

3-5 分子集団研究系

物性化学研究部門

薬 師 久 彌 (教授)

A-1) 専門領域：物性化学

A-2) 研究課題

- a) 遷移金属を含む導電性物質における 電子・d 電子相互作用の研究
- b) 分光法を主とする分子性導体の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 遷移金属を含む導電性物質における 電子・d 電子相互作用の研究：フタロシアニン導体 ($\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$) に高圧力をかける事によりフタロシアニン中心金属の d 電子が配位子の 軌道へ電荷移動を起こす。これに伴い、常圧 40 K に観測される金属・絶縁体転移温度が加圧に伴い上昇する。この現象を圧力誘起電荷移動により発生するニッケル鎖上の乱雑ポテンシャルによって説明した。このほか今年度に新しく見出した現象は超格子の存在と 40 K における金属・絶縁体転移における熱異常である。この両者を考慮にいたれた金属・絶縁体転移のモデルを考察する必要がある。また均一な混晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ ができる事を X 線回折、反射分光法、ラマン分光法、ESR により明らかにした。今後混晶の系統的な物性研究を通して $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ における $d-d$ 相互作用の役割を解明できると考えている。
- b) 分光法を主とする分子性導体の研究：負のオンサイトクーロンエネルギーをもつ物質を求めて様々な 電子系導体の物性を反射分光法とラマン分光法を用いて調べている。(1) 電荷移動塩 DMTSA-X , DMTTA-X ($X = \text{BF}_4$, ClO_4) の物性を比較しながら電子状態を系統的に調べている。 DMTTA-BF_4 はモット絶縁体で低温でスピンパイエルズ転移を起こす。一方、 DMTSA-BF_4 は金属的であり、やはり低温でパイエルズ転移を起こす。特に DMTSA-BF_4 では対称性が破れ構造が激しく変化する事が反射スペクトルより予想される。またラマンスペクトルの Se-Se 伸縮振動が相転移転移以下で二つの分かれる事から、低温では $\text{DMTSA}^{+1-\delta}$, $\text{DMTSA}^{+1+\delta}$ のような不均一な電荷状態をとっている可能性がある。また DMTSA-BF_4 において 2 種類の電荷移動型遷移があることを理論的に明らかにし、実験においても 2 種類の電子遷移が現れる事を証明した。(2) 非平面分子 $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$ ($X = \text{PF}_6$, AsF_6 , BF_4 ; solvent = THF, DHF, DO) はほとんど同形の構造をとりながら、金属絶縁体転移を起したり、金属状態を低温まで保ったりと、微妙な構造の違いが基底状態を規定している。この物質が約 0.2 eV という狭いバンド幅をもつ擬一次元的な金属である事を明らかにした。また狭いバンド幅と関係していると思うが、非常に奇妙な $\sigma(\omega)$ スペクトルをもっている。金属絶縁体転移に伴う対称性の破れを分光法とともに低温 X 線回折によっても明らかにした。(3) 擬二次元的な金属を多数作る BDT-TTP の電荷移動塩のバンド構造を反射分光法によって調べている。実験的に移動積分の絶対値を見積り、従来用いられて来たフロンティア軌道の重なり積分から見積もる方法と比較した。従来方法では分子の横方向の移動積分を約 2 倍程度過大評価している事を明らかにした。 $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ (AsF_6 , SbF_6 , ClO_4) と $(\text{ST-TTP})_2\text{AsF}_6$ などの同形の構造の物質について比較している。

B-1) 学術論文

- Y. YONEHARA and K. YAKUSHI**, "High-pressure study of one-dimensional phthalocyanine conductor, NiPc(AsF₆)_{0.5}," *Synthetic Metals* **94**, 149-155 (1998).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, Y. YAMASHITA and J. QIN**, "Charge-Transfer Salts of M(mnt)₂, (M = Ni, Pd, Pt, Au) with BDNT: Ferromagnetic Interaction in Conductive (BDNT)₂-[Ni(mnt)₂]," *J. Mater. Chem.* **8**, 141-146 (1998).
- I. L. KOGAN and K. YAKUSHI**, "Electrochemical and spectroelectrochemical properties of a new stable composite film electrode. Platinum phthalocyanine-poly-bisphenol-A-carbonate," *Electrochimica Acta* **43**, 2053-2060 (1998).
- J. DONG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, "Metallic properties of 1:1 Charge-Transfer Salt, Dimethyltetraselenoanthracene-tetrafluoroborate (DMTSA-BF₄)," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 971-977 (1998).
- T. MANABE, M. YAMASHITA, T. KAWASHIMA, H. OKAMOTO, H. KITAGAWA, T. MITANI, K. TORIUMI, H. MIYAMAE, K. INOUE and K. YAKUSHI**, "Competition between electron-correlation in Ni^{III} states and electron-phonon interaction in Pd^{II}-Pd^{IV} mixed-valence states in quasi-one-dimensional halogen-bridged mixed-metal complexes, Ni_{1-x}Pd_x(chxn)₂Br₃," *Proceedings of SPIE* **3145**, 106-115 (1998).
- J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, "Two-Dimensional Band Structure of Organic Metals (BDT-TTP)₂X (X = SbF₆, AsF₆) Studied by Polarized Reflection Spectroscopy," *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3191-3198 (1998).
- S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI and N. UENO**, "Origin of the photoemission intensity oscillation of C60," *Phys. Rev. B* **58**, 4927-4933 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員・委員

- 日本化学会関東支部幹事(1984-1985).
- 日本化学会東海支部常任幹事(1993-1994).
- 日本化学会職域代表(1995-).
- 日本分光学会東海支部幹事(1997-1998).

学会誌編集委員

- 日本化学会欧文誌編集委員(1985-1986).

学会の組織委員

- 第3, 4, 5, 6回日中共同セミナー組織委員(第5回, 6回は日本側代表)(1989, 1992, 1995, 1998).
- 第5, 6, 7回日韓共同シンポジウム組織委員(第6回, 7回は日本側代表)(1993, 1995, 1997).

その他の委員

- 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 国際共同研究評価委員(1990).
- チバ・ガイギー科学振興財団, 選考委員(1993-1996).
- 東京大学物性研究所 共同利用施設専門委員会委員(1997-).
- 東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-).

C) 研究活動の課題と展望

課題としては「分子性導体」に新しい切り口を開き、この分野に新しい視点を導入することであるが、(1)従来の電子系の中に遷移金属を導入した分子と(2)負の電子間反発力つまり電子間引力を持つ分子性物質に新しい方向を見出せると考えて研究を推進している。

(1)については今や d -電子系という言葉が定着し、現在多くの人が様々な d -電子系物質の開発を行っている。金属フタロシアニン導体は d バンドのフェルミ準位近傍に局在性の強い d バンドが存在するという2バンド電子系という位置づけと、磁性金属を含むフタロシアニンのラジカル塩が孤立スピンと伝導電子の共存という重い電子系と共通の問題をはらむという位置付けの二つの側面をもっている。特に後者で最も重要な役割を果たす電子と d 電子の相互作用を非磁性分子のニッケルフタロシアニンと磁性分子のコバルトフタロシアニンの電荷移動塩の混晶の物性を系統的に調べてゆく事によって解明できると考えている。

(2)はいまだに探査の途上にあり、細長い形状を持つ分子を中心にして様々な分子導体の物性を分光法を中心に調べている。DMTSA-Xの系列では2:1の組成をもつ物質についても調べ、この特異な物質の全体像を掴む事を計画している。BDT-TTPの電荷移動塩では π -型の $(\text{BDT-TTP})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ が構造相転移を起した後に不均一な電荷状態 (Wigner crystal?) をとるので、マードルングエネルギーの計算などを通して最適な電荷分布を調べるとともに高圧下の電子相を明らかにしたい。 $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$ の系については電子物性と構造との関係をすべての組み合わせについて調べ、溶媒分子の秩序化と金属・絶縁体転移との関係を明らかにする。

反射分光法をもちいて分子性導体の電子励起スペクトルを研究する上で遠赤外領域の分光が極めて重要である。従来試料の大きさが制約となってこの領域は限られた物質でしか研究が行われていないが、この問題を克服するのが重要な課題であると考えている。

中村敏和(助教授)*)

A-1) 専門領域：物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) BEDT-TTF 系伝導体における競合電子相の理解
- b) TMTTF 系反強磁性相の磁気構造の決定
- c) 分子性伝導体における新電子相の探索

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1/4-filled 系有機伝導体(BEDT-TTF)₂MZn(SCN)₄ (M = Cs, Rb) の電子状態を、磁気的手法(磁化率, EPR, NMR)により調べている。この系は二次元的な Fermi 面をもつと考えられているが、低温で金属-絶縁体転移を起こす。Cs 塩の低温絶縁相で顕著な磁化率, NMR 緩和率の増大が観測され、新規な電荷秩序相が形成されていると考えられる。一方, Rb 塩では 190 K 近傍の冷却速度に依存した電子状態を取ることを見いだした。190 K で一次転移が存在し、試料を徐冷すると構造相転移が起こり室温で等価だった BEDT-TTF 分子が非等価になる。それに伴い明瞭な電荷の局在化が起こり、20 K 以下でスピン-重項状態に転移する。試料を急冷すると室温構造が quench され、90 K 以下で Cs 塩の低温相で見られたような異常常磁性相に転移する。また、不純物として BMDT-TTF を 2% 以上ドーピングすると、190 K 転移が抑制され徐冷条件下でも室温高伝導相が安定化されることを見いだした。0.5-1.0% のドーピング量では、190 K 相転移は観測されるが、20 K スピン-重項転移が抑制されることがわかった (*Synth. Metals* に印刷中)。現在、これらの電子相の電荷状態に関して NMR 吸収線形を調べている(学習院大学:高橋教授との共同研究)。今後、この異常常磁性相の起源を理解するとともに、他の系についても調べる予定である。
- b) TMTCF 系で提唱されている相図は、擬一次元電子系物理の基本的かつ重要な問題を含有しており、その電子状態を理解すべく、世界の数多くの研究者が実験的、理論的に研究を行っている。なかでも、整合反強磁性相と高温からみられる電荷局在状態との関連は、電荷局在のメカニズムや基底状態の起源に迫る上で重要な意味を持っている。反強磁性相での ¹H-NMR 吸収曲線の解析から、反強磁性の磁気構造を調べた。常圧下と 2.2 kbar では、反強磁性相は整合な波数(1/2, 1/4, 0)をとるが、3.6 kbar 以上では不整合な波数を取ることがわかった。¹H-NMR 吸収曲線は整合と不整合とで顕著に異なるが、波数および振幅は近い。また、3.6 kbar 以上での圧力領域での NMR 緩和率では、反強磁性相中にいわゆる sub-phase 転移に伴う明瞭なピークが観測され、このことも系が不整合 SDW になっていることを意味している (*Synth. Metals* に印刷中)。さらに、同位体置換した試料による ¹³C-NMR 測定を計画しており、常磁性相における電荷局在状態について言及する予定である。
- c) 電荷移動錯体や金属錯体などでは、対称性を異にした複数のスピン自由度を持つものが存在し、複合物性、電子相の競合が期待される。これらの磁気的性質ならびに電子状態を調べている。一例として、電荷移動錯体(CPDT-STF)-(TCNQ)の磁性研究がある(京大工学部;御崎助教授との共同研究;*Synth. Metals* に印刷中)。この系は二次元的な相互作用をもつドナー層と、一次元的なカラム構造を為すアクセプター層が交互に積層した構造をとっている。金属的な伝導挙動を示すにもかかわらず、磁化率は局在スピン系的な振る舞いを示す。EPR の g-tensor 主値解析により、CPDT-STF に起因する電子が伝導を担い、TCNQ 上の電子が局在し、Curie 的な磁性を示していることがわかった。Curie 定数見積もったスピン濃度は、電荷移動量から期待される量に比較して極端に少なく、新

しい電荷局在状態をとっている可能性がある。NMR測定を行うとともに、類似の電荷移動錯体で系統的な測定を計画中である。

B-4) 招待講演

中村敏和、「有機導体における電荷局在:磁気共鳴の観点から」、東大物性研 COE 研究会, 神奈川, 1998 年 3 月.

中村敏和、「磁気共鳴の観点による有機導体の電荷局在とスピン励起」、日本化学会秋季年会, 愛媛, 1998 年 9 月.

C) 研究活動の課題と展望

1998 年 6 月に着任し、実験室の整備を中心に行っている。本グループでは、分子性導体の電子構造(磁性, 電荷)を主に微視的な手法(NMR, ESR)により明らかにする。分子性導体は、これまでの精力的な研究により、その基本的な性質は理解できつつあるが、いくつかの未解決な問題が浮上してきたのも事実である。この未解決な問題を理解するとともに、一連の分子性導体の磁氣的, 電氣的性質を調べ、分子性導体における新しい電子相, 新機能を持った物質群を探索する。

*)1998 年 6 月 1 日着任

分子集団動力学部門

小林 速 男 (教授)

A-1) 専門領域：固体化学

A-2) 研究課題

- 超伝導 - 絶縁体転移, 超伝導 - 金属転移を示す有機超伝導体の物性評価
- 有機伝導体における対イオンの磁気秩序と超伝導の競合
- 新規分子性金属, 特に純有機強磁性金属の開発
- 有機分子性結晶の超高压下の電気伝導性と結晶構造
- 極低温, 高压下の X 線結晶構造研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 昨年, 磁性イオンを含む有機超伝導体 λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Br_yCl_{4-y} が超伝導 - 反強磁性絶縁相転移を見出したが, 更に, 超伝導 - 金属転移を行う系も存在することを事を発見した。また, 超伝導状態はほぼ完全マイスナー状態にある事が判明した。従来, 超伝導と強磁性の競合で超伝導が破れ, 低温で金属状態が実現したケースは著名なシェブレル塩などで知られているが, この様なバルクな超伝導 - 絶縁体転移は有機伝導体は勿論, 無機伝導体でも前例が無いものである。超伝導相が壊れたときに出現する絶縁相は π -d 電子系がカップルした特異な反強磁性相であると予想している。この有機超伝導体では超伝導相と磁性対イオンの反強磁性秩序が競合していると考えている。主な成果の報告は今後の課題である。
- 最近, 金属電子 - 磁性イオン間相互作用が目目されるようになったが, 局在磁気モーメントと金属電子が低温まで共存する有機伝導体の実例は極めて少なく, 話題となってきた殆どの系は低温では導電性を失い, 単純な磁性絶縁体である。この様な観点から κ -, および λ -BETS₂FeCl₄ は興味ある系である。最近 λ -型 BETS 伝導体において, 高压下で反強磁性金属相の存在を発見した。磁気秩序と金属電子の共存は有機伝導体では初めてである。又, 極く最近 κ -BETS₂FeBr₄ が初めての常圧反強磁性金属となる事を発見し吟味を進めている。
- 純有機強磁性伝導体や新しい構造形態を持つと予想される分子性伝導体の合成的研究を継続している。
- ダイヤモンドアンビルを用いた有機伝導体の 4 端子伝導度測定法の確立を目指している。既に当面の目標であった 5 万気圧を越え, 10 万気圧程度までの高压下で実験が可能である事を確認した。具体的成果は今後の課題である。又, ダイヤモンドアンビル単結晶 X 線結晶構造解析を進めるべくセルの設計を行った。現在のセルでは 10 kbar までの X 線回折強度データが得られている。成果報告は今後の課題である。更に, イメージングプレート低温 X 線構造解析システムを用い低温, 高压の X 線構造解析の検討を開始した。

B-1) 学術論文

H. AKUTSU, K. KATO, E. OJIMA, H. KOBAYASHI, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX, "Coupling of Metal-Insulator and Antiferromagnetic Transitions in the Highly Correlated Organic Conductor Incorporating Magnetic Anions, λ -(BETS)₂FeBr_xCl_{4-x}," *Phys. Rev. B* **58**, 9294-9302 (1998).

- L. BROSSARD, R. CERAC, C. COULON, M. TOKUMOTO, T. ZIMAN, D. K. PETROV, V. N. LAUKHIN, M. J. NAUGHTON, A. AUDOUARD, F. GOZE, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, "Interplay between Chains of $S = 5/2$ Localised Spins and Two-dimensional Sheets of Organic Donors in the Synthetically Built Magnetic Multilayer λ -(BETS)₂FeCl₄," *Eur. Phys. J. B* **1**, 439-452 (1998).
- H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, "Synthesis and Crystal Structures of ET and BETS Salts Containing Bis(dithiosquarato)metalate Anions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 3137-3152 (1997).
- H. AKUTSU, K. KATO, E. ARAI, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO, L. BROSSARD and P. CASSOUX**, "A Coupled Metal-Insulator and Antiferromagnetic Transition of λ -(BETS)₂FeCl₄ under High-pressure and Magnetic Field (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)," *Solid State Commun.* **105**, 485-489 (1998).
- A. SATO, E. OJIMA, H. AKUTSU, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, "Temperature-composition Phase Diagram of the Organic Alloys, λ -(BETS)₂(Fe_xGa_{1-x})Cl₄, with Mixed Magnetic and Non-magnetic Anions," *Chem. Lett.* 673-674 (1998).
- A. KOBAYASHI, A. MIYAMOTO, R. KATO and H. KOBAYASHI**, "Electrical and Structural Properties and Phase Diagram of a Molecular Superconductor, β -[(CH₃)₄N][Pd(dmit)₂]," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 997-1006 (1998).
- H. MORI, S. TANAKA, T. MORI, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, "Crystal Structure and Physical Properties of M=Rb and Tl salts of (BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ [M' = Co, Zn]," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 797-806 (1998).
- E. ARAI, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, H. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA**, "Novel Stable Metallic Salts Based on Donor Molecule Containing *Peri*-Ditellurium Bridges, TMTTeN," *Inorg. Chem.* **37**, 2850-2851 (1998).
- H. FUJIWARA, E. OJIMA, H. KOBAYASHI, T. COURSET, I. MALFANT and P. CASSOUX**, "Synthesis, Structure and Physical Properties of Tetraalkylammonium Bis(5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-diselenolato)-nickelate, (R₄N)[Ni(ddd_s)₂] (R = Me, Et and *n*-Bu) and Neutral Complex [Ni(ddd_s)₂]₂," *Eur. J. Inorg. Chem.* 1631-1639 (1998).
- H. FUJIWARA, E. ARAI and H. KOBAYASHI**, "Synthesis, Structure and Properties of a Novel Trisulfide Double-Bridged TTF Dimer," *J. Mater. Chem.* **8**, 829-831 (1998).
- H. FUJIWARA, Y. MISAKI, T. YAMABE, T. MORI, H. MORI and S. TANAKA**, "Selenium Analogues of DTEDT as Promising Donors for Organic Metals," *Synth. Met.* **86**, 1813-1814 (1997).
- Y. MISAKI, M. TANIGUCHI, T. MIURA, H. FUJIWARA, T. YAMABE, T. KAWAMOTO and T. MORI**, "Synthesis and Properties of MeDTDM Salts," *Adv. Mater.* **9**, 633-635 (1997).
- Y. MISAKI, T. MIURA, M. TANIGUCHI, H. FUJIWARA, T. YAMABE, T. MORI, H. MORI and S. TANAKA**, "Novel κ -Type Organic Metal Based on a Bis-Fused Tetrathiafulvalene Derivative," *Adv. Mater.* **9**, 714-716 (1997).
- H. FUJIWARA, Y. MISAKI, M. TANIGUCHI, T. YAMABE, T. KAWAMOTO, T. MORI, H. MORI and S. Tanaka**, "Preparation, Structures and Physical Properties of κ -Type Two-dimensional Conductors Based on Unsymmetrical Extended Tetrathiafulvalene: 2-Cyclopentanylidene-1,3-dithiolo[4,5-*d*]-4,5-ethylenedithiotetrathiafulvalene (CPDTET)," *J. Mater. Chem.* **8**, 1711-1717 (1998).

N. D. KUSHCH, O. A. DYACHENKO, V. V. GRITSENKO, P. CASSOUX, C. FAULMANN, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, "Two New Cation Radical Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS) Salts, α -(BETS)₆Bi₃Cl₁₂·PhCl and (BETS)₂Bi₂Cl₈: Synthesis, Structure and Conducting Properties. First Characterization of the New Trinuclear Anion [Bi₃Cl₁₂]₃⁻," *J. Chem Soc. Dalton Trans.* 683 (1998).

B. Z. NARYMBETOV, N. D. KUSHCH, L. V. ZORINA, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, T. G. TOGONIDZE, A. E. KOVALEV, M. V. KARTSOVNIK, L. I. BURAVOV, E. B. YAGUBSKII, E. CANADELL, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, "A New Stable Organic Metal: κ -(BETS)₂C(CN)₃. The First κ -Type Radical Cation Salt with a Planar-Triangular Discrete Organic Anion," *Eur. Phys. J. B* **1**, 179-185 (1998).

N. D. KUSHCH, L. I. BRAVOV, S. I. PESOTSKII, R. B. LYUBOVSKII, E. B. YAGUBSKII, M. G. KAPLUNOV, E. V. GOLUBEV, B. Zh. NARYMBETOV, S. S. KHASANOV, L. V. ZORINA, L. ROZENBERG, R. SIBAEVA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, "A New Stable Organic Metal in the Well Known Family of Radical Cation α -Salts: α -(BETS)₂TlHg(SeCN)₄. Synthesis, Structure and properties," *J. Mater. Chem.* **8**, 897-901 (1998).

S. S. KHASANOV, B. Z. NARYMBETOV, L. V. ZORINA, L. P. ROZENBERG, R. P. SHIBAEVA, N. D. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, R. ROUSSEAU and E. CANADELL, "Concerning the First-order Phase Transition in the Low-dimensional Organic Superconductor (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O. Crystal and Electronic band Structures below the Phase Transition ($T = 170$ K)," *Eur. Phys. J. B* **1**, 419-428 (1998).

R. P. SHIBAEVA, S. S. KHASANOV, B. Zh. NARYMBETOV, L. V. ZORINA, L. P. ROZENBERG, A. V. BAZHENOV, N. D. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, C. ROVIRA and E. CANADELL, "Low Temperature Crystal and Electronic Band Structure of the (BEDO-TTF)₂Cl_{1.28}(H₃O)_{0.28}·2.44H₂O Stable Organic Metal," *J. Mater. Chem.* **8**, 1151-1156 (1998).

B-3) 総説、著書

P. CASSOUX and H. KOBAYASHI, "Interplay of Conductivity and Magnetism in BETS-Derived Compounds," in *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic materials: Conductors and Magnets*, J. Veciana, C. Rovira and D. B. Amabilino, Eds., Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, (1998).

小林速男、小林昭子, 「分子性金属・超伝導体の結晶構造」, *化学総説* **35**, 105-114 (1998).

小林速男、加藤礼三, 「分子性金属・超伝導体の物性」, *化学総説* **35**, 115-126 (1998).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, "On the Low-temperature State of Highly Correlated BETS Conductors," International Conference on Science and Technology Synthetic Metals, Montpellier (France), July 1998.

H. KOBAYASHI, "A Novel Organic Superconductor with Insulating Magnetic Ground state," International Conference of Coordination Chemistry, Fienze (Italy), August 1998.

小林速男, 「磁性イオンを含む強相関有機伝導体」, 日本化学会秋季年会, 愛媛大学, 松山, 1998年9月.

H. KOBAYASHI, "Electronic and Magnetic Properties of Highly Correlated Organic Conductors with Magnetic Anions, λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Br_yCl_{4-y}," The 6-th Japan-China Joint Symposium, Okazaki (Japan), October 1998.

小林速男, "Superconducting and/or Antiferromagnetic Transitions of Highly Correlated Organic Conductors with Magnetic Anions," 第3回物工シンポジウム「スピン - 電荷 - 光・結合系の相制御」, 東京大学, 東京, 1998年12月.

B-5) 受賞

小林速男, 日本化学会学術賞(1997).

B-6) 学会及び社会活動

学術雑誌編集委員

日本化学会トピックス委員(1970-1972).

日本化学雑誌編集委員(1981-83).

日本結晶学会誌編集委員(1984-86).

日本化学会欧文誌編集委員(1997-).

J. Mater. Chem. Advisory Editorial Board (1998-).

その他委員

日本化学会学術賞選考委員(1995).

東大物性研究所物質評価施設運営委員(1996-).

東大物性研究所協議会委員(1998-).

B-7) 他大学での講義

名古屋大学工学系研究科物質制御工学専攻 物質制御工学特論 V(1997 年後期).

C) 研究活動の課題と展望

(1)最近、前例のない金属 - 超伝導 - 反強磁性絶縁相転移を示す有機伝導体を発見し、その物性評価を進めている。又、初めての金属 - 超伝導相 - 金属相転移を示す磁性イオンを含む分子性伝導体をも発見した。更に、磁性対アニオンの反強磁性磁気秩序と 金属電子が共存する有機反強磁性金属を初めて発見した。近年、有機伝導体における d - d 相互作用の研究は話題とはなってきたもののその名に値する事例のない状況が続いていたが、大きな前進と言うことが出来るであろう。当事者としてはこれらの現象は数年以前に発見し得る状況にあったが、最近急速に研究が進んだのは分子研のSQUID磁化率測定装置に負っているところが大きい。新たな系の開発には合成研究の前進と同時に、測定設備の存在が不可欠である事を示している。今後、有機伝導体に取り込まれた局在スピン系の磁気秩序と 電子系の超伝導の競合の研究が進展していくものと思われる。又、新規伝導体の開発研究としては有機安定ラジカルをスピン源とする純有機強磁性金属の合成が新しい目標として急速に浮かび上がってきた。転移温度が頭打ちの状況にある有機強磁性体開発の新展開という観点からも注目される。(2)数年前までは困難な実験技術と思われ、殆ど普及していなかった低温X線結晶構造解析は我々による簡便な低温X線システムの立ち上げ等を契機として急速に普及し初め、低温X線構造解析に関する状況は大きく変わった。次の目標は超高压単結晶X線構造解析および低温・高压単結晶X線構造解析であろう。既に先駆的な仕事がなされているが、一般的な実験手段とするためにはかなりの改良が必要である。10万気圧以上の圧力領域での精密な電気伝導度測定技術の開発は、超高压単結晶X線構造解析と共に、分子物質の高圧固体化学の今後の発展を期する上で不可欠であると思われる。

宮 島 清 一 (助 教 授)

A-1) 専門領域：凝縮系の磁気共鳴分光学

A-2) 研究課題

- a) パルス磁場匀配 NMR 法の開発
- b) 液晶の相転移とダイナミクス
- c) アルカリ - 水素 - 炭素系の電子物性
- d) 水素結合性固体の誘電物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝縮系における分子の並進運動を、振動や回転の自由度から切り離して選択的に測定する手法としてパルス磁場匀配 NMR 法がある。この手法をスピン間が強く双極子結合した系の、しかも異方的な拡散係数 (D) テンソルの測定へと拡張するための方法を開発し、分光器を製作した。回転 4 極コイルによって生じる 12 Tm^{-1} の 2 次元磁場匀配によって液晶の異方的な D テンソルを決定した。
- b) 液晶における反強誘電秩序の微視的起源を明らかにするために ^{13}C NMR による実験研究を行った。その結果、極性分子間の双極子相互作用による安定化を実現するうえで有利に作用する分子構造 (いわゆる屈曲鎖モデル) が液晶状態で実現していることを立証した。また、回転系二重共鳴における過渡的磁化振動構造から、キラル中心近傍の分子内運動が誘電秩序形成と密接に関係していることを示した。更に、分子の回転ポテンシャルにおける非対称性と集団における非対称性との関係など、乱れた系の物性の微視的立場からの解明に取り組んでいる。
- c) 最外殻に 1 個の s 電子を持つアルカリ金属原子と水素は、 p 電子系を持つホスト格子、即ちグラファイト層間や C_{60} 格子間に挿入された時、多彩な電子構造をとることが期待される。ナトリウム - 水素 - グラファイト及びナトリウム - 水素 - C_{60} という、二種の (次元性の異なる) 3 元化合物について、 ^{13}C , ^1H , 及び ^{23}Na の NMR 実験を行い、その電子及び格子構造を研究した。挿入原子から母体の炭素への電荷移動量を定量的に明らかにすると共に、 Na 核の電場匀配テンソル、及び各原子種の運動性などを定量的に明らかにした。
- d) 分子内水素結合による互変異性がもたらす固体誘電物性を研究した。特に 9 - ヒドロキシフェナレノン誘導体における重水素誘起不整合相と相転移の起源を極低温重水素 NMR によって解明した。水素体ではトンネル運動が系の基底状態を形成するのに対して、重水素体ではトンネリングが抑制される結果、水素体では隠れていた分子間双極子相互作用が顕在化し、重水素の反強誘電的秩序化を引き起こすこと、また、不整合構造の起源はこれとは別の自由度に基づくものであることを明らかにした。

B-1) 学術論文

V. RAYSSAC, P. LESOT, J. P. BAYLE and S. MIYAJIMA, "Unusual Ordering of a Dioxyethylene Chain in a Dialkoxy Laterally Substituted Nematogen as Evidenced by ^{13}C NMR," *J. Chim. Phys.* **95**, 973-986 (1998).

T. NISHIOKA, K. ISOBE, I. KINOSHITA, Y. OZAWA, A. V. DE MIGUEL, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, "Formation and Dynamic Properties of the Triangular Rhodium μ_3 -Sulfido Complex $[\text{Rh}_3\text{Cp}^*_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}||\text{-C}_2\text{H}_2)(\mu_3\text{-S})]^{2+}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), Including an Acetylene Ligand Generated by the Coupling and Deprotonation of Two Bridging Methylene Units in a Dirhodium Complex," *Organometallics* **17**, 1637 (1998).

O. OISHI, S. YAMASHITA, E. NISHIMOTO, S. LEE, G. SUGIHARA and M. OHNO, "Conformations and Orientations of Aromatic Amino Acid Residues of Tachyplestin I in Phospholipid Membranes," *Biochem.* **36**, 4352 (1997).

P. BERDAGUE, J. P. BAYLE, H. FUJIMORI and S. MIYAJIMA, "Influence of Large Lateral Substituents on the Nematic Liquid Crystalline Properties Studied by ^{13}C NMR," *New J. Chem.* 1005-1012 (1998).

V. RAYSSAC, P. JUDEINSTEIN, J. P. BAYLE, D. KUWAHARA, H. OGATA and S. MIYAJIMA, "NMR Investigation of the Oxyethylene Unit Ordering in Some Related Dialkoxy Laterally Substituted Nematogens," *Liq. Cryst.* **25**, 427-436 (1998).

D. KUWAHARA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA, "Two-Dimensional NMR Measurements of Heteronuclear Dipolar Powder Spectra Using the Chemical-Shift-Anisotropy Recovery Technique," *Chem. Phys. Lett.* **291**, 244-248 (1998).

O. OISHI, S. YAMASHITA, M. OHNO, S. LEE, G. SUGIHARA and N. NISHINO, "Peculiar Photophysical Properties of a Conformationally Proximal Pyrene-Pair," *Chem. Phys. Lett.* **269**, 530-534 (1997).

C. BENEDICT, U. LANGER, H. H. LIMBACH, H. OGATA and S. TAKEDA, "Observation of Thermal Tautomerism in Thermochromic Salicylideneaniline Derivatives in the Solid State by N-15 CPMAS NMR Down to Cryogenic Temperatures," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 335-339 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. OGATA, S. MIYAJIMA, K. IMAEDA and H. INOKUCHI, "NMR Study in Sodium-Hydrogen- C_{60} Superconductor," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **513**, 419-420 (1998).

B-3) 総説、著書

S. MIYAJIMA and O. OISHI, "Measurement of Anisotropic Self-Diffusion Coefficient Tensors by PGSE-NMR," *DIM Newsletter* **12**, 16-20 (1998).

B-4) 招待講演

宮島清一, 「液晶における反強誘電性の発現機構 NMRによるアプローチ」, 第95回有機エレクトロニクス材料研究会「見えてきた?液晶性の本質」, 東京, 1998年5月.

宮島清一, 「液晶における反強誘電性の微視的起源を求めて」, 高分子学会98 - 2 NMR研究会, 東京, 1998年10月.

B-6) 学会及び社会的活動

学協会役員・委員

日本化学会東海支部常任幹事(1995-1997).

日本物理学会分子性結晶, 液晶, 有機半導体分科 世話人(1987-88).

学術雑誌編集委員

日本液晶学会誌編集委員(1997-).

B-7) 他大学での講義

「キラリティーと液晶」, 日本大学大学院総合基礎科学研究科, 1998年11月.

C) 研究活動の課題と展望

凝縮系におけるNMR分光学の新手法を開拓し, それをもとに物性研究の新展開を図ることを課題としている。回転4極コイルを用いた2次元パルス磁場勾配スピンエコー NMR 装置を完成させたので, これを用いて, 一見複雑に見える系の構造とダイナミクスの研究を展開する。高圧NMR装置の製作を進めている。液晶物性としては, 競合する相互作用, キラルな分子間の相互作用などが演じる多彩な物性を解明する。炭素化合物の電子物性の解明, 及び固体内での原子核の運動と結びついた物性の研究を進める。

分子集団研究部門

長谷川 真 史 (助手)

A-1) 専門領域：光電子分光、固体化学

A-2) 研究課題：

- a) 光電子スペクトル強度計算プログラムの開発
- b) 有機分子薄膜や高分子薄膜の表面官能基の定量的配向測定
- c) C_{60} で観測される特異な光電子スペクトル強度の入射光エネルギー依存性の研究
- d) 水素化したフラーレン($C_{60}H_x$)からの水素脱離の研究
- e) 非晶質氷包埋による変性のない生体関連分子の電子状態測定手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機分子超薄膜の表面 1 層の分子配向を低損傷かつ定量的に測定するのは容易でない。しかし、我々が開発した有機薄膜光電子強度計算プログラム (IAC31) を用い、精度の良い始状態と single-scattering 近似による終状態、固体中での非弾性散乱による脱出深さを考慮してスペクトル強度を定量的に計算することによって、その測定が可能になった。本年度は、計算に使用する 2s 原子軌道の radial integral と phase shift が光電子エネルギーの低い場合 (約 30 eV 以下) に異常値を示すバグについて、その改良方法を検討している。
- b) 分子末端にピロール環を有するアルカンチオール自己組織化単分子膜 (self-assembled Monolayer's: SAM's) について、角度分解紫外光電子スペクトル (ARUPS) 測定とそのスペクトル強度計算を行ない、膜表面に存在するピロール環の配向に関する知見を得た。また、高分子 (ポリナフタレン, poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl)) や、オリゴマー (tetratetracontane) についても、ARUPS のスペクトル強度計算による研究成果を得た。
- c) シンクロトロン放射光で励起した C_{60} の紫外光電子スペクトルでは、価電子帯のバンド強度が特異な入射光エネルギー $h\nu$ 依存性を示すことが知られている。その原因を明らかにするために、実測した ARUPS スペクトルをいろいろな近似レベルにおける強度計算によって調べた。終状態を光電子の 1 回散乱 (single-scattering) で近似した場合と平面波で近似した場合との比較から、入射光エネルギー $h\nu$ 依存性は終状態に原因があるのではなく、始状態の各原子から放出される光電子の干渉によることが分かった。また、始状態を簡単な球殻軌道で近似した場合の解析的な光電子放出強度計算式を考案して、 $h\nu$ 依存性の原因が C_{60} 分子の球殻形状と比較的大きな球殻径にあることを明らかにした。
- d) $C_{60}H_x$ からの水素脱離がアルカリ金属 Cs の共存によって促進されることを、放射光を用いた ARUPS によって実験的に確認した。水素はグラファイトのように層間にトラップされるものでなく、C-H の化学結合によって分子に固定されていると考えられるので、その脱離温度 (約 215) は異常に低い。その脱離機構を明らかにするために、様々なモデル系における分子動力学計算を試みている。
- e) 研究のポイントは、液体エタンによる急速凍結を用いた生体関連分子の非晶質氷包埋と、これを冷却したまま超高真空の測定チャンパー内に移送する機能を有する、試料調製チャンパーの製作にある。現在は、試料調製チャンパーの主要部分である (1) 内部バルブ方式による高真空 - 低真空間の分離機構と (2) 液体エタン / 低温金属圧着 - ハイブリッド型急速凍結機構、の設計を終え、チャンパー全体の製作に入った状況にある。

B-1) 学術論文

S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI and N. UENO, "Origin of the photoemission intensity oscillation of C₆₀," *Phys. Rev. B* **58**, 4927-4933 (1998).

K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, P. T. SPRUNGER, E. MORIKAWA, V. SAILE, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO, "Photoemission study of pristine and photodegraded poly(methylmethacrylate)," *J. Applied Phys.* **83**, 4292-4298 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI, and N. UENO, "Comparison between calculated and measured photoemission spectra of C₆₀ thin films," *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phen.* **88-91**, 891-895 (1998).

K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, E. MORIKAWA, V. SAILE, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO, "Photodegradation of poly(methylmethacrylate) measured by ARUPS," *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phen.* **88-91**, 913-917 (1998).

D. YOSHIMURA, H. ISHII, Y. OUCHI, E. ITO, T. MIYAMAE, S. HASEGAWA, N. UENO and K. SEKI, "Angle resolved UPS study and simulation with IAC approximation for oriented monolayer of tetratetracontane n C₄₄H₉₉) on Cu(100)," *J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phen.* **88-91**, 875-879 (1998).

C) 研究活動の課題と展望

センサーや有機分子素子等, 有機薄膜材料の物性を研究する上で, 薄膜最表面の分子や官能基の構造に関する詳細な情報は不可欠である。その際, ARUPSによる分子配向の低損傷かつ定量的測定は非常に有用な知見を与える。有機薄膜光電子強度計算プログラム(IAC31)は, 光電子の一回散乱近似のもとでARUPSを定量的にシミュレーションでき, 他大学の研究者にも利用されている。IAC31は実用上十分な精度をもつ道具としての利用を目的としたプログラムであり, 測定したARUPSスペクトルと計算スペクトルを実際に比較検討し, 計算の実効性やその範囲を明らかにしながらプログラムの改良を継続する。また, 現在は計算対象を有機分子に限っているが, 他の化合物にも適用できるよう展開する。

シンクロトロン放射光を用いた構造生物学の発展は目覚しく, X線結晶構造解析やX-ray Absorption Fine Structure等によって, 多くの生体関連分子の構造が明らかになっている。しかし, その電子状態を直接測定する研究はほとんど行われていない。生体関連分子の電子状態を光電子スペクトルによって直接測定しようとする場合, 光電子放出に伴う表面チャージアップを防ぐための試料の薄膜化が困難であること, 生体関連分子の構造と機能に大きく係わる水の存在が超高真空チャンバー内でのスペクトル測定に不向きなこと等, 困難な問題がある。それらに対処した新しい試料調製技術を確立することによって, 変性のない状態での生体関連分子の光電子スペクトル測定を行う。また, この手法は一般的な超高真空チャンバーで汎用的に使用できるものであり, 光電子スペクトルだけでなくいろいろなスペクトロスコピーによる生体関連分子研究を可能にする。