

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

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、電流担体が局在化を起こす際に不均化を起こして電子密度の濃淡(電荷整列)を発生する現象がある。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このような電荷整列を伴う相転移現象の研究に取り組んでいる。昨年 θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂ の二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によって明らかにした。また磁化率と光学伝導度スペクトルより、電荷整列の様式が縦縞であることを示唆した。ESRの実験より 5 K付近にスピンパイエルス的な相転移を見出したが、比熱には異常がみられず、この点はまだ明らかでない。 θ -(BEDT-TTF)₂X (X = CsCo(SCN)₄, RbCo(SCN)₄) 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伸縮振動の全ての帰属を行い、相転移温度以下で電荷の不均化が発生している事を証明した。また、電荷は0.85と0.15に不均化し、電荷整列様式は横縞であることを明らかにした。また、BEDT-TTFの電荷を見積もるには ν_2 モードが適しており、整列様式を判断するには ν_3 モードが適している事を明らかにした。この方法を(ET)₃CuBr₄に応用し、電荷が(ET^{0.9}+ET^{0.9}+ET^{0.2+})(CuBr₄)²⁻のように不均化している事を明らかにした。(EDO-TTF)₂PF₆のは氷点付近で一次相転移を起こすが、この相転移に伴ってほぼ完全な電荷不均化が発生する事を赤外・ラマン分光法によって明らかにした。
- b) 分子導体のバンド構造の研究: 非対称TTP分子EO-TTPを電子供与体とする電荷移動塩(EO-TTP)₂AsF₆単結晶の赤外・可視領域の反射率およびラマン散乱を測定して、(i)バンドパラメーターを実験的に決定し、(ii)伝導電子の緩和速度が古典的な金属と同じ周波数依存性をもつこと、(iii)C=C伸縮振動のバイブロニックモードが顕著な異方性を示すことを見出した。(BDTFP)₂PF₆と(BDTFP)₂AsF₆における構造相転移に伴う磁性の違いが低温構造の違いに基づくものである事を明らかにした。

B-1) 学術論文

J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA, "Raman spectroscopic evidence for the charge disproportionation in a quasi-two-dimensional organic conductor θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂," *Phys. Rev. B* **63**, 54301(6) (2001).

M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, Y. DING and K. YAKUSHI, "Hyperfine structure and exchange coupling between local and itinerant magnetic moments in quasi-one-dimensional organic metal Co_{0.01}Ni_{0.99}Pc(AsF₆)_{0.5}," *Phys. Rev. B* **63**, 113103(4) (2001).

- Y. HARUYAMA, T. KINOSHITA, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO, C. NAKANO and K. YAKUSHI**, “Electronic structures of organic salt DMTSA-BF₄ using photoelectron spectromicroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **114-116**, 1013 (2001).
- M. J. KONSTANTINOVIC, J. DONG, M. E. ZIAEI, B. P. CLAYMAN, J. C. IRWIN, K. YAKUSHI, M. ISOBE and Y. UEDA**, “Charge ordering and optical transitions of Li₂VO₅ and NaV₂O₅,” *Phys. Rev. B* **63**, 121102(4) (2001).
- L. MARTIN, S. S. TURNER, P. DAY, P. GUIONNEAU, J. A. K. HOWARD, D. E. HIBBS, M. E. LIGHT, M. B. HURSTHOUSE, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Crystal Chemistry and Physical Properties of Superconducting and Semiconducting Charge Transfer Salts of the Type (BEDT-TTF)₄[A^IM^{III}(C₂O₄)₃]•PhCN (A^I = H₃O, NH₄, K; M^{III} = Cr, Fe, Co, Al; BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene),” *Inorg. Chem.* **40**, 1363 (2001).
- S. HASEGAWA, T. HORIGOME, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. OKUDAIRA-KAMIYA, N. UENO, K. SEKI, R. J. WILLICUT, R. L. McCARLEY, E. MORIKAWA and V. SAILE**, “Angle-resolved photoemission measurements of ω-(*n*-pyrrolyl)alkanethiol self-assembled monolayers using in-situ sample preparation apparatus,” *J. Electron Spectrosc.* **113**, 101 (2001).
- Y. DING, M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Preparation and characterization of organic alloy Co_xNi_{1-x}Pc(AsF₆)_{0.5} (0 ≤ x ≤ 1),” *J. Mater. Chem.* **11**, 1469 (2001).
- O. DROZDOVA, G. SAITO, H. YAMOCHI, K. OOKUBO, K. YAKUSHI, M. URUICHI and L. OUAHAB**, “Composition and structure of the anion layer in the organic superconductor κ’-(ET)₂Cu₂(CN)₃: optical study,” *Inorg. Chem.* **40**, 3265 (2001).
- I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, K. TAKEDA, T. YOKOTA, K. SHIMIZU, K. AMAYA, A. NAKAYAMA and K. AOKI**, “Pressure-induced insulator-to-metal transition and superconductivity in iodanil, C₆I₄O₂,” *Physica B* **304**, 6 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- J. ULANSKI, K. YAKUSHI, H. YAMOCHI and G. SAITO**, “Observation of plasmons in 2-D organic metal BO_{2.4}I₃ by reflection spectroscopy,” *Synth. Met.* **120**, 721-722 (2001).
- O. DROZDOVA, H. YAMOCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI, S. HORIUCHI and G. SAITO**, “Raman spectroscopy as a method of determination of the charge on BO in its complexes,” *Synth. Met.* **120**, 739-740 (2001).
- K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Electronic ground state of θ-(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ studied by Raman spectroscopy,” *Synth. Met.* **120**, 791-792 (2001).
- J. OUYANG, K. YAKUSHI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Phase transition of θ-(BDT-TTF)₂Cu(NCS)₂,” *Synth. Met.* **120**, 843-844 (2001).
- T. YAMAMOTO, H. HANASAKI, J. YAMAURA, S. AONUMA, H. TAJIMA, K. YAKUSHI, M. URUICHI and R. KATO**, “Phase diagrams of (DMe-DCNQI)₂Li_{1-x}Cu_x system,” *Synth. Met.* **120**, 873-74 (2001).
- T. KAMBE, N. FUJIMURA, Y. NOGAMI, K. OSHIMA, K. YAKUSHI, J. DONG, K. TAKIMIYA and T. OTSUBO**, “Low temperature X-ray and ESR study of Quasi-1D DMTCA-BF₄ (C = S, Se) with half-filled band,” *Synth. Met.* **120**, 931-932 (2001).
- M. MEMEGHETTI, C. PECILE, K. KANODA, K. HIRAKI and K. YAKUSHI**, “Study of the phase transitions of (DI-DCNQI)₂X using vibronic and vibrational spectra,” *Synth. Met.* **120**, 1091-1092 (2001).

X. CHEN, C. YANG, J. QIN, M. INOKUCHI, Y. FUJII, M. KINOSHITA, K. YAKUSHI, K. ICHIMURA and Y. LIU, "Nanocomposite system of N-methylstilbazoliums intercalated into lamellar FePS₃," *Synth. Met.* **121**, 1307-1308 (2001).
C. YANG, X. CHEN, J. QIN, K. YAKUSHI, Y. NAKAZAWA, K. ICHIMURA and Y. LIU, "Novel Inorganic-organic magnet: intercalation compound of α -aminopyridine into layered MnPS₃," *Synth. Met.* **121**, 1802-1803 (2001).

B-3) 総説、著書

K. YAKUSHI, M. SIMONYAN and Y. DING, "Spectroscopic Studies of Solid Phthalocyanines and their Charge-transfer Salts," *J. Porphyrins Phthalocyanines* **5**, 13-24 (2001).
薬師久弥, 「光と化学の事典」, 分担執筆, 丸善(2001).

B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, "Charge ordering and phase transition in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂," The 7th China-Japan joint symposium on conduction and photoconduction in organic solids and related phenomena, Guangzhou (China), November 2001.

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(1999-2000).

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、7回は日本側代表)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001).
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).

文部科学省、学術振興会等の役割等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(2000-).

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, 2001-).
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

東京工業大学, 物質電子化学特別講義(集中講義), 2001年5月.

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 電子の局在性と 電子の遍歴性である。 は電子相関の強い分子性導体における二つの顔である。 は電荷整列を伴う物質に特に興味をもっている。 は後述するように温度によって伝導電子の性格が変化してゆく物質があるようであり 興味深い問題である。 次年度から始める新しい課題として強電場によって誘起された電流担体の赤外分光の研究を計画している。

最近 我々はダイヤモンドアンビルを用いて 低温高圧下の良質なラマンスペクトルを測定する方法を開発した。この方法を用い $C=C$ 伸縮振動を探針として 金属領域・絶縁体領域が $P-T$ の広い範囲でどのように分布しているかを明らかにしたい。特に μ -(BEDT-TTF) $_2MM'$ (SCN) $_4$ (MM' =CsCo, RbCo, TlCo, TlZn)における $P-T$ 相図の作成を計画している。また $(DI-DCNQI)_2Ag$ の相転移はウィグナー結晶化との指摘がなされているが 赤外・ラマンの結果はこれと相容れないため この点を突き詰めてゆきたい。この問題は(TMTTF) $_2AsF_6$ $(TMTTF)_2PF_6$ における相転移と同質の問題をはらんでいる重要な課題である。また λ -(BETS) $_2FeCl_4$ の80 Kにおける誘電異常の問題も分光法で明らかにできると考えている。

昨年度 κ -(d $_8$ -ET) $_2Cu(CN)[N(CN)_2]$ 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。これは分子導体に広く見られる現象なのかを明らかにするために 遠赤外領域の反射率の絶対精度向上させるとともに 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。

化学量論的な組成を好む分子導体においては電流担体の濃度を自由に制御することは極めて困難であった。しかし 昨年ベル研のグループが発表したFETデバイスを用いた電流担体濃度の制御は 困難な点が依然あるものの 極めて魅力ある物理的な手法である。導電性高分子では低濃度領域ではあるが CMS (Charge Modulation Spectroscopy) が電界誘起電流担体を観測するための強力な手法として用いられている。しかし 未だ赤外領域で変調分光は行われていない。この領域でMISデバイスの電場変調分光を行い 赤外スペクトルの電流担体濃度依存性をかなり高濃度領域まで実施する事を計画している。

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) 擬一次元電子系低温電子相の微視的考察
- b) 遍歴 - 局在複合スピン系の電子状態
- c) 有機二本足梯子系のスピンギャップと反強磁性揺らぎの競合
- 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) 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。最近、 $(\text{TMTTF})_2\text{MF}_6$ ($M = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)に対する ^{13}C -NMRや誘電率測定が行われ、電荷分離状態、強誘電状態の可能性が注目されている。我々は、擬一次元系の低温電子状態を系統的に理解するため、 ^{13}C 同位体置換したTMTTF分子を合成し、一連のTMTTF系化合物に対する ^{13}C -NMR、ESR測定を開始した。まず、絶縁体化温度が低い $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ について測定を行った。以前行った ^1H -NMRの結果から、反強磁性相では一次元軸方向にスピンのup-downと配列していることがわかっている。このことから、反強磁性相では電荷分離状態が起こっていることが強く示唆されている。 ^{13}C -NMRの結果から高温常磁性相で明瞭な電荷分離状態は観測されなかったが、反強磁性転移直上の30 K以下で電荷分離が起こっていることがわかった。現在さらに、電荷揺らぎ状態について考察を行っている。
- b) CHTM-TTPは、京大工の御崎らにより開発された新規のTTP誘導体である。我々は、その2:1塩である $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$ に注目し、磁気的な観点からの研究を行っている。 $(\text{CHTM-TTP})_2\text{TCNQ}$ は、ドナー、アクセプターがそれぞれシートを形成した分離積層構造を為す。ドナー分子は一方向に積層しているが、アクセプター分子は分子面方向のスリップが大きい。そのため、電気伝導性はドナーが支配的であると考えられる。電気抵抗は、室温で弱い温度依存性を示した後、220 Kで急激なjumpを示す。しかしながら、それより低温でも、30 K付近までは金属的な挙動を示す。この系の微視的状态をESR、 ^1H -NMRといった実験手法を用いて調べた。スピン磁化率は240 Kで大きな1段目のトビを示した後、さらに低温の170 K近傍でヒステリシスを伴う2段目のトビを示す。EPRのg値の解析、 ^1H -NMRスピン格子緩和率測定から複合スピン系における寄与の分離を行った。その結果、TCNQ分子上の局在スピンの実効モーメント減少とともに、電気抵抗が大きくジャンプすることがわかった。さらに低温では局在スピンの完全な消失する。
- c) 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。 $(\text{BDTFP})_2\text{X}(\text{PhCl})_{0.5}$ ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$)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。PF₆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、AsF₆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¹H-NMRスピン-格子緩和率($T_1 T$)⁻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。

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。

B-1) 学術論文

T. NAKAMURA, "Possible Successive SDW Transition in (EDT-TTF)₂AuBr₂," *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4026 (2000).

T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO, "EPR Investigation of the Electronic States in Beta'-Type [Pd(dmit)₂]₂ Compounds (Where dmit is the 1,3-Dithia-2-Thione-4,5-Dithiolato)," *J. Mater. Chem.* **11**, 2159 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAMURA, "Low-Temperature Electronic States in (EDT-TTF)₂AuBr₂," *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 381-383 (2001).

R. CHIBA, H. YAMAMOTO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI and T. NAKAMURA, "Charge Disproportionation in (BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄," *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 389-391 (2001).

Y. TAKANO, K. HIRAKI, H. M. YAMAMOTO, T. NAKAMURA and T. TAKAHASHI, "Charge Disproportionation in the Organic Conductor, α -(BEDT-TTF)₂I₃," *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 393-395 (2001).

K. NOMURA, N. MATSUNAGA, A. ISHIKAWA, H. KOTANI, K. YAMASHITA, T. SASAKI, T. HANAJIRI, J. YAMADA, S. NAKATSUJI, H. ANZAI, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, "Spin Density Wave in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors," *Phys. Status Solidi B* **223**, 449-458 (2001).

A. ISHIKAWA, N. MATSUNAGA, K. NOMURA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, "Pressure and Magnetic Field Dependence of SDW Transition in (TMTTF)₂Br," *Phys. Status Solidi B* **223**, 539-543 (2001).

T. NAKAMURA, "Observation of SDW Sub-Phase in Q1D 1/4-Filled System, (EDT-TTF)₂AuBr₂," *Synth. Met.* **120**, 831-832 (2001).

H. TSUKADA, T. NAKAMURA, Y. MISAKI and K. TANAKA, "Magnetic Investigation of Organic Conductors Based on TTF Derivatives," *Synth. Met.* **120**, 869-870 (2001).

H. OHTA, T. SAKURAI, S. OKUBO, R. KATO and T. NAKAMURA, "High Field ESR Measurements of Me₄As[Pd(dmit)₂]₂," *Synth. Met.* **120**, 891-892 (2001).

A. ISHIKAWA, N. MATSUNAGA, K. NOMURA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, "Pressure Dependence of the SDW Transition in (TMTTF)₂Br," *Synth. Met.* **120**, 905-906 (2001).

R. CHIBA, H. YAMAMOTO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI and T. NAKAMURA, "Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄," *Synth. Met.* **120**, 919-920 (2001).

Y. TAKANO, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. YAMAMOTO and T. NAKAMURA, "Charge Ordering in α -(BEDT-TTF)₂I₃," *Synth. Met.* **120**, 1081-1082 (2001).

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 領域7世話人(2000-2001).

日本物理学会 評議員(2001-).

日本物理学会 名古屋支部委員(2001-).

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1」, 2001年10月-2002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。平成13年4月から藤山茂樹博士が助手として着任した。グループがスタートしてから3年余が経ち、NMR分光器2台が稼働している。さらに、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磁場誘起超伝導転移、メタ磁性超伝導など新規物性の解明
- b) 単一分子中性金属の開発と物性
- c) 有機安定ラジカルをスピン源とする有機磁性金属の開発
- d) 分子性結晶の高圧下のX線結晶構造および高圧下の電気伝導性の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 物性物理において磁性と超伝導の共存によって出現する物性に関心が高まっている。私達は、以前より、有機伝導体中に取り込まれた局在磁気モーメントと金属電子の相互作用によって現れる新規磁気伝導物性の発見や、磁性と伝導の協奏的な作用によって複合的電子機能を持つ分子物質を開発することを目的に研究を行ってきた。本年は昨年に引き続き、ドナー分子BETSと四面体アニオンからなる λ -BETS₂FeCl₄の磁場誘起超伝導現象を調べ、磁場が伝導面に平行な時には約20-40 Tの磁場で超伝導層が出現する事を確かめた。これまで磁場誘起超伝導現象は磁性イオンを含む無機超伝導体で一例知られており、磁性イオンと伝導電子の反強磁性相互作用に依って外部磁場がうち消される事によるものと解釈されているが、共同研究者の宇治によって、この場合も同様な機構によって磁場誘起超伝導が出現している事が確かめられた。但し、低磁場状態が超伝導状態でなく、反強磁性絶縁状態であると言う点は前例の無い特徴である。また λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ではxの減少と共に磁場誘起超伝導の臨界磁場が低下する。x = 0.4近傍の系は金属相 超伝導相 絶縁相という前例のない連続転移を示し、低磁場超伝導領域と磁場誘起超伝導領域は連続的につながっていることが判明した。
- b) 最近、磁性と伝導の共存による「bi-functional molecular system」の開発に注目が集まっているが、その呼称に値する具体例は存在しないと言うのが実状では無かったかと思われる。私達は今年、初めての反強磁性有機超伝導体、 κ -BETS₂FeBr₄ではメタ磁性と超伝導が競合するために、アニオン層の磁性を制御することによって、超伝導状態をON-OFF出来るという、協奏的な機能を持つ磁性超伝導体となり得ることを明らかにした。また、磁場を伝導面に平行にかけて磁気抵抗測定を行い、低磁場領域および高磁場領域で抵抗異常現象を見いだした。二つの磁場で磁場誘起超伝導現象の兆候を示す伝導体を初めて見いだしたものと予想している。また磁性超伝導体ではないが、 κ 型構造をとるBETS伝導体で新たに、 κ -BETS₂TiCl₄が超伝導体であることを発見した。
- c) 通常、単一成分の分子から出来た分子性結晶では結晶を構成する中性分子の分子軌道が分子間で重なって出来るバンドは電子によって完全に満たされているか、あるいは完全に空であるかのどちらかであって、銅の様な無機金属結晶の場合の様に結晶中に伝導キャリア - が自動的に発生することは殆どあり得ない事と思われてきた。しかし、最近我々は共同研究者と共に拡張TTF型配位子を持つ中性分子Ni(tmdt)₂の結晶が極低温まで安定な金属状態を保つことを見いだした。分子が集合して金属化する条件を長い間追求してきた立場からすれば、分子性伝導体中に伝導電子を発生させる上で、これまで不可欠と考えられてきた異種の化学種間の電荷移動現象を用いることなしに、

単一中性分子の作る結晶中に金属電子を発生させる事が出来るか、と言う分子性伝導体にとって最も根元的な問題の一つに明確な答えを出すことが出来たものと思っている。現在は、高温の転移温度を持つ単一分子強磁性金属の開発を試みている。また、安定有機ラジカルを磁性源とする磁性有機分子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による有機結晶の単結晶X線結晶構造解析を数GPa程度の圧力下で行う試みを継続している。またダイヤモンドアンビルを用いた有機伝導体単結晶の精密な伝導度測定技術に関しては、一昨年、15 GPaまでの圧力下での4端子法による伝導度測定を実行することが出来たが、その後中断状態にあり、現在はその状態を終了させる事が出来ないかと模索している処である。

B-1) 学術論文

L. BALICAS, J. S. BRPPKS, K. STORR, D. GRAF, S. UJI, H. SHINAGAWA, E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO, “Shunikov-de Haas Effect and Yamaji Oscillations in the Antiferromagnetically Ordered Organic Supewrconductor κ -(BETS)₂FeBr₄: A Fermiology Study,” *Solid State Commun.* **116**, 557 (2000).

H. TANAKA, Y. OKANO, H. KOBAYASHI, W. SUZUKI and A. KOBAYASHI, “A Three-dimensional Synthetic Metallic Crystal Composed of Single Component Molecules,” *Science* **291**, 285 (2001).

H. FUJIWARA, E. OJIMA, Y. NAKAZAWA, B. Zh. NARYMBETOV, K. KATO, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX, “A Novel Antiferromagnetic Organic Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄ [where BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 306 (2001).

B. Zh. NARYMBETOV, E. CANADELL, T. TOGONIDEZE, S. S. KHASANOV, L. Z. ZORINA, R. P. SHIBAEVA and H. KOBAYASHI, “First-order Phase Transition in the Organic Metal κ -(BETS)₂C(CN)₃,” *J. Mater. Chem.* **11**, 332 (2001).

S. UJI, H. SHINAGAWA, T. TERASHIMA, C. TERAKURA, T. YAKABE, Y. TERAII, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, H. TANAKA and H. KOBAYASHI, “Magnetic Field Induced Superconductivity in Two-dimensional Conductor,” *Nature* **410**, 908 (2001).

T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, Y. MIYAMOTO, J. KIUCHI, S. NAKAMURA, N. WADA, E. FUJHIWARA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Organic Antiferromagnetic Metals Exhibiting Superconducting Transitions κ -(BETS)₂FeX₂ (X = Cl, Br): Drastic Effect of Halogen Substitution on the Successive Phase Transitions,” *J. Solid State Chem.* **159**, 407 (2001).

T. ADACHI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI and T. MIYAZAKI, “Electrical Resistivity Measurements on Fragile Organic Single Crystals in the Diamond Anvil Cell,” *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2358 (2001).

A. KOBAYASHI, H. TANAKA and H. KOBAYASHI, “Molecular Design and Development of Single-Component Molecular Metals,” *J. Mater. Chem.* **11**, 2078 (2001).

N. NAITO, T. INABE, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “A New Molecular Metal Based on Pd(dmit)₂: Synthesis, Structure and Electrical Properties of (C₇H₁₃NH)[Pd(dmit)₂]₂ (dmit²⁻ = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate),” *J. Mater. Chem.* **11**, 2199 (2001).

S. UJI, H. SHINAGAWA, T. TERASHIMA, C. TERAKURA, T. YAKABE, Y. TERAII, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, H. TANAKA and H. KOBAYASHI, “Fermi Surface Studies in the Magnetic-Field-induced Superconductor λ -(BETS)₂FeCl₄,” *Phys. Rev. B* **64**, 024531-1 (2001).

L. BALICAS, J. S. BROOKS, K. STORR, S. UJI, M. TOKUMOTO, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, V. BARZYKIN and L. P. GOR'KOV, "Superconductivity in an Organic Insulator at Very High Magnetic Field," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067002-1 (2001).

V. GRITSENKO, H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, "A New Molecular Superconductor, κ -(BETS)₂TiCl₄ (BETS=bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)," *J. Mater. Chem.* **11**, 2410 (2001).

R. B. LYUBOVSKII, S. I. PESOSKII, S. V. KONONOVALIKHIN, G. V. SHILOV, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI, V. I. NIZHANKOVSKII, J. A. A. J. PERENBOOM, E. I. ZHILYAEVA and R. N. LYUBOVSKAYA, "Crystal Structure, Electrical Transport, Electronic Band structure and Quantum Oscillations Studies of the Organic Conducting Salt, θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl)," *Synth. Met.* **123**, 149 (2001).

S. UJI, C. TERAURA, TERASHIMA, Y. OKANO and R. KATO, "Anisotropic Superconductivity and Dimension Crossover in (TMET-STF)₂BF₄," *Phys. Rev. B* **64**, 214517-1 (2001).

B-2) 国際会議のプロシ - ディングス

H. KOBAYASHI, H. TANAKA, E. OJIMA, H. FUJIWARA, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX, "Coexistence of Magnetic Order and Superconductivity in Organic Conductors," *Polyhedron* **20**, 1587-1592 (2001).

S. UJI, H. SHINAGAWA, T. TERAI, T. YAKABE, C. TERAURA, T. TERASHIMA, L. BALICAS, J. S. BROOKS, E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO, "Two-dimensional Fermi Surface for the Organic Conductor κ -(BETS)₂FeBr₄," *Physica B* **298**, 557-561 (2001).

B. NARYMBETOV, A. OMERZU, V. V. KABANOV, M. TOKUMOTO, H. KOBAYASHI and D. MIHAILOVIC, "C₆₀ Molecular Configurations Leading Ferromagnetic Exchange Interactions in TDAE-C₆₀," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26**, 1143-1146 (2001).

H. KOBAYASHI, H. TANAKA, E. OJIMA, H. FUJIWARA, Y. NAKAZAWA, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX, "Antiferromagnetism and Superconductivity of BETS Conductors with Fe³⁺ Ions," *Synth. Met.* **120**, 663-666 (2001).

A. KOBAYASHI, H. TANAKA, T. ADACHI and H. KOBAYASHI, "Molecular Design of a "Neutral Metal" Composed of Single Component Molecule," *Synth. Met.* **120**, 1087-1088 (2001).

H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, "Novel Conductor Based on Metal Complexes with Extended TTF Ligands," *Synth. Met.* **129**, 1037-1038 (2001).

H. FUJIWARA, E. OJIMA and H. KOBAYASHI, "Synthesis and Properties of a New Organic Donor Containing a TEMPO Radical," *Synth. Met.* **120**, 971-972 (2001).

E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO, "Synthesis and Properties of a New TSeF Derivative Containing a Pyrazino-ring," *Synth. Met.* **120**, 887-888 (2001).

T. KAWASAKI, M. A. TANATAR, T. ISHIGURO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, "In-plane Anisotropy of the Upper Critical Field of λ -(BETS)₂GaCl₄," *Synth. Met.* **120**, 771-772 (2001).

H. MORIYAMA, S. NAGAYAMA, T. MOCHIDA and H. KOBAYASHI, "Nickel Complexes with Extended Tetrathiafulvalene Dithiolate Ligands," *Synth. Met.* **120**, 973-974 (2001).

C. PALASSIS, M. MOLA, J. TRITZ, S. HILL, S. UJI, K. KAWANO, M. TAMURA, T. NAITO and H. KOBAYASHI, "Periodic Orbit Resonances in κ -ET₂I₃," *Synth. Met.* **120**, 999-1000 (2001).

H. SINAGAWA, S. UJI, T. TERASHIMA, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO, "Phase Transition in Magnetic Field Parallel to the Conducting Plane for λ -(BETS)₂FeCl₄," *Synth. Met.* **120**, 929-930 (2001).

E. ZHILYAEVA, O. BOGDANOVA, R. LYUBOSKAYA, S. PETSOTSKII, J. RERENBOOM, S. KONONOVALIKHIN and G. SHILOV, "New BETS Based Molecular Conductors with Bromomercurate Anions," *Synth. Met.* **120**, 1089-1090 (2001).

T. I. MAKAROVA, P. SCHARFF, B. SUNDQVIST, B. NARYMBETOV, H. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO, V. DAVYDOV, A. V. RAKHMANINA and L. S. KASHEVAROVA, "Anisotropic Metallic Properties of Highly-oriented Rhombohedral C₆₀ Polymer," *Synth. Met.* **121**, 1099-1100 (2001).

B-3) 解説、総説

小林速男、小林昭子、徳本 圓, 「磁性有機超伝導体の開発」, *物理学会誌* **56**, 162-168 (2001).

小林昭子、田中 寿、小林速男, 「1種類の分子だけで出来た金属」, *現代化学* **364**, 59-66 (2001).

小林速男, 「磁場誘起超伝導転移を示す有機伝導体」, *化学* **56**, 37-38 (2001).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, "Electronic Properties of BETS Superconductors with Magnetic Anions," The Fourth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM), Rusutu (Japan), September 2001.

H. KOBAYASHI, "Development and Electronic Properties of Magnetic Organic Superconductors," The 8th ISSP Symposium, Institute for Solid State Physics, Kashiwa (Japan), October 2001.

H. KOBAYASHI, "Magnetic Organic Superconductor Based on BETS Molecules," International Symposium on Cooperative Phenomena of Assembled Metal Complexes, Osaka (Japan), November 2001.

H. KOBAYASHI, "Superconductivity and Magnetism of BETS Conductors," The 7th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Guangzhou (China), November 2001.

H. FUJIWARA, "Structure and Physical properties of an Antiferromagnetic Superconductor, κ -(BETS)₂FeBr₄," (ICMM 2000), IMS COE symposium, Okazaki, March 2001.

小林速男, 「BETS系有機導体の磁性と伝導の競合」, 第13回佐々木学術シンポジウム「せめぎ合う電子たち」, 東京, 2001年1月.

田中 寿, 「単一分子からなる分子性金属結晶の合成と物性」, 分子研研究会「有機分子機能の設計・合成・物性」, 岡崎, 2001年1月.

小林速男, 「磁性有機超伝導体」, 日本物理学会, 東京, 2001年3月.

B-5) 受賞

日本化学会学術賞(1997).

B-6) 学会及び社会的活動

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(1997-1999).

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(1998-1999).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員(1999-2000).

文部科学省、学振等委員

学術審議会専門委員(1999-2000).

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、分子物性、分子デバイスの分野では米国の科学者によって、FET技術を用いた有機結晶へのキャリア - 注入による高温超伝導、量子ホール効果、 ν - ν -発振、単分子膜デバイスなどの報告が矢継ぎ早に報告されている。これらの報告が今後の発展に直結するものになるのかを判断するにはもう少しの時間が必要であろう。最近 私達によって、ドナー分子と磁性アニオンよりなる伝導体で磁場誘起超伝導現象、メタ磁性有機超伝導など新規な磁気 - 超伝導物性が数多く見出され、磁性有機超伝導体と呼ばれる新しい物質群が認知されつつある。物性研究のみならず、磁性と超伝導の協奏的機能をもつ分子物質の開発も今後発展していくものと思われる。また、本年初頭に単一中性分子だけで出来た金属結晶を初めて報告し、分子性伝導体の開発研究における長年の夢を実現させた。これまでの如く、単一成分分子性金属の結晶はいずれも微少な結晶であり、研究の発展の為には大きな結晶の育成が当面の課題である。高圧下の分子物質の単結晶4端子電気伝導度測定に関しては一昨年、15 GPaでの測定を可能としたがその後、研究は中断のやむなきに至った。高圧X線構造解析についても研究を継続することが最大の課題となっている。

多田博一（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と動作機構の解明
- b) ナノギャップ電極の作製と有機デバイスへの応用
- c) シリコン - 炭素ナノインターフェースの構築
- d) ツインプローブSTMの設計・製作
- e) スピン偏極STMの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電極の作製のために必要なクリーンルーム環境とフォトリソグラフ装置、電子ビーム蒸発源の整備を終え、FETの作製から計測までを行うことが可能となった。試料として東京工業大学・山下敬郎教授の合成によるBTQBTを用いたところ、非常に大きな電界効果移動度を示すことがわかった。さらに、電極種類や構造の違いにより、FET動作が異なることがわかり、デバイスシミュレーターを用いて、キャリア注入・輸送機構の解明を行っている。また、フタロシアニン薄膜のFETを電気化学的手法で作製し、ウェットプロセスへの可能性を開いた。
- b) リソグラフィー法により作製したマイクロギャップ電極を、電気メッキにより太らせ、ナノメートルサイズのギャップを有する電極を作製した。現在、そのギャップ内に有機ナノグレインを挟み込み、電気特性、FET特性を調べている。
- c) 水素終端シリコン(111)面に1 - アルケンなど末端に2重結合を有する分子を反応させることにより、均一な単一分子薄膜の作製を行ない、その構造を原子間力顕微鏡(AFM)接触角測定、分子シミュレーションにより調べた。さらに、神奈川サイエンスアカデミーの大西洋、石橋孝章博士のグループによりSFG測定を行い配向に関する考察を行っている。さらに、導電性AFMによりシリコンを局所陽極酸化することにより表面をナノスケールでパターンニングし、特定の場所に特定の分子を埋め込む手法を確立した。
- d) 装置開発室と共同で、2つの探針が独立に動くツインプローブSTMの開発に着手した。除震台、粗動機構の選定と、微動機構(ピエゾスキャナー)の設計を終え、まず単独のSTMの作製と動作確認、続いて探針先端にナノチューブを固定化して、ツインでの動作確認を行う。
- e) スピン偏極率の高い電子を放出する探針の作製のため、既存の超高真空STM装置に探針処理室を設計し、増設した。最初の試料としては、磁性金属を選び、清浄表面を得るためスパッタ - アニールの条件を押さえている。

B-1) 学術論文

N. TROMBACH, H. TADA, S. HILLER, D. SCHLETTWEIN and D. WOHRLE, "Photovoltaic Junction Properties of Ultrathin Films of Phthalocyaninatoxovanadium (PcVO) on H-terminated N-Si(111)," *Thin Solid Films* **396**, 109 (2001).

B-4) 招待講演

H. TADA, "Organic Field Effect Transistors, From Film to Molecule," Workshop on NT, IT, BT and Polymers, Kwangju (Korea), April 2001.

H. TADA, "Evaluation of Carrier Mobility of Organic Semiconductors Using Field Effect Transistors," Korea-Japan Joint Forum 2001, Seoul (Korea), September 2001.

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 (1995-1997, 1999-2001).

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 (1997-1999).

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 (2000-2001).

化学技術戦略推進機構 コンビナトリアル材料化学産官学技術調査委員会委員 (2000-2001).

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, 2001).

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 (1994-1996).

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, 2001年後期.

東京工業大学応用セラミックス研究所, 非常勤講師, 2001年2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も実用化に向けて開発競争が行われている。企業の参入も始まり、今後は産学連携の重要性が増すと思われる。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。さらに、材料に最も適した電極種類や構造等の最適化を図り、システム全体としての特性の向上をめざすとともに、作製・測定・解析手法の標準化を行うことが重要である。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、今後はナノグレインや分子系の接続技術と計測、その解釈に力点が置かれる。報告でははじめているが、再現性に問題があることが指摘されており、安定なインターフェースの構築がますます重要になると思われる。

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) 新規分子内包単層カーボンナノチューブ状物質の開発と固体 NMR 分光法による局所構造及び分子動力学の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ^{13}C をenrichした C_{60} 又は C_{70} 分子を用いて合成したフラレン内包単層カーボンナノチューブの ^{13}C -NMR測定を行い、内包フラレンの分子動力学と局所電子状態を世界で初めて解明し、単層カーボンナノチューブ内部空間が作る吸着場の特異性(擬高圧効果)を明らかにした。

B-1) 学術論文

Y. TAKABAYASHI, Y. KUBOZONO, S. FUJIKI, S. KASHINO, K. ISHII, H. SUEMATSU and H. OGATA, "Study on the Physical Properties of Na_4C_{60} ," *Nanonetwork Materials* 345 (2001).

S. MOTOHASHI, Y. MARUYAMA, K. WTANABE, K. SUZUKI, S. TAKAGI and H. OGATA, "Unusual Magnetic Properties of High-Temperature Reaction Products of Cerium Metal and C_{60} Solid," *Nanonetwork Materials* 365 (2001).

B-3) 総説、著書

緒方啓典、齊藤弥八、「カーボンナノチューブを利用した水素貯蔵」, *ECO INDUSTRY* 6, 5-11 (2001).

B-4) 招待講演

H. OGATA, "Dynamics and Electronic States of Doped SWNT Aggregates Studied by Solid State NMR," Third International Conference on Nanotechnology in Carbon and Related Materials, The University of Sussex, Brighton (U. K.), August 2001.

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-).

科学技術振興事業団・地域研究開発促進拠点支援事業「ナノテクノロジー研究調査委員会」委員(2001.11-2002.3).

C) 研究活動の課題と展望

単層カーボンナノチューブは、その構造の特異性から各種原子、分子との間に深い吸着ポテンシャルを形成し、各種分子をその内部空間に内包するという性質を持つ。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規物質開発、ならびにその電子状態の解明を目指す。

* 2001年4月1日法政大学工学部物質化学科専任講師

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) ピロリルアルカンチオール自己組織化単分子膜の光電子強度角度分布計算。
- b) フッ素原子の $1s$ *吸収にチューニングした軟X線によるフッ素イオンの脱離メカニズムに関する考察。

B-1) 学術論文

S. HASEGAWA, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. K. OKUDAIRA, N. UENO, K. SEKI, E. MORIKAWA and V. SAILE, "Calculated photoelectron angular distributions of ω -(*n*-pyrrolyl)alkanethiol self-assembled monolayers for distinguishing between different arrangements of the pyrrole groups," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **120**, 121 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

今後は局所的化学反応による新規機能材料の構築を目指す。これは、ナノデバイスの実現に不可欠な基盤技術の1つになると考えている。

* 2001年8月1日富士ゼロックス(株)中央研究所基礎研究室研究員