

## 分子集団動力学研究部門

### 小林 速 男 (教授)

#### A-1) 専門領域：固体化学

#### A-2) 研究課題

- 反強磁性有機超伝導体の開発とその物性，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解明
- 新規分子性金属，純有機磁性金属の開発
- 有機分子性結晶の超高压下の電気伝導測定
- 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

- 近年，金属電子 - 磁性イオン間相互作用が注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，従来話題となった殆どの系は実際には低温で導電性を失い単純な磁性絶縁体となる。しかし最近のドナー分子BETSと四面体アニオンからなる一連の有機伝導体についての私達の研究によって，磁性有機伝導体の研究は大きな発展期を迎えつつある様に思われる。今年度 (1)初めての反強磁性有機超伝導体を発見した。即ち， $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>は常圧下で有機伝導体として初めて反強磁性金属状態を示すだけでなく，更に低温で超伝導転移をも示す。比熱の測定より超伝導状態は，反強磁性秩序と共存している事が強く示唆され，磁性的有機伝導体の開発研究の究極目標の一つであった磁性超伝導体が実現した。磁気秩序を媒介する電子と，超伝導転移する金属電子系との関係は今後の重要課題である。又，この系では2Tでメタ磁性転移を示し，強磁性金属状態に転移することも明らかにされた。(2)また， $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>では $\pi$ -d電子系がカップルした特異な反強磁性絶縁相が実現している事を以前報告したが，加圧と共に $\pi$ -d電子系の結合が弱まり $\pi$ 金属電子とFeのdスピンの反強磁性秩序が共存するようになる。また，更に低温で超伝導転移を示すことが判明した。これらは勿論，皆有機伝導体として初めての現象である。(3)更に， $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>と同型の $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>GaBr<sub>4</sub>が常圧超伝導体となることを発見した。これらの塩は，全て1993年に*Chem. Lett.*誌に報告したものであったが，当時は大きな展開をさせることが出来なかった。これらの物性研究の進展には分子研分子物質開発研究センターの共通設備の活用が不可欠であった事を付記しておきたい。
- 純有機磁性金属の開発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改良を継続している。既に当面の目標であった5万気圧を遥かに越え，15万気圧程度までの実験が可能である。このような高压で，精度が高い伝導度測定がなされたことは恐らく例が無く，今後，高压固体科学への寄与が期待される。またこの過程で，1980年に発見された初めての有機超伝導体  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の硫黄類似体である  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  の超伝導を約5万気圧で発見した ( $\text{TMTTF}$ は $\text{TMTSF}$ の4つのSe原子をSに置換した分子)。但し  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の超伝導の発見者のJeromeのグループでも極く最近  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  の超伝導転移を観測したとの情報もある。
- ダイヤモンドアンビル単結晶X線結晶構造解析を進めている。最近，1992年に報告した特異なP-T相図をもつ超伝導体  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の10 kbarまでの結晶構造解析を完成させた。更に高压での実験，イメージン

グプレート低温 X 線構造解析システムとを組み合わせた低温，高圧の X 線構造解析の検討を開始している。

B-1) 学術論文

**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,  $\alpha$ -(BETS)<sub>6</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>12</sub>·PhCl and (BETS)<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>: Synthesis, Structure and Conducting Properties. First Characterization of the New Trinuclear Anion [Bi<sub>3</sub>Cl<sub>12</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 683-688 (1998).

**T. ADACHI, I. SHIROTANI and J. HAYASHI and O. SHIMOMURA**, “Phase Transitions of Lanthanide Monophosphides with NaCl-type Structure at High Pressures,” *Phys. Lett. A* **250**, 389-393 (1998).

**H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Electrical and Magnetic Properties of BETS Conductor with Modified  $\lambda$ -type Structure,  $\lambda'$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>4</sub>,” *Chem. Lett.* 133-134 (1999).

**E. OJIMA, B. Z. NARYMBETOV, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA**, “New Stable Metallic Salt Based on a Donor Molecule Containing *peri*-Ditellurium Bridges, TMTTeN-(SCN)<sub>0.88</sub>,” *Chem. Lett.* 845-846 (1999).

**H. TANAKA, A. KOBAYASHI, A. SATO, H. AKUTSU and H. KOBAYASHI**, “Chemical Control of Electrical Properties and Phase Diagram of a Series of  $\lambda$ -Type BETS Superconductors,  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 760-768 (1999).

**M. A. TANATAR, T. ISHIGURO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Anisotropy of Upper Critical Field of the Organic Superconductor  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>,” *J. Supercond.* **12**, 511-514 (1999).

**N. D. KUSHCH, O. A. DYACHENKO, V. V. GRITSENKO, L. I. BURAVOV, V. A. TKAHCEVA, E. B. YAGUBSKII, M. G. KAPLUNOV, E. N. GOLUBRV, T. G. TOGONIDE, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Novel Organic Metal of  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub> with a Two-Dimensional Polymeric Anion Network; Synthesis, Structure and Properties,” *J. Mater. Chem.* **9**, 687-691 (1999).

**B. NARYMBETOV, H. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO, A. OMERZU and G. MIHAILOVIC**, “Low Temperature Structure Analysis of Unannealed TDAE·C<sub>60</sub> Single Crystal,” *Chem. Commun.* 1511-1512 (1999).

**A. KOBAYASHI, A. SATO and H. KOBAYASHI**, “Stable Two-Dimensional Metallic State with Stacking Motif of ‘Spanning Overlap’ in  $\gamma$ -[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,” *J. Solid State Chem.* **145**, 564-572 (1999).

**S. I. PESOTSKII, R. B. LYUBOSKII, N. D. KUSHCH, M. V. KARTSOVNIK, W. BIBERACHER, K. ANDRES, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “de Haars-van Alphen Oscillations and Angular Magnetoresistance Oscillations in the Organic Metal  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>,” *J. Exp. Theor. Phys.* **88**, 114-117 (1999).

**E. OJIMA, H. FUJIWARA, K. KATO, H. KOBAYASHI, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, “Antiferromagnetic Organic Metal Exhibiting Superconducting Transition,  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5581-5582 (1999).

**E. OJIMA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Properties of an Unsymmetrical Tetraselenafulvalene Donor Fused with a Pyrazino-Ring (PEDTTSeF) and its Cation Radical Salts,” *Adv. Mater.* **11**, 459-462 (1999).

**E. OJIMA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Physical Properties of 4,5-Ethylenedithio-4,5-Pentathiotetrathiafulvalene and Its Perchlorate Salt,” *Adv. Mater.* **11**, 758-761 (1999).

- A. SATO, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “Structural Electrical and Magnetic Properties of low Dimensional Conductors Based on Unsymmetrical  $\pi$  Donor EDT-TTF and Analogous Selenium-Substituted Molecules,” *J. Mater. Chem.* **9**, 2365-2371 (1999).
- H. KOBAYASHI, A. SATO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, “A Novel Superconductor with Insulating Magnetic Ground State,” *Coord. Chem. Rev.* **190-192**, 921-832 (1999).
- A. SATO, E. OJIMA, H. KOBAYASHI, Y. HOSOKOSHI, K. INOUE, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, “Coexistence of Antiferromagnetically Ordered  $\text{Fe}^{3+}$  Spins and Metal  $\pi$ -Electrons in  $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>,” *Adv. Mater.* **11**, 1192-1194 (1999).
- H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “New  $\pi$ -Extended Organic Donor Containing a Stable TEMPO Radical as a Candidate for Conducting-Magnetic Multifunctional Materials,” *Chem. Commun.* 2417-2418 (1999).
- A. KOBAYASHI, H. TANAKA, M. KUMASAKI, H. TORII, B. NARYMBETOV and T. ADACHI**, “Origin of the High Electrical Conductivity of Neutral [Ni(pdt)<sub>2</sub>] (pdt<sup>2-</sup> = propylenedithiotetrathiafulvalenedithiolate): A Route to Neutral Molecular Metal,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10763-10771 (1999).
- H. TANAKA, T. ADACHI, E. OJIMA, H. FUJIWARA, K. KATO, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, “Pressure-Induced Superconducting Transition of  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> with  $\pi$ -d Coupled Antiferromagnetic Insulating Ground State at Ambient Pressure,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11243-11244 (1999).
- E. OJIMA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structure, and Properties of New Organic Conductors Based on Tellurocycle-Fused TTF Donor Molecules,” *Adv. Mater.* **11**, 1527-1530 (1999).
- Y. MISAKI, H. FUJIWARA, T. MARUYAMA, M. TANIGUCHI, T. YAMABE, T. MORI, H. MORI and S. TANAKA**, “Novel Oxygen-Containing  $\pi$ -Electron Donors for Organic Metals: 2-(1,3-Dithiol-2-ylidene)-5-(pyran-4-ylidene)-1,3,4,6-tetra-thiapentalenes,” *Chem. Mater.* **11**, 2360-2368 (1999).
- M. KANADA, H. HARASAHIMA, H. SASAKI, K. KODAMA, M. SATO, K. KAKURAI, M. NISHI, E. NISHIBORI, M. SAKATA, M. TAKADA and T. ADACHI**, High Pressure Neutron and X-ray Studies on the Mott Transition of BaCoS<sub>2</sub>,” *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1181-1183 (1999).
- I. TAMURA, Y. NODA and Y. MORII**, “Reinvestigation of the Structure of (ND<sub>4</sub>)<sub>3</sub>D(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> at Room Temperature,” *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1411-1414 (1999).
- L.V. ZORINA, B. Z. NARYMBETOV, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, N. D. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Crystal Structures of the New BETS-Based Organic Metal:  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>TlHg(SeCN)<sub>4</sub> and  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>C(CN),” *Synth. Met.* **102**, 1735-1736 (1999).
- T. COURCET, I. MALFANT, H. GORNITZKA, P. CASSOUX, and H. KOBAYASHI**, “Preparation, X-ray Crystal Structure, Electrical and Optical Properties of a New BETS Charge Transfer Salt:  $\theta$ -(BETS)<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>,” *Synth. Met.* **102**, 1761-1762 (1999).
- H. KOBAYASHI, H. AKUTSU, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO, L. BROSSARD and P. CASSOUX**, “On the Low-temperature State of Highly Correlated BETS Conductors,” *Synth. Met.* **102**, 1654-1657 (1999).
- H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis and Properties of New Organic Donor Containing Organic Radical Part,” *Synth. Met.* **102**, 1740 (1999).
- H. FUJIWARA, E. OJIMA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structure and Properties of Novel TTF Dimers Bridged by Two Trisulfide Chains,” *Synth. Met.* **102**, 1739-1740 (1999).

**H. FUJIWARA, T. NISHIKAWA, Y. MISAKI and T. YAMABE**, "Synthesis and Properties of Tris-fused Donor Containing Thiopyran Ring," *Synth. Met.* **102**, 1737 (1999).

**K. KODAMA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, E. OJIMA and H. KOBAYASHI**, "Metal-Insulator Transition in  $\alpha$ -(BEDT-TSeF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> and  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>," *Synth. Met.* **103**, 1963-1964 (1999).

**H. KOBAYASHI, H. AKUTSU, E. OJIMA, A. SATO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX**, "Superconductor-to-Insulator Transition of  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>," *Synth. Met.* **103**, 1837-1838 (1999).

**A. KOBAYASHI, M. NAKATA, E. ARAI, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA**, "Three Dimensional Metals Based on a Tellurium-containing Donors, TMTTeN and related conductors," *Synth. Met.* **103**, 1865-1868 (1999).

#### B-3) 総説、著書

**P. CASSOUX and H. KOBAYASHI**, "Interplay of Conductivity and Magnetism in BETS-Derived Compounds," *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*, Veciana, Ed., Academic Publishers; Netherlands, pp. 313-327 (1999).

安達隆文、城谷一民、下村理, 「NaCl 型構造を持つ希土類リン化物の圧力誘起相転移」, *日本結晶学会誌* **41**, 146-151 (1999).

#### B-4) 招待講演

**H. KOBAYASHI**, "Magnetic Order and Superconductivity of BETS Conductors," International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM'99), Oxford (U. K.), September 1999.

**H. KOBAYASHI**, "New Organic Superconductors Based on BETS and TMTTF," International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors, Tokyo, November 1999.

**H. KOBAYASHI**, "Magnetic and Superconducting Properties of BETS Conductors with Tetrahedral Magnetic and/or Non-Magnetic Anions," International Seminar —Quasi-Two-Dimensional Metal and Superconducting Systems, Chernogolovka (Russia), December 1999.

小林速男, 「磁性有機超伝導体」, 東大物性研短期研究会, 東京, 1999年5月.

小林速男, 「磁性イオンを含む BETS 伝導体」, 高分子討論会, 新潟, 1999年10月.

#### B-5) 受賞、表彰

小林速男, 日本化学会学術賞(1997).

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 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(1996-1997).

東大物性研究所協議会委員(1998-).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員(1999-).

#### 文部省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員(1999-).

特別研究員等審査会専門委員(1999-).

#### 科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域 ( B ) 「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体の構築」領域代表者(1999-).

#### B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 「化学結晶学」, 1999 年前期.

#### C) 研究活動の課題と展望

(1)最近 ドナー分子と磁性アニオンよりなる有機伝導体で,旧来の単一 伝導系とは全く異なる新たな磁性有機分子性金属,磁性有機超伝導体を見出した。特に反強磁性有機超伝導体の発見は近年急速に注目を集めてきた有機磁性伝導体の開発研究の究極目標の一つを達成したことを意味する。又,一昨年には無機伝導体にも前例のない金属-超伝導-反強磁性絶縁相転移を示す有機超伝導体を見出している。又,これらの系では磁場誘起金属状態,メタ磁性,強磁性金属等,従来の有機伝導体には例のない様々な新しい状態が次々に発見されている。今後,理論的研究を含め磁性有機伝導体の研究が展開されて行く契機となると思われる。一方,このような磁性有機伝導体研究の発展を受けて,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次の目標としていよいよ浮かび上がってきている。(2)数年前までは困難な実験技術であった低温X線結晶構造解析は現在では我々の試みを契機に非常に簡便な装置がほぼ完成し,非常に容易になった。次の目標は超高圧単結晶X線構造解析および低温・高圧単結晶X線構造解析である。既に先駆的な仕事がなされているが,5万気圧を越える領域での実験を普及させるためには高圧セル等の改良が必要であろう。(3)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,超高圧単結晶X線構造解析と共に,高圧固体化学の今後の発展を期する上で不可欠である。現在実験法の改良を重ね,150 kbar での有機単結晶の伝導度測定を実現させている。この過程で最初の有機超伝導体 (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> 系の硫黄類似体である(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の超伝導転移を約5万気圧で発見した。広い範囲の対象への適応は今後の課題である。