

## 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) 電場誘起赤外分光

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相転移の研究:電荷の局在化に起因する金属・絶縁体転移では、不均化を起こして電子密度の濃淡(電荷整列)を発生する。この現象は分子導体の伝導電子が遍歴性と局在性の境界領域に位置しているためであり、多くの分子導体で普遍的に起こる現象である。我々は遍歴的、局在的、あるいはその中間の状態を赤外・ラマン分光法により識別できることを見出した。この方法を用いて一連の分子導体の相転移の研究を系統的に行っている。 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ :この物質の135 Kにおける相転移が電荷整列を伴う電荷の局在化による相転移であることを明らかにした。また、相転移後反転対称性が失われ、積層方向と垂直な方向に横縞を形成して整列することを明らかにした。さらに、高圧力をかけることによってこの相転移が抑制されるが、これが整列した電荷の融解に基づくものであることを明らかにした。 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ TIZn(SCN) $_4$ :この物質に斜方晶系と単斜晶系の多形が存在することを明らかにし、単斜晶系の物質では相転移温度よりも80 Kも高い温度から不均化のゆらぎが観測された。これは $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ や昨年研究した $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ と大きく異なる点であり、バンド幅が狭くより局在性の強い物質であることと整合している。また、ラマン線の形状は電荷密度が約10 ps程度の時間スケールで揺らいでいる事を示唆している。 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(CN)[N(CN) $_2$ ] $_2$ :この物質は $\theta$ -型BEDT-TTF塩の相図で最もバンド幅が狭いと考えられている。実際に不均化のゆらぎはすでに室温から観測されており、 $\nu_3$ モードの分裂幅もバンド幅の狭いことと整合している。分裂したラマンスペクトルに対する我々の解釈が正しいことを裏付ける結果である。(DI-DCNQI) $_2$ Agおよび(DMe-DCNQI) $_2$ Ag:(DI-TCNQI) $_2$ Agはウィグナー型の電荷整列状態が提唱された最初の物質である。最初、BEDT-TTF塩と同様な結果を期待して振動分光法による研究を始めたのであるが、ことごとく期待が外れる結果となった。この物質および関連物質について単結晶の偏光赤外、偏光ラマンを高圧・低温下で徹底的に調べた結果、(DI-DCNQI) $_2$ Agの相転移は構造相転移であるとの確信を得た。一次元導体(TTM-TTP)I $_3$ の金属・絶縁体相転移は電荷の不均化を伴う模型が提唱されていた。我々は赤外・ラマン分光法によりこの物質を調べ、この相転移が分子の対称性を崩し、分子内で電荷の不均化の起こす新しい型の相転移であることを明らかにした。
- b) 電場誘起キャリアの赤外分光:FT-IR、パソコン、パルス電場発生装置を組み合わせ、一回のスキャン毎に試料へ電場を印加した状態と切った状態の赤外スペクトルを測定し、それらを別々に積算するシステムを製作した。この方法によって空気中の水や二酸化炭素のゆらぎの影響を除くことに成功し、約5時間の積算で800–5,000 cm $^{-1}$ の領域のS/Nを10 $^{-5}$ 程度に抑えることができた。 $\Delta T/T \sim 10^{-4}$ 程度の信号を検出できると考えている。

## B-1) 学術論文

**M. MAKSIMUK, K. YAKUSHI, H. TANIGUCHI, K. KANODA and A. KAWAMOTO**, “The C=C Stretching Vibrations of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br and its Deuterated Analogues,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3728 (2001).

**K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, K. MIYAGAWA, K. KANODA and A. KAWAMOTO**, “Charge Ordering in  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> Studied by Vibration Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **65**, 85110 (2002).

**J. OUYANG, K. YAKUSHI, T. KINOSHITA, N. NANBU, M. AOYAGI, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “The Assignment of the In-Plane Molecular Vibrations of the BDT-TTP Electron-Donor Molecule Based on the Polarized Raman and Infrared Spectra, where BDT-TTP is 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene,” *Spectrochim. Acta, Part A* **58**, 1643 (2002).

**G. SAITO, H. SASAKI, T. AOKI, Y. YOSHIDA, A. OTSUKA, H. YAMOCHI, O. O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, H. KITAGAWA and T. MITANI**, “Complex Formation of Ethylenedioxyethylenedithio-tetrathiafulvalene (EDOEDT-TTF: EOET) and its Self-Assembling Ability,” *J. Mater. Chem.* **12**, 1640 (2002).

**T. YAMAMOTO, H. TAJIMA, R. KATO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Raman Spectra of (Me<sub>2</sub>-DCNQI)<sub>2</sub>Cu<sub>x</sub>Li<sub>1-x</sub> (0 < x < 1). The Evidence of Charge Separation at Room Temperature in a One-Dimensional Conductor Having a Quarter-Filled Band,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1956 (2002).

**T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI**, “Magnetic Investigation of Possible Quasi-One-dimensional Two-Leg Ladder Systems, (BDTFP)<sub>2</sub>X(PhCl)<sub>0.5</sub> (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2022 (2002).

**M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA**, “Structural Phase Transition in Quasi-1D Conductors, (BDTFP)<sub>2</sub>X(PhCl)<sub>0.5</sub> (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) [BDTFP = 5,7-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-5,7-dihydrofuro[3,4-*b*]pyrazine],” *J. Mater. Chem.* **12**, 2696 (2002).

**K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, M. SIMONYAN, J. OUYANG, C. NAKANAO, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Charge-Ordering and Magnetic Phase Transitions in  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, **66**, 235102(5) (2002).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. ISE, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI**, “Magnetic Properties of Organic Spin-Ladder Systems, (BDTFP)<sub>2</sub>X(PhCl)<sub>0.5</sub>,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 95 (2002).

**O. DROZDOVA, H. YAMOCHI, K. YAKUSHI, M. URUICHI and G. SAITO**, “Charge Transfer Degree of BO Complexes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 135 (2002).

**Y. YAMASHITA, M. TOMURA, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Synthesis and Properties of  $\pi$ -Extended TTF Analogues and their Cation Radical and Dication Salts,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 19 (2002).

**K. YAKUSHI, J. OUYANG, M. SIMONYAN, Y. MISAKI and K. TANAKA**, “Charge Order in  $\theta$ -(BDT-TTP)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 53 (2002).

**Y. DING, M. SIMONYAN, Y. YONEHARA, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Formation of Mixed Crystal System Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 283 (2002).

**K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, M. INOKUCHI, M. KINOSHITA and G. SAITO**, “Charge Disproportionation and its Ordering Pattern in  $\theta$  and  $\alpha$  Types of BEDT-TTF Salts Studied by Raman and Infrared Spectroscopy,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 221 (2002).

### B-3) 総説・著書

山本薫、薬師久弥、「サファイアアンビルセルを用いた高圧ラマンスペクトル測定」, 分光研究 **51**, 72-73 (2002).

### B-4) 招待講演

**K. YAKUSHI**, “Charge ordering in organic conductors studied by infrared and Raman spectroscopy,” ConCOM2002, International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors, SHONAN VILLAGE CENTER, Kanagawa (Japan), January 2002.

**K. YAKUSHI**, “Charge disproportionation in the charge-transfer salts of TTP,” ISCM2002, International Symposium on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai (China), June 2002.

**K. YAKUSHI**, “Phthalocyanine-based Organic Alloy,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  ( $0 < x < 1$ ): Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional  $\pi$ - $d$  System,” ICPP2, Kyoto (Japan), June 2002.

**K. YAKUSHI**, “Spectroscopic studies of the charge ordering system in organic conductors,” ERPOS 9, Prague (Czech), July 2002.

**K. YAKUSHI**, “Phthalocyanine-based Organic Alloy,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  ( $0 < x < 1$ ): Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional  $\pi$ - $d$  System,” Phthalocyanine Symposium, Tokyo (Japan), December 2002.

### 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- ).

科学研究費委員会専門委員 (2002, 2003).

#### 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, 2001-2002).

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).

### C) 研究活動の課題と展望

電荷整列に関係した課題は大きな広がりをもっているが、当面以下の三つの課題を念頭において研究を進める。分子導体において広くみられる電荷の局在性と遍歴性の中間に位置する状態を明らかにする。この中間状態は電子の整列した電子固体とフェルミ液体の中間に位置していると考えられる。この状態は電気抵抗がほとんど温度に依存しない領域に現れ、ラマン散乱には電子密度の強い不均化のゆらぎが現れる。これは伝導電子がコヒーレントに動いているのかあるいはインコヒーレントに動いているのかという問題に帰着される。この問題を解決するためには伝導電子が一つの分子にいる滞在時間と緩和時間を比較しなければならない。遠赤外領域の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ は伝導電子の緩和時間についての情報を与えるので、ラマン散乱と $\sigma(\omega)$ とを比較することによって中間状態の性格を明らかにできると考えている。特に温度によりコヒーレントな状態とインコヒーレントな状態をクロスオーバーする物質に注目してこのような研究を進めてゆくことを計画している。

電荷整列に伴う反転対称性の破れは強誘電的な状態を引き起こすと考えられる。点電荷近似による粗い計算では $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の単位格子は1デバイ程度の永久双極子を発生する。相転移点近傍の強誘電性ゆらぎを誘電率の実験で明らかにすることが二番目の課題である。これは電子が担う変移型の強誘電性であり、従来のイオンの変位による強誘電性と異なる性質をもつことが期待される。また、分極反転の速度の問題なども興味深い。電荷整列状態と金属相との境界領域には超伝導相が存在するとの理論がある。高圧力を用いて電荷整列相近傍で超伝導物質を探索するのが三番目の課題である。

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、絶縁体との界面に電荷を誘起する技術を使い、モット絶縁体として特徴付けられているBEDT-TTF塩の表面近傍に電荷を誘起し、それを赤外分光法で検出することを計画している。具体的にはBEDT-TTF塩の結晶にアルミナ等の絶縁膜を蒸着し、アルミナと結晶との界面に発生する電荷を反射法で検出し、モット絶縁体がどの程度の電荷の注入で壊れるかを探る。

## 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) 擬一次元電子系の電荷秩序配列の決定
- b) 電荷局在状態の電荷・スピンダイナミクス
- c) 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。特に電荷局在状態の詳細な電子状態を理解することは、強相関電子系の競合電子相を理解する上で非常に重要である。最近、 $(\text{TMTTF})_2\text{MF}_6$  ( $M = \text{P, As, Sb}$ ) に対する  $^{13}\text{C}$  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示唆されている。しかしながら、その電荷秩序配列の詳細については実験・理論の両面から非常に注目を浴びているものの、ほとんど明らかにされていない。これまでのTMTTF系に対するESR測定は、主に基底状態の同定に主眼を置くもので、常磁性状態の詳細な研究はほとんど為されていない。我々は電荷局在状態に注目し、一連のTMTTF塩に対し詳細なESR測定を行った。高温金属相では、一連のTMTTF塩のESR挙動に定性的な差は見られないが、低温絶縁相では明瞭な差が見られる。特にESR線幅の異方性に注目するとTMTTF系は、 $\text{ReO}_4 \cdot \text{ClO}_4$  塩 (Type I)、 $\text{SbF}_6 \cdot \text{AsF}_6$  塩 (Type II)、 $\text{Br} \cdot \text{SCN}$  塩 (Type III) の3つのグループに大別できる。Type Iでは、アニオンが秩序化する温度近傍でESR線幅および磁化率にjumpが観測され、低温では異方性の変化とともに急激な線幅の増加が観測される。Type IIでは誘電率等に異常が観測される温度でESR線幅はhumpを示し、その温度以下で徐々に異方性が変化する。Type IIIのグループではESR線幅の異方性に大きな変化は見られないが、反強磁性転移直上でType I、Type IIとは違った異方性の変化が観測される。我々は、低温局在相のESR線幅の異方性を考察し、各グループにおける電荷秩序配列のモデルを提案した [*J. Phys. Soc. Jpn.* 72 印刷中]。
- b) NMRは微視的な観点から電荷・スピン状態にせまれる非常に強力な実験手法である。電荷秩序形成のダイナミクスは強電子相関係の競合電子相理解に不可欠であるが、分子性導体に関してはNMRが唯一の測定手段といっても決して過言ではない。また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。我々は $^{13}\text{C}$ 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 $^{13}\text{C}$  NMR測定を開始した。現在までに $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ および $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ について測定を行った。これらの塩では $^1\text{H}$  NMRの結果から、反強磁性相では一次元軸方向にスピンの $-\text{up}-0-\text{down}-0-$ と配列していることが示され、常磁性相での電荷秩序形成が強く示唆されている。SCN塩に対するX線構造解析の報告では、アニオン秩序化に伴い電荷秩序状態が出現していると考えられている。 $^{13}\text{C}$  NMR吸収線もアニオン秩序化相転移温度で分裂が起こり、TMTTF分子の不均化が示唆されているが、スペクトルおよびスピン格子緩和率は必ずしも単純ではない。詳細については検討中である。さらに $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ についても測定を開始しており、電荷揺らぎ状態について考察を行っている。
- c) 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。

本年度は以下の2つのテーマについて成果を取りまとめた。他のいくつかの系についても研究が進行中である。

遍歴 - 局在複合スピン系の電子状態: (CHTM-TTP)<sub>2</sub>TCNQは、ドナー・アクセプターが分離積層構造を為し、それぞれシートがスピン自由度を有する複合スピン系である。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。この系に対しEPRのg値の解析、<sup>1</sup>H 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、さらに低温では局在スピンが完全に消失することを明らかにした。

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: (BDTFP)<sub>2</sub>X(PhCl)<sub>0.5</sub> (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)は東北大高橋らによって開発された有機二本足梯子系である。我々は、この系の低温電子状態を磁気共鳴測定により明らかにした。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。PF<sub>6</sub>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、AsF<sub>6</sub>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。しかし、低温の50 K以下で磁化率は急速な減少に転じ14 Kで反強磁性転移をおこす。スピンギャップ成長に伴い磁気モーメントはきわめて小さくなるが、鎖間の磁気双極子相互作用が有限に存在し、磁気秩序が起こることが分かった。

#### B-1) 学術論文

**T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI**, “Magnetic Investigation of Possible Quasi-One-Dimensional Two-Leg Ladder Systems, (BDTFP)<sub>2</sub>X(PhCl)<sub>0.5</sub> (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2022–2030 (2002).

**T. NAKAMURA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA and Y. NOGAMI**, “Microscopic Investigation of a New Two-Component Organic Conductor with Itinerant and Localized Spins: (CHTM-TTP)<sub>2</sub>TCNQ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2208–2215 (2002).

**M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. SHIRAHATA, K. TAKAHASHI, T. MORI and T. NAKAMURA**, “Structural Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Conductors (BDTFP)<sub>2</sub>X(PhCl)<sub>0.5</sub> (X = PF<sub>6</sub> and AsF<sub>6</sub>) [BDTFP = 5,7-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-5,7-dihydrofuro[3,4-b]pyrazine; PhCl= chlorbenzene],” *J. Mater. Chem.* **12**, 2696–2700 (2002).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, T. ISE, T. SHIRAHATA, M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MORI**, “Magnetic Properties of Organic Spin-Ladder Systems, (BDTFP)<sub>2</sub>X(PhCl)<sub>0.5</sub>,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376**, 95–100 (2002).

**T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI, S. AONUMA and R. KATO**, “g-Tensor Analyses of β'-Type Pd(dmit)<sub>2</sub> Metal Complexes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 53–58 (2002).

**T. SAKURAI, Y. INAGAKI, S. OKUBO, H. OHTA, R. KATO and T. NAKAMURA**, “Frequency Dependence Millimeter Wave ESR Measurements of Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 59–64 (2002).

**T. NAKAMURA**, “Low-Temperature Electronic Phases of EDT-TTF Based Molecular Conductors,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 233–237 (2002).

**S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “NMR Study of Charge Localized States of (TMTTF)<sub>2</sub>Br,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1259–1261 (2002).

B-3) 総説、著書

**T. NAKAMURA, M. TANIGUCHI, Y. MISAKI, K. TANAKA and Y. NOGAMI**, “ESR Investigation of Organic Conductor with Itinerant and Local Spins, (CHTM-TTP)<sub>2</sub>TCNQ,” in *EPR in the 21<sup>st</sup> Century*, A. Kawamori, J. Yamauchi and H. Ohta, Eds., Elsevier Science; Amsterdam (2002).

B-4) 招待講演

**T. NAKAMURA**, “ESR Investigation of Charge Localized States in (TMTTF)<sub>2</sub>X,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai (China), June 2002.

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- ).

日本化学会 実験化学講座編集委員会 委員 (2002- ).

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」, 2002年10月 - 2003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。これまでにNMR分光器2台が稼働し、平成14年度には3台目のNMR分光器が整備され間もなく通常運転を開始する。さらに高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行っている。分子性導体における未解決な問題を理解するとともに、新奇な分子性物質の新しい電子相・新機能を探索する。

## 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) 磁性有機超伝導体や有機安定ラジカルをスピン源とする有機磁性金属など協奏的電子機能を持ちうる新規な分子性伝導体の開発とその物性
- b) 単一分子で出来た金属・超伝導体などの合成と物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近、磁性と超伝導の共存により種々の新規な物性が観測され注目を集めた。また、磁性誘電体や誘電性伝導体など「多重機能」を持つ物質の開拓が急速に注目を集めるようになった。私達は、有機伝導体中に取り込まれた局在磁気モーメントと $\pi$ 金属電子の相互作用によって現れる新しい磁気伝導物性の発見や、磁性と伝導の協奏的電子機能を持つ新規な分子物質を開発することを目的に研究を行ってきた。一昨年、私達がこれまで物性研究を進めてきた $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>において、共同研究者により17 T以上の磁場で初めて磁場誘起超伝導現象が見いだされ、引き続きフロリダ州立大学の強磁場施設を用いた実験により高磁場により強磁性配向したFe<sup>3+</sup>の磁気モーメントが伝導電子との反強磁性相互作用を通じて有機伝導層上の $\pi$ 伝導電子に外部磁場とは反対方向に33 Tに及ぶ大きな内部磁場を発生させていること、および超伝導は基本的にこの内部磁場と外部磁場がうち消し合って出現する事(Jaccarino-Peter効果)などを明らかにした。非磁性イオンGa<sup>3+</sup>を導入し、磁気モーメントを希釈した $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub>ではFe<sup>3+</sup>イオン( $x$ )の減少と共に磁場誘起超伝導の臨界磁場が低下する。本年度、ゼロ磁場で金属相・超伝導相・高抵抗相という前例のない連続転移を示す $x = 0.4$ 近傍の系について、磁気抵抗を15 Tまで測定し、磁場-温度相図を決定し、反強磁性絶縁相と金属相に挟まれた狭い超伝導相領域が現れると言う前例のない相図を得た。この事は、低温領域の現象ではあるが、伝導と磁性の協奏作用により僅かな磁場変化で結晶の伝導状態を絶縁状態 $\leftrightarrow$ 超伝導状態 $\leftrightarrow$ 金属状態の間でシャープに切り替えることが出来る初めての伝導体が得られたことを意味している。超伝導と絶縁体の間をスイッチング出来る伝導体はこれまで無機物質でも例が無いのではないかと思われる。

以前、 $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>のClをBrに置換すると低温の金属-絶縁体転移温度( $T_{MI}$ )が上昇し、Brの増加と共に $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>ではカップルしていたアニオン相の磁気転移と金属-絶縁体転移が分離し、 $T_{MI}$ が磁場に依存しなくなり、磁場誘起金属状態が現れ難くなることを報告したが、強磁場下ではやはり絶縁状態が押さえられる事が判った。しかしBrの含量の増加と共に絶縁状態が高磁場まで残るようになり、 $x = 0.5$ では絶縁状態が25 T以上の高磁場まで残り、絶縁領域は32 Tを中心とする超伝導領域に隣接している事などが明らかになりつつある。

また現在、希釈冷凍機を導入し、類似BETS伝導体の極低温でのより正確な物性評価を推進しようとしているところである。例えば、本年初めに見いだしながら、その完全な確認が出来なかった $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>での低磁場および高磁場の二つの磁場に於ける前例のない超伝導状態の磁場安定化現象(高磁場の現象はこれまでの磁場誘起超伝導現象に相当する)の詳細などが明らかにされるものと思われる。

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についてはこれまでのところいずれも微結晶試料



しか得られていないが、複合スピン系を持ち本質的には金属であると思われる磁性有機伝導体が得られはじめている。

- b) 一昨年、初めての単一成分の分子だけで出来た金属結晶の実例Ni(tmdt)<sub>2</sub>を開発し、その分子設計について報告した。Ni(tmdt)<sub>2</sub>分子は結晶中で非常に密にパッキングし、3次元金属フェルミ面を持つものと予想された。実際、最近フロリダの強磁場施設におけるマイクロカンチレバーを用いた微小結晶の磁気測定によってこのNi(tmdt)<sub>2</sub>結晶で見事なde Haas Van Alphen振動が観測され、金属フェルミ面の存在が実証された。結晶が小さく、3次元フェルミ面を正確に決定するための十分なデータをとることはかなり困難と思われ、フェルミ面の3次元構造を決定することが差し当たりの目標である。この単一分子性金属の分子設計は、私達の過去20年の強束縛近似バンド像に基づく分子性伝導体の分子設計の考えを発展させたものであるが、結晶中でHOMO、LUMOが従来の分子性伝導体と同様な伝導バンドを形成することが可能である程度に十分な大きさの分子間相互作用を持ち、HOMO-LUMO gapが0.5 eV程度以下となるような“異常な分子”と小さい共役電子系しか持たない分子でありながら、“赤外領域に電子遷移”を持つ分子)を作り出す事にあると云うのがここでの分子設計の基本である。既に金属結晶は得られているわけであるが、構成分子が実際にこの設計条件が満していることを確認し、更に新しい系の開発に発展させるために、類似物質の合成とその物性評価を進めつつある。また、次の開発の目標の一つとして、中心金属にCu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>などの遷移金属磁性イオンを導入し、高温の磁気転移温度を持ちうる単一分子性磁性金属の開発の試みようとしている。強磁性アニオン層と金属有機層が共存する強磁性有機分子性金属は既に2000年にCoronadoらによって報告されたが、より重要であり、開発が困難でもある分子性の遍歴強磁性体は見いだされていない。開発されれば、新しい電子機能の可能性が開かれるであろう。

#### B-1) 学術論文

**S. UJI, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS**, “Superconductivity in an Organic Conductor Stabilized by a High Magnetic Field,” *Adv. Mater.* **14**, 243–245 (2002).

**U. UJI, C. TERAKURA, T. TERASHIMA, T. YAKABE, Y. TERAII, M. TPOKUMOTO, A. KOBAYASHI, F. SAKAI, H. TANAKA and H. KOBAYASHI**, “Fermi Surface and Internal Magnetic Field of Organic Conductors  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub>,” *Phys. Rev. B* **65**, 113101 (2002).

**B. NARYMBETOV, A. OMERZU, V. KAVANOV, M. TOKUMOTO, H. KOBAYASHI and D. MIHAILOVIC**, “C<sub>60</sub> Molecular Configurations Leading to Ferromagnetic Exchange Interactions in TDAE·C<sub>60</sub>,” *Russ. J. Solid. State Phys.* **44**, 422–424 (2002).

**E. FUJIWARA, V. GRITSENKO, H. FUJIWARA, I. TAMURA, H. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and A. KOBAYASHI**, “Magnetic Molecular Conductors Based on BETS Molecules and Divalent Magnetic Anions [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *Inorg. Chem.* **41**, 3230–3238 (2002).

**H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI**, “An indication of Magnetic-Field-Induced Superconductivity in a Bi-Functional Layered Organic Conductor,  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6816–6817 (2002).

**B. ZHANG, H. TANAKA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, E. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “Dual-Action Molecular Superconductors with Magnetic Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9982–9983 (2002).

**H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “A Conducting Crystal Based on A Single-Component Paramagnetic Molecule, [Cu(dmdt)<sub>2</sub>] (dmdt = dimethyltetrathiafulvalenedithiolate),” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10002–10003 (2002).

**E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, T. OTSUKA and A. KOBAYASHI**, “A Series of Organic Conductors  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub> ( $0 < x < 4$ ) Exhibiting Successive Antiferromagnetic and Superconducting Transitions [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *Adv. Mater.* **14**, 1376–1379 (2002).

**V. GRITSENKO, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Stable Molecular Metals Based on Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene and Halogen Ions:  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>X·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> ( $X = \text{Br, Cl}$ ),” *Synth. Met.* **128**, 273–278 (2002).

**W. SUZUKI, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, A. HASEGAWA, T. MIYAMOTO and H. KOBAYASHI**, “Syntheses, Structure and Physical Properties of Palladium Complexes with an Extended-TTF Dithiolate Ligand, Bis(di-*n*-propylthiotetrafulvalenedithiolato) palladate,” *Chem. Lett.* 936–937 (2002).

**H. FUJIWARA, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Novel  $\pi$ -Electron Donor for Magnetic Conductors Containing a PROXYL Radical,” *Chem. Lett.* 1048–1049 (2002).

**M. A. TANATAR, T. ISHIGURO, H. TANAKA and H. KOBAYASHI**, “Magnetic Field-Temperature Phase Diagram of the Quasi-two-Dimensional Organic Superconductor,  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> Studied *via* Thermal Conductivity,” *Phys. Rev. B* **66**, 134503-1–8 (2002).

**A. BHATTACHARJEE, Y. NAKAZAWA, H. KOBAYASHI and M. SORAI**, “AC Magnetic Susceptibility of the Assembled-Metal Complex {NBu<sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]} (Bu = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, ox = oxalato),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2263–2267 (2002).

**S. I. PESOTSKII, R. B. LYUBOSKII, W. BIEBERACHER, M. V. KARTSOVNIK, Z. I. NIZHANKOVSKII, N. D. KUSHCH, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “On the Possibility of Radical Decrease in the Strength of Many-body Interactions in the Organic Metal  $\alpha$ -(BETS)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub>,” *J. Exp. Theor. Phys.* **94**, 504–507 (2002).

## B-2) 国際会議のプロシ - ディングス

**J. KOBAYASHI, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. TANAKA, H. AKUTSU, I. TAMURA, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, “Development and physical properties of magnetic organic,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1235–1238 (2002).

**I. TAMURA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “X-ray Diffraction Study of  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> Single Crystal under High Pressure,” *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1255–1257 (2002).

**H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. TANAKA, B. ZHANG, V. GRITSENKO, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, “Magnetic Organic Superconductors—Interplay of Conductivity and Magnetism,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 9–18 (2002).

**A. KOBAYASHI, W. SUZUKI, E. FUJIWARA, T. OTSUKA, H. TANAKA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI**, “Molecular Design and Development of Single-component Molecular Metals with Extended TTF Ligands,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**, 19–28 (2002).

**A. KOBAYASHI, W. SUZUKI, H. TANAKA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI**, “Molecular Metals and Superconductors based on Transition Metal Complexes with dmit or Extended-TTF Ligands,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 37–43 (2002).

**H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. TANAKA, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, “Antiferromagnetic Organic Superconductors, BETS<sub>2</sub>FeX<sub>4</sub> ( $X = \text{Br, Cl}$ ),” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 139–144 (2002).

**E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and A. KOBAYASHI**, “New Organic Conductors Based on Tellurium-Containing Dobor Molecules,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**,175–181 (2002).

**M. TOKUMOTO, T. MIZUTANI, T. KINOSHITA, J. S. BROOKS, Y. UWATOKO, O. DOROZDOVA, K. YAKUSHI, I. TAMURA, H. KOBAYASHI, T. MANGETSU, J. YAMADA and K. ISHIDA**, “Effect of Uniaxial Pressure in Organic Superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 227–232 (2002).

**H. FUJIWARA, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Physical Properties of the Cation Radical Salts Based on Tempo Radical Containong Electron Donors,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 269–275 (2002).

#### B-3) 総説、著書

小林速男、小林昭子,「分子性金属開発研究の最近の展開」, *電気化学 (Electrochemistry)* **70**, 287–291 (2002).

田中 寿、小林速男、小林昭子,「単一種の分子からなる分子性金属結晶」, *応用物理* **71**, 1497–1501 (2002).

#### B-4) 招待講演

**H. KOBAYASHI**, “Development and Physical Properties of Magnetic Organic Superconductors,” International Workshop on Control of Conduction Mechanism in Organic Conductors (ConCOM2002), Shonan Village Center, Kanagawa (Japan), January 2002.

**H. KOBAYASHI**, “Development of New Types of Molecular Conductors—Design and Characterization of Single Component Molecular Metals and Magnetic Molecular Superconductors,” 2002 CERC-ERATO International Workshop on “Phase Control of Correlated Electron Systems,” Hawaii (U. S. A. ), May 2002.

**H. KOBAYASHI**, “Interplay of Magnetism and Superconductivity in BETS Conductors,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2002), Shanghai (China), June 2002.

**H. KOBAYASHI**, “Development and Electronic Properties of Magnetic Molecular Superconductors,” Gordon Research Conference on Electronic Processes in Organic Materials, Rhode Island (U. S. A. ), July 2002.

**H. FUJIWARA**, “Bi-functional Properties of Magnetic Molecular Superconductors Based on BETS and  $\text{FeX}_4^-$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ),” VIIIth International Conference on Molecule-Based Magnets, Valencia (Spain), October 2002.

小林速男,「分子性金属の開発研究の最近の展開:単一成分分子性金属と磁性有機超伝導体」, 東北大学多元研ミニワ - クシヨップ「有機伝導体の物性と構造」, 仙台, 2002年3月.

小林速男,「新規な電子機能を持つ分子・分子物質の開発」, 分子スケ - ルナノサイエンス研究会, 岡崎, 2002年3月.

藤原秀紀,「BETS系磁性超伝導体」, 東大物性研究所短期研究会, 柏, 2002年11月.

小林速男,「協力的な機能を発揮する磁性伝導体」, 理化学研究所シンポジウム「モレキュラー・アンサンブル2002」, 和光, 2002年12月.

#### B-5) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1997).

## B-6) 学会及び社会的活動

### 学会誌編集委員

- 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、学術振興会等の役員等

- 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 (1999-2001).
- 科学技術振興事業団、戦略的創造研究推進事業「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」, 「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」, 研究代表者, (2002-).

## C) 研究活動の課題と展望

最近、分子デバイスの開発研究の分野では、極めて大きな関心を呼んだFET技術を用いた有機分子物質の超伝導などの報告が、実は実験データの捏造によるものであったという異常事態が発生し、話題となっている。この事件は色々な教訓を含んでいる様に思われるが、ともあれ分子素子の研究を着実なものとするためには、一足飛びのアイデアではなく、研究の基礎となる分子物質の電子物性について着実な研究を積み重ね、十分な知識を蓄えることがその前提として不可欠である事を示しているように思われる。

私達は現在希釈冷凍機を導入し、極低温の伝導物性のより正確な評価を可能にしようとしている。来年度以降、分子性伝導体結晶の極低温の伝導物性を実施出来るものと考えている。これまで、殆どの分子性伝導体の研究はより電気を流す新しい系を見つけたいと言う単純な目的の下に展開されてきたが、今後は新しい観点の導入が不可欠であろう。例えば分子デバイスを実現するためには外場により伝導性を自由にスイッチング出来る分子性伝導体を実現することがその第一歩になるものと言われている。我々が最近見いだした磁性有機超伝導体のメタ磁性転移による超伝導スイッチング現象は、明瞭なスイッチング特性を示す有機分子性金属・超伝導体の最初の例と言うこともできる。スイッチング機能を持つ有機分子性金属・超伝導体の研究は、他に例が無いとはいえ、勿論、現状では実用には全く関係のない基礎的な段階のものであるが、分子物質の大きな特徴は、複数の機能の集積可能性(機能設計の可能性)にあることを考えると、今後、磁性伝導体、磁性誘電体などの多重機能を持つ分子物質の開発研究が重要となるものと考えられる。

有機物の半導体性が報告されてから半世紀を経て、分子性伝導体開発研究の長年の目標の一つであった単一分子だけで出来た金属結晶の開発が実現し、極く最近そのフェルミ面の存在の実験的証拠も見いだされつつあるが、その開発研究

の基礎となった分子設計の正しさを実証し、更に新しい分子物質、例えば単一分子で出来た超伝導体、高温に転移温度を持つ磁性金属、有機溶媒に対して溶解性を持つ分子性金属などの開発へと発展させることが次の課題となっている。また、単一分子金属結晶の研究では大きな結晶を成長させることが非常に難しく、そのために正確な物性評価が進まず、研究の迅速な進展を阻害している。このような困難を解決することは今後、単一分子性金属に限らず、新規な機能性分子物質の開発研究を広範囲に展開するためには極めて重要な鍵になるのではないかとされる。現在試運転を行っている微小結晶を対象とした新しいX線構造解析システムがこの様な事態のを緩和するために、有効性を発揮してくれる事を期待している。