも 0.09 から 0.14 eV に上昇している。水素体の温度を低下させると、 R_{OO} 距離が 0.033 Å 短くなるため、障壁エネルギーも 0.09 から 0.07 eV に減少している。さらに、重水素体の温度変化についてであるが、驚くべきことに、 R_{OO} 距離は 270 K と 50 K で 2.501 Å と変化しないにもかかわらず、室温では対称的、低温では非対称的なポテンシャルエネルギーカーブを与えている。これは、O..D..O の水素結合ばかりでなく、 π 電子系との協奏によってポテンシャルエネルギーの非対称化が誘発されたと考えられる。

Figure 16 でまとめたように、 π 電子—水素協奏系有機結晶 $\kappa\text{-X}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ [$X = \text{H}, \text{D}$] は、室温で両者ともダイ

Figure 15. Calculated potential curve as a function of the distance between the O1...O2 center position and the hydrogen at room temperature and 50 K for κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ [X = H and D]¹⁹.

Figure 16. The electronic states at room temperature (rt) and ground states of π -electron-hydrogen concerted purely organic crystals, κ -X₃(Cat-EDT-TTF)₂ [X = H and D]¹⁶.

マーモット状態で、水素および重水素は水素結合ユニットの中央に位置し、 π 電子系も対称的である。温度が低下すると、水素体の方は、少なくとも 50 mK までは対称性が保たれ、長距離秩序はなく、水素の量子効果が効くのか、歪んだ三角格子にもかかわらず量子スピン液体状態が実現している。一方、重水素体は、185 K で、重水素移動を契機として水素結合およびそれに協奏した π 電子系の非対称化が起こる。このように動的な重水素に協奏した伝導性および磁性のスイッチングは大変珍しく、またその重水素効果も 185 K と我々の知る限り最高の値となっている。このス

イッチングは、水素結合の距離だけでなく、 π 電子の電子状態と深く関係しているので、 π 電子の要請も含めた π 電子—水素の協奏現象が重水素効果を決めていると考えられる。

4. 今後の課題と展望

本稿では、純有機結晶において、 π 電子と水素の協奏による新機能性として、(1) 水素イオンであるプロトンの脱離とホール電荷の補償による純有機単成分伝導体の構築とその圧力下金属状態の実現、(2) 量子スピン液体状態を示

す純有機結晶の開発, (3) 有機結晶において重水素移動とカップルした π 電子移動による伝導性および磁性の切り替え現象の発現と 185 K にも及ぶ巨大な重水素効果を紹介した。

実際, 水素原子は π 電子より約 1840 倍重く, 重水素はその倍で約 3670 倍も質量が異なるが, 水素および重水素の水素結合を中心として, ヤジロベエのように連動する π 電子系を左右に連結させて, 対称的な水素結合ユニットを有機分子で構築すると, このような協奏系を開発することが可能であることを示した。

今後さらに, π 電子と水素が協奏する物質系を広げて, 両者の協奏効果への理解を深めることは, 機能物性を展開するためにも大変重要である。そして, 動的な π 電子と水素の協奏を相転移ばかりでなく, π 電子伝導とプロトン伝導の協奏に進展させることも考えられる。また, 電場や光などの外場を印可して, π 電子系および水素系を各々制御し, 機能物性へ展開することも期待できる。

さらに有機結晶ばかりでなく, このような水素結合ユニット 1 個を切り出した時, また基板の上に並べて単分子層, あるいは薄膜にした場合, 基板の性質とも相まってどのような新界面機能性がこの π 電子—水素協奏系で出現するのかを調べるのは興味深い。

また, 今回 π 電子—水素協奏系有機分子の設計は, 光合成の PSII システムにおけるキノンプールでのキノン—ヒドロキノン反応に倣った。生物は, 30 億年も前から, 太陽エネルギーから化学エネルギーへ変換する際, 分子レベルで π 電子と水素イオンであるプロトンとの協奏反応を利用している。このように, 有機機能性物質開発において, 生体系物質はアイデアの宝庫であり, 学ぶことは無限にあると感じている。

このように, 研究を進化させるためには, 自分自身のフィールドに留まらず, 異分野との交流がますます重要になると思う。自分の研究に軸足を持ちながら, 他分野の研究を取り入れていく好奇心と柔軟性, および広い視野を若いうちから養うことも大切であると思う。

本研究のきっかけは, 恩師である丸山有成教授(元お茶大教授, 分子研名誉教授)の元で, 大学院生として分子研で研究していた時代にさかのぼる。当時, 分子研におられた齋藤軍治教授(京大名誉教授, 現名城大学教授)の π 電子移動—プロトン移動共存系分子性錯体⁴³が発展して, 分子研では, 中筋一弘教授(阪大, 福井工大名誉教授)が「PET (Cooperative proton-electron transfer)」を提唱して物質開発を進められ, 三谷洋興教授(北陸先端大名誉教授)が物性物理の立場から, キンヒドロンの高圧下の光学測定で, 「プロトン格子の融解」の研究を展開しておられた。筆者もその後, 東大物性研の齋藤研のスタッフとして, お世話になっていた時期に, キンヒドロンの誘導体の単結晶育成に係らせていただいた。また海外でも, フランスの Angers 大

の Batail 教授, Avarvari 教授, Rennes 第 1 大の Fourmigué 教授が, 水素結合系分子性導体を精力的に進めておられ, 2012 年に筆者が客員教授として滞在した際, 議論をさせていただいた²²。そして, 大学院時代から四半世紀後, 分子分極が効いた分子性導体開発の途上で, 分野の夢でもある動的 π 電子—水素協奏系分子機能性研究が進展したのは幸いで, 今後さらに発展させていきたいと思う。

本研究は, 文部科学省科学研究費補助金の新学術領域研究 (No. 20110007), (独) 日本学術振興会基盤研究費 (No. 24340074, 26610096), 矢崎財団, 三菱財団の支援を受けて行われた。また, この研究は, 森研の上田 顕助教 (ISSP), 高橋一志元助教 (現神戸大学准教授) と森研大学院生の加茂博道氏, 李相哲博士, 吉田順哉氏, 参考文献に挙げた意欲あふれるメンバーと共に行われている。また, 磯野貴之博士 (NIMS), 宇治進也教授 (NIMS), 中尾朗子准教授 (CROSS), 小林賢介博士 (KEK), 熊井玲児教授 (KEK-PF), 中尾裕則准教授 (KEK-PF), 村上洋一教授 (KEK-PF), 山本 薫准教授 (岡山理科大学), 西尾 豊教授 (東邦大理) との共同研究で, 心より感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 分子性機能物質, 特に分子性導体分野の発展は以下および (2)–(4) の特集号を参照されたい。Special Issue: Molecular Conductors; Ouahab, L.; Mori, T., Eds.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3780–4038.
- (2) Special Issue: Molecular Conductors; Kato R., Ed.; *Crystals* **2012**, 2, 43–1513.
- (3) Special Topics: Organic Conductors; Kagoshima, S.; Kanoda, K.; Mori, T. Eds.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 051001–051016.
- (4) Molecular Conductors; Batail, P. Ed.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4887–5782.
- (5) Kimura, S.; Maejima, T.; Suzuki, H.; Chiba, R.; Mori, H.; Kawamoto, T.; Mori, T.; Moriyama, H.; Nishio, Y.; Kajita, K. *Chem. Commun.* **2004**, 2454–2455.
- (6) Kimura, S.; Suzuki, H.; Maejima, T.; Mori, H.; Yamaura, J.; Kakiuchi, T.; Sawa, H.; Moriyama, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1456–1457.
- (7) Niizeki, S.; Yoshikane, F.; Kohno, K.; Takahashi, K.; Mori, H.; Bando, Y.; Kawamoto, T.; Mori, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, 77, 073710 (1–4).
- (8) Morinaka, N.; Takahashi, K.; Chiba, R.; Yoshikane, F.; Niizeki, S.; Tanaka, M.; Yakushi, K.; Koeda, M.; Hedou, M.; Fujiwara, T.; Uwatoko, Y.; Nishio, Y.; Kajita, K.; Mori, H. *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 092508 (1–4).
- (9) Sawano, F.; Terasaki, I.; Mori, H.; Mori, T.; Watanabe, M.; Ikeda, N.; Nogami, Y.; Noda, Y. *Nature* **2005**, 437, 522–524.
- (10) Lee, S.; Ueda, A.; Kamo, H.; Takahashi, K.; Uruichi, M.; Yamamoto, K.; Yakushi, K.; Nakao, A.; Kumai, R.; Kobayashi, K.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Mori, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8673–8675.
- (11) Kamo, H.; Ueda, A.; Isono, T.; Takahashi, K.; Mori, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385–4388.
- (12) Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Kobayashi, K.; Murakami, Y.; Mori, H. *Nature*

- Commun.* **2013**, *4*, 1344 (1-6).
- (13) 森初果, 上田顕, 化学 **2013**, *68*(8), 64–65.
- (14) Lee, S.; Ueda, A.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Mori, H. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1–10.
- (15) 森初果, 工業材料 **2014**, *62*(1), 26–27.
- (16) 森初果, 上田顕, 磯野貴之, 固体物理 **2014**, *49*, 149–160.
- (17) Yoshida, J.; Ueda, A.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Mori, H. *Chem. Commun.* **2014**, *55*, 15557–15560.
- (18) Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Kimata, M.; Tajima, H.; Tsuchiya, S.; Terashima, T.; Uji, S.; Mori, H. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 177201.
- (19) Ueda, A.; Yamada, S.; Isono, T.; Kamo, H.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Yamamoto, K.; Nishio, Y.; Mori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*(34), 12184–12192.
- (20) Baranov, A. I.; Shuvalov, L. A.; Shchagina, N. M. *JETP Lett.* **1982**, *36*, 459–462.
- (21) Hayashi, S.; Mizuno, M. *Solid State Ionics* **2004**, *171*, 289–293.
- (22) 水素結合系有機伝導体の先駆的な研究は数多くあり, 総説は例えば以下と(23)である。Fourmigué, M.; Batail, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5379–5418.
- (23) Morita, Y.; Murata, T.; Nakasuji, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 183–197.
- (24) 高圧下, キンヒドロンのプロトン格子の融解およびキンヒドロンの誘導体についての論文は以下と(25)である。Mitani, T.; Saito, G.; Urayama-Mori, H. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 2299–2302.
- (25) Nakasuji, K.; Sugiura, K.; Kitagawa, T.; Toyoda, J.; Okamoto, H.; Okaniwa, K.; Mitani, T.; Yamamoto, H.; Murata, I.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1862–1864.
- (26) Novak, A. *Struct. Bondings* **1974**, *18*, 177–216.
- (27) Jeffrey, G. A. In *An Introduction to Hydrogen Bonding*; W. A. Benjamin Inc.: New York, 1968.
- (28) Ichikawa, M. *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 2074–2080.
- (29) Robertson, J. M.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1939**, *170*, 222–240.
- (30) Moritomo, Y.; Tokura, Y.; Nagaosa, N.; Suzuki, T.; Kumagai, K. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2833–2836.
- (31) Ichikawa, M. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 583–587.
- (32) Cordes, A. W.; Haddon, R. C.; Oakley, R. T.; Schneemeyer, L. F.; Waszczak, J. V.; Young, K. M.; Zimmerman, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 582–588.
- (33) Mailman, A.; Winter, S. M.; Yu, X.; Robertson, C. M.; Yong, W.; Tse, J. S.; Secco, R. A.; Liu, Z.; Dube, P. A.; Howard, J. A. K.; Oakley, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9886–9889.
- (34) Leitch, A. A.; Lekin, K.; Winter, S. M.; Downie, L. E.; Tsuruda, H.; Tse, J. S.; Mito, M.; Desgreniers, S.; Dube, P. A.; Zhang, S.; Liu, Q.; Jin, C.; Ohishi, Y.; Oakley, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6051–6060.
- (35) Neilands, O.; Tilika, V.; Sudmale, I.; Grigorjeva, I.; Edzina, A.; Fonavs, E.; Muzikante, I. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1997**, *7*, 39–43.
- (36) Mandal, S. K.; Samanta, S.; Itkis, M. E.; Jensen, D. W.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Tham, F. S.; Donnadiou, B.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1982–1994.
- (37) Anderson, P. W. *Mat. Res. Bull.* **1973**, *8*, 153–160.
- (38) Anderson, P. W. *Science* **1987**, *235*, 1196–1198.
- (39) Shimizu, Y.; Miyagawa, K.; Kanoda, K.; Maesato, M.; Saito, G.; *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 107001 (1-4).
- (40) Tamura, M.; Kato, R. *J. Phys., Condens. Matter* **2002**, *7*, L729–L734.
- (41) Kanoda, K.; Kato, R. *Ann. Rev.* **2011**, *2*, 167–188.
- (42) Tsumuraya, T.; Seo, H.; Kato, R.; Miyazaki, T. *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 035102 (1-9).
- (43) Matsunaga, Y.; Saito, G.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 963–964.

(受理日 2015 年 8 月 4 日)

森 初果 (もり はつみ)

所属：東京大学物性研究所

専門分野：分子性固体科学

連絡先：〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

電子メール：hmori@issp.u-tokyo.ac.jp

URL：http://hmori.issp.u-tokyo.ac.jp/