

## 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を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言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生んだ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。