

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 π 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、 π 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 π 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はなく、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(tm₂dt)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. TERAURA, T. YAKABE, Y. TERAU, 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 Electrial 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. TERAURA, T. YAKABE, Y. TERAU, 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)₂TlCl₄ (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. TERAKURA, 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. TERAKURA, 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. SCHARFE, 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、レザ - 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π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、磁気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π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。