

## 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) フタロシアニン導体における電子・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) フタロシアニン導体における電子・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事を加圧下の電気抵抗の実験により証明し、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。また  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  と  $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  の均一な混晶  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  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、 $\text{Co}_{0.009}\text{Ni}_{0.991}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  の ESR信号に、コバルトの超微細構造を見出した。この実験によってコバルト上のスピンの  $3d_{z^2}$  軌道上の対電子であること、またこの対電子が金属絶縁体転移以上の温度で伝導電子と交換相互作用を起こしていることを直接捕らえることができた。また混晶にのみにおいて観測されるラマンバンドを見出し、これが共鳴効果によって強度が増大していることを証明した。
- 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) 1:1の組成をもつ金属的な電荷移動塩  $\text{DMTSA-BF}_4$  の起源を探るべく、多バンド電子系と3次元電子系の可能性を分光法によって調べたが、いずれも否定的で、単一バンドをもつ擬一次元電子系であることが分かった。見かけのオンサイトクーロンエネルギーは極めて小さく、このことが金属性の起源と思われる。また  $\text{DMTSA}$  を電子供与体とする物質探索の過程で、 $\text{DMTSA-FeCl}_4$  が反強磁性状態へ転移 (12 K) することを見出した。(2) 非平面分子  $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{BF}_4$ ; 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。この物質の絶縁相の構造解析を行ない、一部の塩で溶媒分子が秩序化している事を明らかにした。(3) 擬二次元的な金属を多数作る  $\text{BDT-TTP}$  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。昨年までの  $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{SbF}_6, \text{AsF}_6$ ) に加えて、 $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{ReO}_4$ 、さらに  $(\text{ST-TTP})_2\text{AsF}_6$ 、 $(\text{BST-TTP})_2\text{AsF}_6$  にも拡張して、移動積分に対して同様の結果を得た。また外側の硫黄をセレンに置換してもバンド構造に大きな変化が無いこともこの実験で明らかになった。また数多くの金属的な電荷移動塩を作る  $\text{BDT-TTP}$  塩の中で例外的に絶縁化する  $\theta\text{-(BDT-TTP)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  の電気抵抗が相転移を示す事、そして相転移に伴って反射率とラマンスペクトルが劇的な変化を起こす事を見出した。また 1:1 の  $(\text{BDT-TTP})\text{Br}$  の電荷移動吸収遷移は  $2000\text{ cm}^{-1}$  という極めて低い位置に現れ、この分子のオンサイトクーロンエネルギーが小さいこ

とを実験的に証明した。(4)上記の現象を解明するために、諸性質が良く分かっており、かつ同様な構造を持つ  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = CsCo(SCN)<sub>4</sub>, RbCo(SCN)<sub>4</sub>)について反射分光法とラマン分光法の実験を開始した。相転移に際して  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>と同様な変化を起こす事を明らかにしたので、現在現象の解明に取り組んでいる。(5)BEDO-TTFのバンド構造を反射分光法で調べている過程で、水分子の脱着現象を発見すると共に、プラズモンの観測に成功した。プラズモンを正反射法で観測したのは極めて稀であり、勿論有機導体では初めてである。(6)Et<sub>4</sub>N(DMTCNQ)<sub>2</sub>におけるサイトエネルギー差を反射分光法とラマン分光法を組み合わせることによって実験的に決定し、それをマードルングエネルギーの数値計算によって説明することに成功した。

#### B-1) 学術論文

**K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA**, "Spectroscopic Study of Narrow-Band Metal (BEDT-ATD)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>(THF) without Dimerized Structure," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 531-538 (1999).

**J. OUYANG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and H. TAJIMA**, "Low-Energy Electronic Transition in Organic metal, DMTSA-BF<sub>4</sub>," *Solid State Commun.* **110**, 63-68 (1999).

**K. GOTO, T. KUBO, K. YAMAMOTO, K. NAKASUJI, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI, M. KUBOTA, T. KOBAYASHI, K. YAKUSHI and J. OUYANG**, "A Stable Neutral Hydrocarbon Radical: Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of 2,5,8-Tri-tert-butyl-phenalenyl," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1619-1620 (1999).

**L. MARTIN, S. TURNER, P. DAY, P. GUIONNEAU, J. A. K. HOWARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, "Synthesis, crystal structure and properties of the semiconducting molecular charge-transfer salt (bedt-ttf)<sub>2</sub>Ge(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·PhCN [bedt-ttf = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]," *J. Mater. Chem.* **9**, 2731-2736 (1999).

**J. OUYANG, J. DONG, K. YAKUSHI, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, "Spectroscopic Study of Isostructural Charge-Transfer Salts: Non-metallic DMTTA-BF<sub>4</sub> and Metallic DMTSA-BF<sub>4</sub>," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3708-3716 (1999).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. YAKUSHI, J. DONG, J. OUYANG, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and H. TAJIMA**, "Metallic properties of 1:1 Charge-Transfer Salt DMTSA-BF<sub>4</sub>," *Synth. Met.* **103**, 2208-2209 (1999).

**J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TAKIMIYA**, "Band Structure of (BDT-TTP)<sub>2</sub>X (X = SbF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, ClO<sub>4</sub>) Studied by Reflection Spectroscopy," *Synth. Met.* **103**, 2207-2207 (1999).

**M. URUICHI, K. YAKUSHI and Y. YAMASHITA**, "Temperature-dependent Reflection Spectra of Metallic (BEDT-ATD)<sub>2</sub>-X(THF) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)," *Synth. Met.* **103**, 2206-2206 (1999).

**Y. YONEHARA and K. YAKUSHI**, "Optical Spectra of Phthalocyanine Salts," *Synth. Met.* **103**, 2214-2215 (1999).

**M. INOKUCHI, K. YAKUSHI, M. KONOSHITA and G. SAITO**, "Optical Properties of  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>," *Synth. Met.* **103**, 2101-2102 (1999).

**C. YANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, "BEDT-TTF being inserted into a layered MnPS<sub>3</sub>," *Synth. Met.* **102**, 1482-1482 (1999).

#### B-3) 総説、著書

薬師久彌, 「電子スピンのもたらす新しい伝導物性」, *化学* **54**, 68 (1999).

#### B-4) 招待講演

薬師久彌, 「フタロシアニン導体混晶  $Ni_{1-x}Co_xPc(AsF_6)_{0.5}$  の物性」, 物性研短期研究会「強相関電子系としての分子性導体」, 東大物性研, 東京, 1999年5月.

**K. YAKUSHI**, “Spectroscopic Studies of Molecular Metals,” Czech-Japan Joint Seminar, Prague (Czech), June 1999.

**K. YAKUSHI**, “Phase Transition in Narrow-band Organic Metals (BEDT-ATD)<sub>2</sub>X(solvent) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>; solvent = THF, DHF, DO),” Electrical and Related Properties of Organic Solids, ERPOS-8, Szklarska Poreba (Poland), June 1999.

薬師久彌, 「フタロシアニン導体における  $\pi$ -d 相互作用」, 日本化学会秋季年会シンポジウム「電子機能分子性物質」, 北大, 札幌, 1999年9月.

薬師久彌, 「分光法による分子性導体の電子構造の研究」, 高分子学会シンポジウム「電子・磁気機能材料」, 新潟大学, 新潟, 1999年10月.

**K. YAKUSHI**, “Spectroscopic study of the metallic and non-metallic BDT-TTP charge-transfer salts,” Quasi-two-dimensional metal and superconducting system, Chernogolovka (Russia), December 1999.

#### 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).

日本分光学会東海支部支部長(1999-).

##### 学術雑誌編集委員

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(1997-1998).

東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-1999).

#### B-7) 他大学での講義

名古屋大学工学系研究科, 1999年2月.

熊本大学理学部, 1999年5月.

### 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、従来の電子系の中に遷移金属を導入した分子と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。

今や  $d$ -電子系という言葉が定着し、磁性との関連を念頭において多くの人が  $d$ -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特徴と、磁性金属を含むフタロシアニン導体が重い電子系に類似の電子構造を持つという特徴をもっている。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。

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して調べている。DMTSA- $\text{BF}_4$  や  $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$  では  $600\text{ cm}^{-1}$  より高波数側ではクーロン力が表に出てこない電子系になっているが、 $\theta$ - $(\text{BDT-TTP})_2\text{-Cu}(\text{NCS})_2$  や  $(\text{BEDT-ATD})_2\text{X}(\text{solvent})$  においては正のクーロン反発力が重要な役割を演じている。現在のところ、これらの物質全体を通して負の電子間反発力らしい現象は見つかっていない。しかし最近他の研究グループが  $(\text{TTM-TTP})\text{I}_3$  において電荷が0と2+に分離する絶縁状態をNMRで見つけている。今後  $(\text{BDT-TTP})\text{Br}$  の結晶構造を含めてより詳しい研究が必要である。いずれにしても長距離型クーロン力が強相関電子系における絶縁性基底状態を特定する重要な要素であり、電荷分離状態のような新しい電子相を出現させている。

分子導体の分野全体の成果として、現在では極めて安定な金属物質を合成できるようになっている。今後の方向の一つとして、対イオンの励起状態を低くして伝導電子と強く結合できる物質の設計が重要であろうと考えている。

## 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) 一次元 1/4-filled 系 EDT-TTF のSDW相の理解
- b) 遍歴 - 局在スピンの競合系の新規電子相の研究
- c) 二次元電子系における電荷局在状態の解明
- d) 導電性金属錯体 Pd(dmit)<sub>2</sub> の反強磁性磁気構造と磁気揺らぎ
- e) 分子性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) 擬一次元電子系の競合電子相は、物理の基本的かつ重要な問題を含有しており、その電子状態の理解すべく、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。1/4-filled 系 EDT-TTF の<sup>1</sup>H-NMRスピン-格子緩和時間を調べた結果、この系がSDW転移を起こすことがわかった。また、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、このことは系が不整合SDWになっていることを強く示唆している。今後、<sup>1</sup>H-NMR吸収曲線の解析から反強磁性の磁気構造を調べるとともに、同位体置換試料による<sup>13</sup>C-NMR測定を行い、常磁性相における電荷局在状態について言及する。
- b) 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)。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。これまでのEPRならびに<sup>1</sup>H-NMR測定の結果、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定数から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。より電子密度の大きいサイトに対する<sup>13</sup>C-NMR測定を行うことにより、その電子構造を明らかにする。
- c) θ型と称される二次元電子系の電荷局在状態を、磁気的手法(磁化率、EPR、NMR)により調べている。二次元的なFermi面をもち安定な金属状態をもつと期待されているにもかかわらず、低温で絶縁体転移を起こす物質群がある。θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>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。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(この塩に関しては、学習院大学:高橋教授との共同研究)。現在、この異常磁性相の起源を系統的に理解するために、一連の物質群に対し引き続き研究を行っている。
- d) 導電性金属錯体Pd(dmit)<sub>2</sub>は強い二量化によるバンド交差のために、圧力印加により多彩な電子状態を取ることが知られている。電子の波動関数の対称性により反強磁性磁気構造が異なることが、米満らにより理論的考察により示唆されている。我々はESRおよびNMRによる反強磁性相の研究を行っている(理研:加藤博士との共同研究)。これまでに、系統的な反強磁性状態の現象論的理解は進み、現在単結晶試料による極端条件下におけるNMR

測定の準備を行っている。

e) 分子性導体における新電子相を探索するために 興味深い新規な系に対して微視的な観点から測定を行っている。

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. NAKAMURA, W. MINAGAWA, R. KINAMI, Y. KONISHI and T. TAKAHASHI**, “Low-Temperature Electronic States in  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>: Competition of Different Ground States,” *Synth. Met.* **103**, 1898-1899 (1999).

**T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Magnetic Properties of a New Two-Chain Organic Conductor: (CPDT-STF)-TCNQ,” *Synth. Met.* **103**, 1900-1900 (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).

**T. NAKAMURA, H. YAMANE, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO**, “ESR and NMR Investigation of  $\beta'$ -R<sub>4</sub>Z[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,” *Synth. Met.* **103**, 2142-2142 (1999).

**M. HISANO, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO**, “SDW wave number and charge localization in (TMTTF)<sub>2</sub>-Br: <sup>1</sup>H-NMR investigation,” *Synth. Met.* **103**, 2195-2195 (1999).

**M. YAMANE, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA, R. KATO and H. SAWA**, “Impurity effect on the spin-Peierls state of (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu<sub>x</sub>Li<sub>1-x</sub>,” *Synth. Met.* **103**, 2196-2196 (1999).

**Y. NISHIO, Y. NIHEI, M. TAMURA, K. KAJITA, T. NAKAMURA and T. TAKAHASHI**, “Specific heat and metal-insulator transition of (BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M = Cs, Rb),” *Synth. Met.* **103**, 1907-1908 (1999).

#### B-4) 招待講演

**T. NAKAMURA**, “Metal-Insulator Transition in Highly-Correlated Organic Compounds:  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>,” 4th International Symposium on Advanced Physical Fields: Quantum Phenomena in Advanced Materials at High Magnetic Fields, Tsukuba (Japan), March 1999.

#### B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 「物性化学 I」, 1999 年 10 月 - 2000 年 3 月.

#### C) 研究活動の課題と展望

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) により明らかにしている。着任から 1 年が経ち 1 台目の NMR 分光器も立ち上がった。現在二台目の分光器を立ち上げ中である。分子性導体における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。

## 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 (PEDTTS<sub>2</sub>SeF) 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压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,超高压単結晶X線構造解析と共に,高压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。

## 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) パルス磁場勾配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 - 炭素系化合物の構造と電子状態
- d) 単層カーボンナノチューブの電子状態
- e) 疎水性二次元細孔中に閉じ込められた水分子の構造とダイナミクス
- f) フラーレン化合物の構造相転移と低温電子状態
- g) 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勾配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  $12 \text{ Tm}^{-1}$  の2次元磁場勾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 $^{13}\text{C}$  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。等方及び配向スペクトルの完全帰属を行った。
- 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、電子系を持つ宿主格子中に取り込まれた時、多彩な電子構造をとることが期待される。種々のアルカリ- $\text{C}_{60}$ 及びアルカリ- $\text{C}_{70}$ 化合物について、主に *in-situ* NMR法を用いて、水素の吸蔵、反応過程をその場観測することにより反応の制御を行い、種々のアルカリ-水素-フルラーレン化合物を合成し、格子中における水素の状態及びその安定性について検討した。さらに、どのような原子配列および電子物性が実現しうるかを明らかにすることを目的として、アルカリ-単層カーボンナノチューブ化合物の合成及び *in-situ* NMR法による水素吸蔵過程の研究を行い、アルカリ-水素-単層カーボンナノチューブ集合体中において、一次元的な水素配列が実現している可能性を明らかにした。
- d) 単層カーボンナノチューブは、合成時に強磁性金属を触媒として用いることが多い為、これまで単層カーボンナノチューブの固体NMRに関するきちんとした報告がなかったが、非強磁性金属を触媒として合成し、注意深く精製を行った単層カーボンナノチューブ試料を用いて $^{13}\text{C}$ -NMRの測定に初めて成功し、その電子状態の特異性を明らかにした。
- e) 二次元疎水性細孔をもつ活性炭素繊維中に吸着された水分子のダイナミクスおよびその凍結挙動を $^1\text{H}$ -NMRにより明らかにし、二次元氷形成の可能性について検討した。
- f)  $\text{Na}(\text{THF})_x\text{C}_{60}$  化合物の構造相転移に伴う分子運動の詳細な変化および低温電子状態を $^{23}\text{Na}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMRスペ

クトルおよびスピン格子緩和時間を測定することにより明らかにした。

- g) 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

**T. NAKAI, S. MIYAJIMA, Y. TAKANISHI, S. YOSHIDA and A. FUKUDA**, "High Resolution  $^{13}\text{C}$  NMR Study of an Antiferroelectric Liquid Crystal: Verification of the Bent Chain Structure," *J. Phys. Chem. B* **103**, 406-416 (1999).

**T. NAKAI, H. FUJIMORI, D. KUWAHARA and S. MIYAJIMA**, "Complete Assignment of  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra and Determination of Orientational Order Parameter for Antiferroelectric Liquid-Crystalline MHPOBC," *J. Phys. Chem. B* **103**, 417-425 (1999).

**S. YOSHIDA, B. JIN, Y. TAKANISHI, K. TOKUMARU, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. KUSUMOTO, T. NAKAI and S. MIYAJIMA**, "A Bent and Asymmetrically Hindered Chiral Alkyl Chain of an Antiferroelectric Liquid Crystal as Observed by  $^2\text{H}$  NMR," *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 46-48 (1999).

**K. TOKUMARU, B. JIN, S. YOSHIDA, Y. TAKANISHI, K. ISHIKAWA, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, T. NAKAI and S. MIYAJIMA**, "Molecular Rotation in an Antiferroelectric Liquid Crystal by  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance Spin-Lattice Relaxation Time Measurement," *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 255-259 (1999).

**H. OGATA and S. MIYAJIMA**, "Structural and electronic properties of hydrogen-absorbed alkali- $\text{C}_{60}$  compounds," *Synth. Met.* **103**, 2378-2379 (1999).

**K. SUGIURA, K. IWASAKI, K. UMISHITA, S. HINO, H. OGATA, S. MIYAJIMA and Y. SAKATA**, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Metallo Porphyrins Having Bulky Substituents: Standard Values of Core Ionization Potentials," *Chem. Lett.* 841-842 (1999).

**D. KUWAHARA, T. NAKAI, J. ASHIDA and S. MIYAJIMA**, "Novel Satellites in a Two-Dimensional Spin-Echo NMR Experiment for Homonuclear Dipole-Coupled Spins in Rotating Solids," *Chem. Phys. Lett.* **305**, 35-38 (1999).

#### B-3) 総説、著書

宮島清一、中井利仁、「講座 液晶の実験分光学 第4回：NMR分光法（その1）」、*液晶* **3**, 43-51 (1999).

宮島清一、中井利仁、「講座 液晶の実験分光学 第5回：NMR分光法（その2）」、*液晶* **3**, 124-132 (1999).

宮島清一、中井利仁、「講座 液晶の実験分光学 第6回：NMR分光法（その3）」、*液晶* **3**, 205-212 (1999).

宮島清一、「エッセンシャル化学辞典」、分担執筆、東京化学同人 (1999).

#### B-4) 招待講演

緒方啓典、「フラーレン化合物のNMR」、日本大学自然科学研究所主催「磁気共鳴分光学の物性科学への応用」、1999年8月20日 - 22日。

緒方啓典, 「カーボンナノチューブのNMR」, 特定領域研究(A)「フラーレン・ナノチューブネットワーク」主催 平成 11 年度第二回公開ワークショップ, 1999 年 11 月 10 日 - 12 日 .

B-6) 学会及び社会的活動

宮島清一, 日本化学会東海支部常任幹事(1995-1997).

宮島清一, 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).

宮島清一, 日本液晶学会誌編集委員(1997-1999).

緒方啓典, フラーレン研究会幹事 .

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。

\* ) 1999 年 3 月 31 日辞職

## 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) 角度分解紫外光電子スペクトル (ARUPS) による有機薄膜表面構造の定量的測定
- b) 水素化したフラレーンからの水素脱離機構の研究
- c) 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) 有機薄膜のARUPS測定は、その電子状態のみでなく表面分子配向の決定にも有効である。我々は、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たスペクトル強度計算プログラム (IAC31) を独自に開発して、ARUPSの測定スペクトルと計算スペクトルの定量的な比較を可能にした。これによって、測定プローブによるダメージ等の問題が大きい有機薄膜に対して、非破壊的かつ定量的な表面分子配向の決定が行えるようになった。

今年度は、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 (SAMs) や、高分子 (poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl)), オリゴマー (tetracontane) について、ARUPSのスペクトル強度計算による研究成果を得た。特にピロール SAMs では、分子動力学計算 (アニーリングシミュレート) によって予測された表面構造 (ピロールの face-stacked 配列と herringbone 配列) に対して光電子強度の角度分布計算を行い、本測定手法が官能基を有する SAMs においても有効であることを示した。

b) 水素化フラレーンからの水素脱離がCs等のアルカリ金属の共存によって促進される現象は、有機水素吸蔵材料を探索する上で興味深い。その脱離機構を明らかにするために、脱離反応の遷移状態計算や、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) を用いた研究計画を進めている。

c) 昨年に引き続いて、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バー内に移送する機能を有する試料調製チャンバーの製作を行っている。

B-1) 学術論文

**D. YOSHIMURA, H. Ishii, Y. OUCHI, E. ITO, T. MIYAMAE, S. HASEGAWA, K. K. OKUDAIRA, N. UENO, and K. SEKI**, "Angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy (ARUPS) of well-ordered ultra-thin films of tetracontane ( $n\text{-C}_{44}\text{H}_{98}$ ) on Cu(100) with the aid of theoretical simulation: molecular orientation and intramolecular energy-band dispersion," *Phys. Rev. B* **60**, 9046-9060 (1999).

**T. MIYAMAE, N. UENO, S. HASEGAWA, Y. SAITO, T. YAMAMOTO and K. SEKI**, "Electronic structure of poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl) and its K-doped state studied by photoelectron spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **110**, 2552-2557 (1999).

**K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, H. ISHII, K. SEKI, Y. HARADA and N. UENO**, "Structure of copper- and  $\text{H}_2$ -phthalocyanine thin films on  $\text{MoS}_2$  studied by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy and low energy electron diffraction," *J. Appl. Phys.* **85**, 6453-6461 (1999).

### C) 研究活動の課題と展望

角度分解光電子スペクトルの強度計算は、ARUPSによる表面構造解析を行う上で不可欠なツールである。現在、共同研究者のみに配布しているプログラムをより高度化して、一般の研究者への公開をめざす。具体的には、現在の single-scattering 近似による計算から一步前進し、光電子の多重散乱（2回散乱以上）をプログラムに取り込む。また、始状態の二重ゼータ基底関数への対応、計算対象元素の拡充、原子因子パラメーター（phase shift と radial matrix）の最適化、使いやすいユーザーインターフェイスの改良等を行いたい。

水素化フラーレンからの水素の脱離機構は、次世代の有機水素吸蔵材料を考える上で重要である。質量分析器を備えた昇温脱離測定装置を立ち上げ、炭化水素ラダーポリマー等を用いた新しい水素吸蔵物質の探索を進める。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する研究は、多くの測定上の困難さのために、これまでほとんど行われていない。それらの問題に対処した新しい試料調製技術の確立は、生体関連分子の光電子スペクトル測定のみならず、一般的な超高真空チャンバーで行う様々なスペクトルスコーピーにも有用であろう。