

## 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) 振動分光法による電荷整列現象の研究
- b) 分子導体のバンド構造の研究
- c) 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

##### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 振動分光法による電荷整列現象の研究: 金属・絶縁体転移を起こす分子導体には、電荷の不均化を起こして電荷が整列する現象があることが分かりつつある。この現象は広範囲な分子性導体で普遍的に起こる現象であると考えられるので、赤外・ラマン分光法を用いて電荷整列を伴う相転移現象の研究に取り組んでいる。  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> の2次相転移が電荷の不均化を伴うものである事をラマンスペクトルの励起光依存性により明らかにした。また磁化率とESRの実験より、電荷整列の様式が縦縞であることを明らかにした。上記の振動スペクトルを解釈するためにBDT-TTPの基準振動解析を経験的な方法と非経験的な方法で実行した。  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = CsCo(SCN)<sub>4</sub>, RbCo(SCN)<sub>4</sub>) の金属・絶縁体相転移を赤外・ラマン分光法によって研究した。偏光と同位体を用いた実験を併用して、電荷に敏感なC=C伸縮振動が相転移温度以下で発生する電荷の不均化に伴ってどの様に分裂して行くかを明らかにした。この解析方法は一般的で不均化を起こす全ての物質の適用できる。  $\kappa$ -(h<sub>x</sub>d<sub>8-x</sub>-ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの偏光赤外・偏光ラマンスペクトルの解析により、二量体間にEMV相互作用が存在する事を明らかにした。
- b) 分子導体のバンド構造の研究: 非平面分子(BEDT-ATD)<sub>2</sub>X(solvent) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>; 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。この物質における相転移の機構を明らかにするために、X線回折、反射率、磁化率、比熱を調べ、相転移を起こすものは対称性を崩して、4k<sub>F</sub>の構造変化(2量体化)を起こす事を明らかにした。また溶媒分子の秩序化はガラス的に凍結されて行く事が分かった。非対称TTP分子EO-TTPを電子供与体とする電荷移動塩(EO-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>単結晶の赤外・可視領域の反射率を測定し、この物質のバンド構造が二次元的というより擬一次的である事を明らかにした。  $\kappa$ -(d<sub>8</sub>-ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]の遠赤外領域の反射率を測定し、室温ではほとんど見えないドルーデ項が低温で著しく増大していることを見出した。強相関係酸化物でみられる“incoherent-coherent crossover”に良く似た現象である。
- c) 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: NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>とCoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>の混晶Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>について、反射率、ラマン散乱、ESR、磁化率の測定を行なった。特にCo<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.99</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>のESR信号の線幅とg値の温度依存性を解析して、Coに局在している3d電子と遷移性電子との交換相互作用を0.013 eVと見積もる事が出来た。またCoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>においては電子のみならず、3d電子も次元バンドを形成している事を反射率の解析

より明らかにした。更に、NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>については遠赤外領域の反射率を測定した結果、TMTSF系で観測されている correlation gap が見出された。

#### B-1) 学術論文

**C. NAKANO, K. YAKUSHI, M. KOHAMA, K. UEDA and T. SUGIMOTO**, “Estimation of the Site-Energy difference In the crystal of Et<sub>4</sub>N(DMTCNQ)<sub>2</sub>,” *Solid State Commun.* **113**, 677 (2000).

**K. YAKUSHI, J. ULANSKI, H. YAMOCHI and G. SAITO**, “Observation of Plasmons by Normal-incidence Reflectivity in Two-dimensional Organic Metals,” *Phys. Rev. B* **61**, 9891 (2000).

**O. DROZDOVA, H. YAMOCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI, S. HORIUCHI and G. SAITO**, “Determination of the Charge on BEDO-TTF in its Complexes by Raman Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4436 (2000).

**L. V. ZORINA, S. S. KHASANOV, R. P. SHIBAEVA, M. GENER, R. ROUSSEAU, E. CANADELL, L. A. KUSHCH, E. B. YAGUBSKII, O. O. DROZDOVA and K. YAKUSHI**, “A New Stable Organic Metal Based on the BEDO-TTF Donor and the Doubly Charged Nitroprusside Anion, (BEDO-TTF)<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO],” *J. Mater. Chem.* **10**, 2017 (2000).

**M. URUICHI, Y. YAMASHITA and K. YAKUSHI**, “Optical Properties and Metal-Insulator Transitions in (BEDT-ATD)<sub>2</sub>-X(solvent) (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>; solvent=THF, DHF, DO) [BEDT-ATD=4,11-bis(4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-ylidene)-4,11-dihydroantra[2,3-c][1,2,5] thiadiazole],” *J. Mater. Chem.* **10**, 2716 (2000).

**K. TAKEDA, I. SHIROTANI and K. YAKUSHI**, “Pressure-Induced Insulator-to-Metal-to-Insulator Transitions in One-Dimensional Bis(dimethylglyoximate)platinum(II), Pt(dmg)<sub>2</sub>,” *Chem. Mater.* **12**, 912 (2000).

**K. TAKEDA, I. SHIROTANI, C. SEKINE and K. YAKUSHI**, “Metal to Insulator Transition of One-Dimensional Bis(1,2-benzoquinonedioximate) Platinum(II), Pt(bqd)<sub>2</sub>, at Low Temperatures and High Pressures,” *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L483 (2000).

**X. CHEN, C. YANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, “The Intercalation Reaction of 1,10-phenanthroline with Layered Compound FePS<sub>3</sub>,” *J. Solid State Chem.* **150**, 258 (2000).

**C. YANG, X. CHEN, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, “Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Intercalation Compound of 1,10-Phenanthroline with Layered MnPS<sub>3</sub>,” *J. Solid State Chem.*, **150**, 281 (2000).

**D. ZHANG, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA and K. ICHIMURA**, “Preparation of a New Nanocomposite of Conducting Polyaniline into Layered MnP<sub>3</sub>,” *Mater. Sci. Eng., A* **286**, 183 (2000).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. YAKUSHI, M. URUICHI and Y. YAMASHITA**, “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),” *Synth. Met.* **109**, 33 (2000).

#### B-3) 総説・著書

**K. YAKUSHI**, “Reflection Spectroscopic Study of Organic Conductors,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2643 (2000).

#### B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, "Charge Order in  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>," Pacifchem2000, symposium 109: Twenty Years of Organic Superconductors: New Materials – New Insights, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

#### 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(1984-85).
- 日本化学会東海支部常任幹事(1993-94).
- 日本化学会職域代表(1995-).
- 日本分光学会東海支部幹事(1997-98).
- 日本分光学会東海支部支部長(1999-).

##### 学会誌編集委員

- 日本化学会欧文誌編集委員(1985-86).

##### 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, 92, 95, 98).
- 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, 95, 97).

##### 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(1993-96).
- 東京大学物性研究所 共同利用施設専門委員会委員(1997-98).
- 東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員(1998-99).

#### C) 研究活動の課題と展望

課題としては分子導体における 電荷整列を伴う相転移機構の解明と 電子の遍歴性の解明である。も も電子相関の強い分子性導体になりに普遍的に見られる現象である。

二次相転移を示す $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>と一次相転移を示す $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = CsCo(SCN)<sub>4</sub>, RbCo(SCN)<sub>4</sub>) について相転移後の偏光赤外・偏光ラマンスペクトルの劇的な変化を調べている。これらの物質については最低温度でどのような電荷整列状態になっているかを明らかにしたので、相転移後どのように相が変化して行くのか電荷に敏感な振動バンドを追跡する事によって明らかにしたい。さらに(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag, (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>, (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>,  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, (ET)<sub>2</sub>CuBr<sub>3</sub>, (ET)<sub>3</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>など多くの物質が示す同様の相転移を同じ手法で検討する。この相転移にどのような事例があるのかのデータ集積する事によって相転移を総合的に捕らえる事ができると考える。またBEDT-TTF塩に限れば、 $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の低温・高圧下のラマン散乱の実験を通して、 $\theta$ -相のBEDT-TTF塩の相図を広い圧力範囲で作成・検証して行けると考えている。

本年度 $\kappa$ -(d<sub>8</sub>-ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の遠赤外領域の反射率を測定し、室温でほとんど見えないドルーデ項が低温で著しく増大していることを見出した。これは伝導電子の遍歴性が温度によって変化することを意味する。このような現象が何に由来するのかを明らかにするために、もっと多くの物質で遠赤外領域の反射率の実験を行なう事を計画している。

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。物質開発の方向の一

つとして、対イオンの励起状態と伝導電子が強く結合する物質の設計が重要であろうと考えている。またFETデバイスを用いた超伝導探索やSTM等を用いた局所電子構造の解析などこの分野で使える新しい手法が確立されつつあるので、近い将来に新しい展開が始まると考えている。

## 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) 有機梯子系のスピンギャップと反強磁性揺らぎの競合
- b) 低次元電子系の低温秩序状態
- c) 二次元電子系における電荷局在状態の解明
- d) 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) いわゆる 2 本足梯子系は、スピンギャップ系としての物理的な興味、ならびに高温超伝導体の候補物質として注目されている。 $(\text{BDTFP})_2\text{X}(\text{PhCl})_{0.5}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) は東北大高橋らによって開発された有機 2 本足梯子系である。これらの塩は、いずれも低温で金属絶縁体転移を示す。我々は、この系の低温電子状態に興味を持ち、磁気共鳴測定から低温電子状態を調べている。上記の 2 つの塩は、ほとんど結晶構造が同じであるにもかかわらず、低温電子状態が顕著に異なっている。 $\text{PF}_6$  塩は 175 K 近傍で磁化率が急激に減少し、スピン-重項転移を起こす。一方、 $\text{AsF}_6$  塩は 250 K 近傍で磁化率の大きな jump を伴う一次転移を示し、低温側では Curie 的に振る舞う。低温の 50 K 以下で、磁化率は急速な減少に転じ、14 K で EPR 信号が消失する。単結晶試料に対する  $^1\text{H-NMR}$  スピン-格子緩和率  $(T_1T)^{-1}$  の温度依存性からこの系が 14 K で磁気秩序をおこしていることが分かった。但し、反強磁性モーメントの大きさがきわめて小さい。また、反強磁性共鳴から、鎖間の磁気双極子相互作用が重要であることが分かった。
- b) 強相関低次元電子系の低温電子状態は、物理の基本的かつ重要な問題を含有しており、今なお非常に大きな注目を浴びている。特に、TMTCF 系では、わずかな圧力範囲に spin-Peierls 相、整合反強磁性相、不整合 SDW 相、超伝導相が隣接していることがすでに知られており、物質(化学圧力)ならびに物理圧力による一般化相図が確立している。同一系(同一物質)で多彩な電子相が競合している例は他に類がなく、擬一次元電子系の理解を深めるのに非常に有利な系である。しかしながら、これまで微視的な観点からの理解は必ずしも進んでいない。我々は、最近新たに EDT-TTF 系と呼ばれる物質群が一般化相図の高圧側領域にある TMTSF 系と類似の電子状態を取ることを見いだした。また、その一つの塩が不整合 SDW 相転移を示し、さらにその相の中で逐次転移を示すことを明らかにした。現在、 $^1\text{H-NMR}$  吸収曲線の解析から反強磁性の磁気構造を調べている。さらに、同位体置換試料による  $^{13}\text{C-NMR}$  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。
- c) 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。 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$  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) 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。例えば、 $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$  は、磁化率が急激に変化する逐次相転移を示す。相転移の起源について磁気共鳴の観点

から調べている。

B-1) 学術論文

**T. NAKAMURA, W. MINAGAWA, R. KINAMI and T. TAKAHASHI**, “Possible Charge Disproportionation and New Type Charge Localization in  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 504 (2000).

**Y. MISAKI, T. KANIBUKI M. TANIGUCHI, K. TANAKA, T. KAWAMOTO, T. MORI and T. NAKAMURA**, “A Novel Organic Conductor with Three-Dimensional Molecular Array: (TM-TPDS)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>,” *Chem. Lett.* 1274 (2000).

**T. NAKAMURA**, “Possible Successive SDW Transition in (EDT-TTF)<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4026 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. NAKAMURA, H. TSUKADA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO**, “Low Temperature Electronic States of  $\beta'$ -type Pd(dmit)<sub>2</sub> Compounds,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **343**, 187 (2000).

**N. MATSUNAGA, K. NOMURA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, G. SAITO, S. TAKASAKI, J. YAMADA, S. NAKATSUJI and H. ANZAI**, “Static Magnetic Susceptibility in (TMTTF)<sub>2</sub>Br and (TMTSF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>,” *Physica B.* **284-288**, 1583 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会世話人 (2000-01).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部化学科, 「物性化学I」, 2000年10月 - 2001年3月.

神戸大学理学部物理学科, 「低温物理学特論IV」, 2000年11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2年が経ち2台目のNMR分光器も今年度中に立ち上がる予定である。現在、高圧下極低温下といった極端条件での測定を計画中である。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：物性分子科学

#### A-2) 研究課題

- a) 磁性有機超伝導体の開発とその物性、特に磁場誘起超伝導転移、超伝導 $\leftrightarrow$ 絶縁体転移など新規磁気・伝導物性を示す有機超伝導体の物性解明
- b) 単一分子中性金属の開発とその物性
- c) 純有機磁性金属の開発
- d) 有機分子性結晶の高圧下の電気伝導測定および低温、高圧下のX線結晶構造研究

#### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年、有機伝導体中の 金属電子 - 磁性イオン間相互作用が注目されているが、現実には局在磁気モーメントと金属電子の相互作用は勿論、両者が低温まで共存する有機伝導体の実例さえ極めて少なく、話題となった殆どの系は低温で単純な磁性絶縁体ないし半導体となるものが殆どである。しかし最近の私達の ドナー分子BETSと四面体アニオンからなる一連の有機超伝導体の研究によって、種々の新しい磁性有機伝導体が見出された。今後磁性有機超伝導体の研究は本格化していくものと思われる。今年度、2000年の初めに見出した反強磁性有機超伝導体、 $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>に続き $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>が反強磁性超伝導体となることを見出した。即ちこれらの系では温度降下に伴い、常磁性金属状態から反強磁性金属状態、更に超伝導転移へと転移する。 $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>では超伝導転移温度以下での磁場下の抵抗復活の異方性および比熱の測定結果より超伝導状態が反強磁性秩序と共存している事が示唆された。有機伝導体の開発研究の究極目標の一つであった磁気秩序と超伝導が共存する「磁性有機超伝導体」が初めて実現した事になる。電子がどのように磁気秩序を媒介し、同時に超伝導をもたらしているのかは今後の有機磁性伝導体の重要課題である。また、この系は2 Tでメタ磁性転移を示し、それ以上の磁場で強磁性金属状態に転移することも明らかにされている。以前報告したように、 $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>では  $d$  電子系がカップルした複合反強磁性絶縁相が実現し、加圧と共に  $d$  電子系の結合が弱まり 金属電子とFeの  $d$  スピンの反強磁性秩序が共存し、更に低温で  $d$  電子系は超伝導転移を示す。また、常圧下で11 T程度の磁場がかかるとFeのスピンは強磁性配向をし、同時に 金属状態が復活するが、ごく最近、17 T程度の高磁場が伝導面に平行にかけると磁場誘起超伝導が出現するという新現象が共同研究によって発見された。これは有機超伝導体研究にとって画期的発見であるが、類似現象が、Gaを含む系でも見いだされつつある。 $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>と同型の $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>GaBr<sub>4</sub>は常圧で超伝導体となる。これらのBETS系は既に数年以上以前の1993年に*Chem. Lett.*誌に発表していたものであったが、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物質開発センタ - の物性機器の活用が不可欠であった事を再び付記しておきたい。
- b) フタロシアニン分子や縮合多環芳香族分子の結晶の半導体性が報告されて以来半世紀が経過した。約30年以前の一次元分子性金属の発見以来、極めて多くの分子性金属が開発されたが、これまで分子性金属は皆必ず複数の化学種から構成されており、単一 分子で出来た分子性結晶が金属となる可能性は余り考えられたことが無かったと思われるが、一方、単一分子で出来た金属結晶の開発は本分野の化学者の長い間に夢の一つであったものと思われる。

私たちは本年度、共同研究者とともにこの目標を実現することが出来た( *Science* **291**, 285 (2001) ), 最初の実例となった分子の結晶は極低温まで金属である。今後、単一分子よりなる超伝導体や有機溶媒に可溶性金属や超伝導体など広範囲な新規物質の開発に発展して行く事が期待される。

- c) 純有機磁性金属の開発研究を継続している。
- d) 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。昨年、15万気圧程度までの実験が可能となった。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、(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の硫黄類似体である(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の超伝導を約5万気圧で発見した。また、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年に報告した超伝導相の高圧側に絶縁相を持つという特異な相図をもった分子性超伝導体[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N][Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の10 kbarまでの結晶構造解析を行ったが、これに続いて、著名な有機伝導体 $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の低温での構造決定を行い、理論的に予想される電荷分布の不均一化を実証し、現在それに続いて約40 kbarでの結晶構造解析を試みている。

#### B-1) 学術論文

**A. SATO, E. OJIMA, H. AKUTSU, Y. NAKAZAWA, H. KOBAYASHI, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX,** “Magnetic Properties of  $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>(Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Cl<sub>4</sub> Exhibiting a Superconductor-to-Insulator Transition (0.35 < x < 0.5),” *Phys. Rev. B* **61**, 111 (2000).

**H. TANAKA, E. OJIMA, H. FUJIWARA, Y. NAKAZAWA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI,** “A New  $\kappa$ -type Organic Superconductor Based on BETS Molecules,  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>4</sub>,” *J. Mater. Chem.* **10**, 245 (2000).

**T. ADACHI, E. OJIMA, B. Zh. NARYMBETOV, H. KOBAYASHI, T. MIYAZAKI and M. TOKUMOTO,** “Electric Properties of Organic Conductor,  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> up to 10 GPa,” *Chem. Lett.* 406 (2000)

**T. ADACHI, E. OJIMA, K. KATO, H. KOBAYASHI, T. MIYAZAKI, M. TOKUMOTO and A. KOBAYASHI,** “Superconducting Transition of (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> above 50 kbar [TMTTF = tetramethyltetrathiafulvalene],” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3238 (2000).

**M. MATSUDA, T. NAITO, T. INABE, N. HANAZAKI, H. TAJIMA, T. OTSUKA, K. AWAGA, B. NARYMBETOV and H. KOBAYASHI,** “A One-Dimensional Macrocyclic  $\pi$ -Ligand Conductor Carrying a Magnetic Center, Structure and Electrical, Optical and Magnetic Properties of TPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (TPP = tetraphenylphosphonium and [Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>] = dicyano(phthalocyaninato) iron(III)),” *J. Mater. Chem.* **10**, 631 (2000).

**Y. NISHIO, M. TAMURA, K. KAJITA, S. AONIUMA, H. SAWA, R. KATO and H. KOBAYASHI,** “Thermodynamical Study of (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu System—Mechanism of Reentrant Metal-Insulator Transition—,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1414 (2000).

**T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, Y. MIYAMOTO, J. KIUCHI, N. WADA, E. OJIMA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI,** “Successive Antiferromagnetic and Superconducting Transitions in an Organic Metal  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>,” *Chem. Lett.* 732 (2000).

**H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX,** “BETS as a Source of Molecular Magnetic Superconductors (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene),” *Chem. Soc. Rev.* **29**, 325 (2000).

**H. TANAKA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and P. CASSOUX,** “Superconductivity, Antiferromagnetism and Phase Diagram of a Series of Organic Conductor,  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Br<sub>y</sub>Cl<sub>4-y</sub>,” *Adv. Mater.* **12**, 1685 (2000).

**B. NARYMBETOV, A. OMERZU, M. TOKUMOTO, H. KOBAYASHI and M. DRAGAN**, “Origin of Ferromagnetic Exchange Interactions in a Fullerene—Organic Compound,” *Nature* **408**, 883 (2000).

**H. MORI, N. SAKURAL, S. TANAKA, H. MORIYAMA, T. MORI, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “Control of Electronic State by Dihedral Angle in  $\theta$ -type Bis(ethylenedithio)tetra-selenafulvalene Salts,” *Chem. Mater.* **12**, 2984 (2000).

**D. ZHANG, K. ANGRES, Ch. PROST, W. BIEBERACHER, N. D. KUSH and H. KOBAYASHI**, “Indication for an Antiferromagnetically Ordered State in the Organic Conductor,  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>,” *Solid State Commun.* **115**, 433 (2000).

**H. FUJIWARA, Y. MISAKI, T. YAMABE, T. MORI, H. MORI and S. TANAKA**, “Preparation, Structures and Physical Properties of Selenium Analogues of EDT as Promising Donors for Organic Metals,” *J. Mater. Chem.* **10**, 1565 (2000).

**K. OGAWA, J. HARADA, I. TANURA and Y. NODA**, “X-Ray Crystallographic Analysis of the NF Forms of a Salicylideneaniline at 15 K,” *Chem. Lett.* 528 (2000).

**I. TAMURA, Y. NODA, Y. KUROIWA, T. MOCHIDA and T. SUGAWARA**, “X-Ray Diffraction Studies on the Lock-in Phase Transition of Intramolecular Hydrogen-Bonded Compound d-BrHPLN,” *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8345 (2000).

#### B-3) 解説、総説

小林速男, 「分子物性研究はいま 有機超伝導発見から20年」, *化学* **55**, 64 (2000).

#### B-4) 招待講演

**H. KOBAYASHI**, “Antiferromagnetism and Superconductivity of BETS conductors with Fe<sup>3+</sup> Ions Order,” International Symposium on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2000), Gastein (Austria), July 2000.

**H. KOBAYASHI**, “Coexistence of Magnetic Order and Superconductivity in Organic Conductors,” International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2000), Texas (U. S. A.) September 2000.

小林速男, 「磁性有機超伝導体の開発」, 科研費特定領域, 公開シンポジウム, 京都, 2000年6月.

小林速男, 「磁性有機超伝導体の開発と物性」, 分子構造総合討論会, 東京, 2000年9月.

藤原秀紀, 「磁性有機超伝導体の開発と物性」, 日本結晶学会50周年記念シンポジウム, 仙台, 2000年11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(1970-72).

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(1997-99).

*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(1996-97).

東大物性研究所協議会委員(1998-99).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員(1999-).

文部省、学振等委員

学術審議会専門委員(1999-).

特別研究員等審査会専門委員(1999-2000).

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-).

### C) 研究活動の課題と展望

最近、私達によって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異なる新たな磁気伝導物性が数多く見出されつつある。無機伝導体にも前例のなかった超伝導-絶縁体転移を示す有機超伝導体、反強磁性有機超伝導体の発見、メタ磁性金属等、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た。更に最近、前例の無い磁場誘起超伝導、および高磁場での抵抗のリエントランスの可能性が見出されつつある。この現象には有機伝導体の低次元性が反映されているものと予想され、有機超伝導体は勿論、超伝導研究全般にとっても注目すべき発見であり、有機超伝導体の研究は開発研究とは異なる新段階を迎えつつあるように思われる。これに加えて、有機半導体の発見以来、分子性伝導体開発の一つの夢であった単一分子によって構成される分子性結晶で三次元金属結晶を実現した。単位格子には中性分子一つだけが入っているという極めて単純な結晶構造である。ここで用いた分子設計の考え方は1980年代に私達自身が提唱した二次元安定金属バンドの設計と基本的に同一であり、その有効性を改めて示すことが出来た。従来は考えられなかった、有機溶媒に説ける金属物質や超伝導体など新たな分子物質開発の可能性が浮かび上がってくるであろう。

分子物性分野では最近、海外において、電界効果トランジスター技術を用いてC<sub>60</sub>化合物の52 Kでの超伝導の実現、チオフェンオリゴマーでのレーザー発信などを初めとして重要発見が次々に報告されつつある。今後、分子物質系の機能開拓や、物性研究が分子物性科学の重要課題として急速に浮上してくるものと思われる。

高圧下の分子物質の単結晶4端子電気伝導度測定と単結晶X線構造解析の技術の改良の試みを継続しようとしているが、電気伝導度測定については今年度は事実上中断状態となった。今後、高圧専門技術の有無に関わらず、容易に実験できるような実験法改良の努力を行う。高圧X線構造解析についてはイメージングプレートX線装置と簡便なダイヤモンドアンビルセルによる実験が徐々に軌道に乗りつつある。現在は有機伝導体結晶について4 GPa程度の圧力での構造解析を試みつつある。近い将来10 GPa程度の高圧で分子性結晶の三次元構造解析を試みる事が当面の課題である。

## 冨田博一(助教授)\*)

A-1) 専門領域：有機エレクトロニクス、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 有機薄膜電界効果トランジスターの作製
- b) 超高真空環境下における有機半導体の intrinsic 物性の解明
- c) 泳動電着法による有機半導体薄膜の電極上選択的成長法の確立
- d) 有機ナノグレインの局所的電気特性の解明
- e) 有機分子/無機半導体ナノインターフェースの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機電界効果トランジスター(OFEET)の作製および特性評価システムの構築をほぼ終えた。電極の作製のために必要なフォトリソグラフ装置の整備を急いでいる。有機半導体材料としては、蒸着により薄膜作製可能で、秩序構造を持ちやすく、高キャリア移動度が期待できる分子を候補として選び、昇華精製を行っている。
- b) 有機半導体の電気的特性は吸着ガスの影響を受けやすい。一般に多くの有機物は酸素の吸着により p 型半導体特性を示し、ドーピングにより p/n の特性制御は困難であることが知られている。超高真空中で高純度の試料を用いて薄膜を作製することにより、p/n の両方の特性を有する擬似真性状態を実現できることを見いだした。
- c) 有機素子および分子スケール素子を構築する上で、特定の場所に有機物を固定化する選択的成長の手法を確立することは重要である。電気泳動を利用することにより、フタロシアニンを金電極など電子の授受を行える部分にのみ堆積できることを示した。
- d) 金属コートしたカンチレバーを有する原子間力顕微鏡を用いて、有機グレインの局所電流 - 電圧特性を測定した。基板と有機物の組み合わせにより、電流 - 電圧特性に違いが生じる。さらにケルビンプローブ法などを用いて、表面ポテンシャルを測定し、有機物/基板の電荷移動に関する知見を得た。
- e) 分子スケール素子の構築において、機能を有する分子を基板の特定の場所に結合させる手法の確立は最重要課題のひとつである。これまでは、金表面 - チオール結合を有する自己組織化膜を中心にその技術が模索されていたが、適切な手法は確立していない。我々は、シリコン表面のダングリングボンドの反応性を制御して特定の場所に有機分子を結合させる手法を確立するべくその準備を進めている。シリコン基板は不純物の種類や濃度の制御により、フェルミ準位を制御することが可能である。各種のシリコン基板と有機分子の組み合わせによる Si-C 結合を起点とするシリコン/有機分子界面の電気的特性を明らかにする。

B-1) 学術論文

H. TADA, H. TOUDA, M. TAKADA and K. MATSUSHIGE, "Quasi-intrinsic Semiconducting State of Titanyl-phtahlocyanine Films Obtained under Ultrahigh Vacuum Conditions," *Appl. Phys. Lett.* **76**, 873 (2000).

**D. SCHLETTWEIN, K. HESSE, H. TADA, S. MASHIKO, U. STORM and J. BINDER**, "Ordered Growth of Substituted Phthalocyanine Thin Films Hexadecafluoro-phthalocyaninatozinc on Alkali Halide (110) and Microstructured Si Surfaces," *Chem. Mater.* **12**, 989 (2000).

**D. SCHLETTWEIN, H. TADA and S. MASHIKO**, "Substrate-induced Order and Multilayer Epitaxial Growth of Substituted Phthalocyanine Thin Films," *Langmuir* **16**, 2872 (2000).

**H. TADA, T. TOJO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA and K. MATSUSHIGE**, "Energy Transfer in Highly Oriented Permethyldodecylsilane and -octadecylsilane Films," *J. Organomet. Chem.* **611**, 85 (2000).

#### B-4) 招待講演

**H. TADA**, "Quasi-intrinsic Semiconducting Properties of Phthalocyanine Films Observed in Ultrahigh Vacuum," 1st International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Dijon (France), June 2000.

**H. TADA**, "Semiconducting Behavior of Phthalocyanine Films in Ultrahigh Vacuum," Workshop on Organic Materials with Novel Electrical and Optical Properties, Bremen (Germany), June 2000.

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員、委員

応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会常任幹事(1995-97, 99-2001).

電気学会ハイブリッドナノ構造電子材料調査専門委員会委員(1997-99).

化学技術戦略推進機構 インターエレメント化学ワーキンググループ委員(2000-01).

化学技術戦略推進機構 コンピナトリアル材料化学産官学技術調査委員会委員(2000-01).

##### 学会の組織委員

光電子機能有機材料に関する日韓ジョイントフォーラム2000 組織委員(2000).

環太平洋国際化学会議におけるシンポジウム「Ordered Molecular Films for Nano-electronics and Photonics」, 組織委員(2000).

##### 学会誌編集委員

「表面科学」編集委員(1994-96).

#### B-7) 他大学での講義、客員

京都大学工学研究科電子物性工学専攻, 「分子エレクトロニクス」, 2000年後期.

京都大学工学研究科電子物性工学専攻, 非常勤講師, 2000年4月 - 2001年3月.

通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所高分子物理部, 技官, 2000年12月.

C) 研究活動の課題と展望

21世紀にはオプトエレクトロニクス分野において、有機材料がますます重要な役割を果たすと思われる。ひとつは薄膜デバイスでありもうひとつは分子スケールデバイスである。前者では、すでに有機発光ダイオードは実用化され、電界効果トランジスターも実用化に向けて開発競争が行われている。高機能化のためには、分子の設計に加え、分子組織体としての設計が不可欠であり、配向・配列制御技術の確立とキャリア輸送機構の解明を通じて高機能化の指針を与えることを目標とする。後者では、すでにナノギャップ金属電極や走査プローブ顕微鏡を用いた2端子系の構築は技術的には終え、トランジスター動作を行わせるための3端子系の構築にその勢力が注がれている。無機半導体のダンダリングボンドの反応性を制御することにより、3端子系の構築を急ぐとともに、分子スケール素子における電荷・物質・エネルギー・情報の伝達機構を解明する糸口を与えることを目指す。

\* 2000年4月1日着任

## 緒 方 啓 典 ( 助 手 )

A-1) 専門領域：固体物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 固体核磁気共鳴分光法を用いた単層カーボンナノチューブ集合体の電子状態の研究
- b) 単層カーボンナノチューブのガス吸着特性の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 固体核磁気共鳴分光装置を用いて、単層カーボンナノチューブ集合体及びアルカリ又はハロゲンをドーブした単層カーボンナノチューブ集合体の<sup>13</sup>C-スピン-格子緩和時間測定を行い、ドーピング量に伴う極低温における電子状態の変化及び、Raman散乱における伸縮振動モードと電子状態の対応づけを世界で初めて行った。その結果、ドーブした単層カーボンナノチューブは、rigid band的な描像が良く成り立つ系であることを明らかにした。
- b) ガス吸着等温線測定及びXeガスを吸着させた試料の<sup>129</sup>Xe-NMR測定により、単層カーボンナノチューブ集合体の細孔構造を明らかにした。さらに、上記の方法で細孔構造の評価を行った良質の試料について、十分に高純度の水素ガスを用いて水素吸着等温線を調べることにより、チューブ固有の水素吸着特性を明らかにした。

B-1) 学術論文

S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, S. EMURA, Y. TAKABAYASHI, S. KASHINO, A. FUJIWARA, K. ISHII, H. SUEMATSU, Y. MURAKAMI, Y. IWASA, T. MITANI and H. OGATA, "Structure and Raman Scatterings of Cs<sub>3</sub>C<sub>60</sub> under High Pressure," *Phys. Rev. B* **62**, 5366 (2000).

Y. MARUYAMA, S. MOTOHASHI, K. SUZUKI, S. TAKAGI and H. OGATA, "Structures and magnetic properties of high-temperature reaction products of cerium metal and C<sub>60</sub> solid," *Solid State Commun.* **115**, 463 (2000).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

フラレン研究会幹事(1994-).

C) 研究活動の課題と展望

近年、単層カーボンナノチューブの電子材料としての可能性が指摘され、世界中の多くの研究グループにより研究が繰り広げられているが、我々の研究結果は、その低温電子状態は理論計算によって予測される結果と比較的良く一致する比較的素直な物質であることを明確に示した。単層カーボンナノチューブのもうひとつの大きな特徴はその特異的な表面構造にあり、各種原子、分子との間に特徴的な相互作用ポテンシャルを形成する点にある。今後は、単層カーボンナノチューブの持つ上記の特徴を積極的に活用した新物質開発、ならびにその電子状態の解明を目指す。

## 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) 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研究
- b) 共役系高分子の軟X線励起光化学反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機分子超薄膜のARUPS強度の角度依存性に着目すると、実測値と計算値の比較から、その表面構造を定量的かつ非破壊的に調べることができる。今年度も引き続き、分子動力学計算によるピロリルアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAMs)の表面構造の推定、その表面構造における光電子強度角度分布計算を通して、ARUPSの角度分布が置換基を有するSAMsの表面構造をどのように反映しうるのが検証した。
- b) シンクロトロン放射光の波長を走査して特定元素の内殻電子を励起すると、その元素周辺の結合を選択的に切断することができる(分子メス)。共役電子を有するフッ化炭素オリゴマーをサンプルとして、軟X線吸収スペクトル(NEXAFS)と放射光パルス励起イオン飛行時間スペクトルを測定した。これらの実験から、フッ素原子の内殻吸収にチューニングした軟X線によって、表面から高効率にフッ素イオンが脱離することを確認した。また、共鳴光電子スペクトル測定を行い、その脱離メカニズムに関する重要な知見を得た。

B-1) 学術論文

**S. HASEGAWA, T. HORIGOME, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. K. OKUDAIRA, N. UENO, K. SEKI, R. J. WILLICUT, R. L. MCCARLEY, E. MORIKAWA and V. SAILE**, "Angle-Resolved Photoemission Measurements of  $\omega$ -(n-pyrrolyl)alkanethiol Self-Assembled Monolayers Using *in-situ* Sample Preparation Apparatus," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **113**, 101 (2001).

**E. MORIKAWA, V. SAILE, K. K. OKUDAIRA, Y. AZUMA, K. MEGURO, Y. HARADA, K. SEKI, S. HASEGAWA and N. UENO**, "Pendant Group Orientation of Poly(2-vinylnaphthalene) Thin Film Surface Studied by Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS) and Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (ARUPS)," *J. Chem. Phys.* **112**, 10476 (2000).

**H. YASUFUKU, K. MEGURO, S. AKATUKA, H. SETOYAMA, S. KERA, Y. AZUMA, K. K. OKUDAIRA, S. HASEGAWA, Y. HARADA and N. UENO**, "Surface State of Hydrogen-Terminated Si(111) by Metastable Atom Electron Spectroscopy and Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1706 (2000).

**T. MIYAMAE, S. HASEGAWA, D. YOSHIMURA, N. UENO and K. SEKI**, "The Intermolecular Energy-Band Dispersion in Oriented Thin Films of *n*-CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>22</sub>CF<sub>3</sub> as a Model Compound of Poly(tetrafluoroethylene) Observed by Angle-Resolved Photoemission with Synchrotron Radiation," *J. Chem. Phys.* **112**, 3333 (2000).

### B-3) 総説、著書

長谷川真史、奥平幸司、森川栄治、関一彦、上野信雄、「光電子強度計算を利用した角度分解紫外光電子スペクトル解析」、『豊田研究報告』53, 1 (2000).

### C) 研究活動の課題と展望

これまでに研究した有機超薄膜に関する知見を基にして、局所的化学反応による新規機能材料の構築を目指す。具体的には、A-3) b)で述べたような軟X線を用いた分子メス反応を利用する他に、走査型プローブ顕微鏡(SPM)を利用して、ナノスケールの空間分解能での表面改質に関する研究を行う。それらの表面修飾手法は、有機EL素子や太陽電池等、表面・界面電子状態がその特性を左右する材料の高効率化や、単一分子デバイスの実現に不可欠な基盤技術の1つになるだろう。