

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

- 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
- 単一分子中性金属の開発とその物性
- 純有機磁性金属の開発
- 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

- 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、 κ -BETS₂FeBr₄に続き κ -BETS₂FeCl₄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。 κ -BETS₂FeBr₄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、 λ -BETS₂FeCl₄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。 κ -BETS₂FeBr₄と同型の κ -BETS₂GaBr₄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。
- 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)₂PF₆の硫黄類似体である(TMTTF)₂PF₆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[(CH₃)₂(C₂H₅)₂N][Pd(dmit)₂]₂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 α -ET₂I₃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 λ -BETS₂(Fe_xGa_{1-x})Cl₄ 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 κ -type Organic Superconductor Based on BETS Molecules, κ -(BETS)₂GaBr₄,” *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, β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ 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)₂PF₆ 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 π -Ligand Conductor Carrying a Magnetic Center, Structure and Electrical, Optical and Magnetic Properties of TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP = tetraphenylphosphonium and [Fe(Pc)(CN)₂] = 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)₂Cu 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 κ -(BETS)₂FeCl₄,” *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, λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Br_yCl_{4-y},” *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 θ -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, κ -(BETS)₂FeCl₄,” *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 Fe³⁺ 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C₆₀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。