

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) 新規な磁性有機伝導体の開発と物性
- b) 単一分子性金属の合成と物性
- c) 分子集積体のナノ構造を利用した機能性分子システムの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 磁性超伝導体の電子物性は物性物理分野の中心課題の一つとして注目を集めてきた。私達は有機伝導体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り出現する新規な磁気伝導物性を示す新しいタイプの伝導体の開発を目指して研究を行っている。最近欧州においても常磁性アニオンを内包した有機超伝導体や強磁性有機分子性金属が発見されて大きな注目を集めているがこれらの系ではいずれも磁性と伝導の相互作用は無視できる程弱く、磁性伝導体としての著しい特徴を示すものは得られていない。一方私達の見いだした系、例えば λ -BETS₂FeCl₄ では共同研究者によって 33 T という高磁場で最も安定化する磁場誘起超伝導相が発見されている。この磁場誘起超伝導現象は基本的には内部磁場と外部磁場がうち消し合う Jaccarino-Peter 効果により出現するものであり、Fe³⁺ の局在磁気モーメントと π 伝導電子との間に内部磁場に換算して 33 T の反強磁性相互作用が働いている事を示す直接的な証拠でもある。また初めての反強磁性有機超伝導体 κ -BETS₂FeBr₄ でも予想通り本年度共同研究者によって見事な磁場誘起超伝導相が発見された。磁場誘起超伝導現象は無機超伝導体では希少な現象であるが構造的に二次元超伝導体が実現しやすい磁性有機超伝導体ではかなり普遍的な現象であるように思われる。また、最近我々が進めてきた安定有機ラジカル部位を持つ π ドナー分子による磁性有機分子性金属の開発はこれまで微結晶試料しか得られず、困難な局面にあったが、本年度、微少結晶の構造決定が可能な X 線構造解析システムを導入し、幾つかの有機ラジカル伝導体の構造決定を行うことが出来た。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は以前より試みられて来たが、従来の系では π 伝導バンドの形成に大きな困難があった。構造研究の進展により、我々の開発した安定有機ラジカル π ドナー分子では通常の有機伝導体と同様な二次元 π 伝導層を設計し得る事が判明した。未だ、得られた結晶のサイズや結晶性等に問題があるが、新たな磁性有機分子性金属の実現への大きな壁がクリアされたものと考えられる。
- b) 最近、初めて単一分子 Ni(tmdt)₂ だけで出来た金属結晶を報告した。また、Ni(tmdt)₂ 分子は結晶中で密にパッキングしており、3 次元金属フェルミ面を持つ事が予想された。実際、昨年末に、微小結晶を用いた高磁場下の実験によって Ni(tmdt)₂ 結晶の de Haas van Alphen (dHvA) 振動が観測され、Ni(tmdt)₂ 分子の結晶は 3 次元フェルミ面を持つ金属結晶であることが厳密に証明された。分子性結晶と金属結晶の境を完全に取り除くものである。また、得られる結晶が小さく、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たが、本年度結晶の様々な方位について dHvA 振動の測定がなされた。実験的に得られたフェルミ面の断面積は第一原理バンド計算によって得られるフェルミ面と基本的に一致することが証明された。また、拡張ヒュッケル近似のパラメータを

調節することによっても、基本的な特徴は強束縛近似バンド計算でもほぼ再現できることが判明した。この単一分子性金属の分子設計の条件は、HOMO、LUMOが伝導バンドを形成すると同時に十分な大きさの二次元的分子間相互作用を持つ事、および、分子はHOMO-LUMO gapが小さく、赤外領域に電子遷移を持つ「異常な分子」である事である。事実、Ni(tmdt)₂分子や類似分子の導電性粉末結晶試料の赤外・可視スペクトルを吟味すると、金属性を示すNi(tmdt)₂分子やNi(dmtdt)₂分子の結晶の場合には2200 cm⁻¹という従来(単一分子システムでは)観測されたことが無いほど低エネルギー領域に電子遷移が観測された。この波長は、直ちに分子のHOMO-LUMO gapを与えるものではないが、強束縛近似バンドによって得られるJoint density stateの極大は吸収極大のエネルギーと良く一致し、分子は0.2 eV以下という前例のない程小さなHOMO-LUMO gapを持っている事が示唆された。また、Ni(tmdt)₂結晶と同型構造を持つAu(tmdt)₂結晶では100 K近傍に常磁性金属 - 反強磁性金属転移が観測された。このような「高温」で反強磁性(SDW)転移を示し、転移後も金属状態を保つ様な伝導体は従来の分子性金属では考えられず、新しいタイプの磁性伝導体が出現しているものと推定している。

- c) 近年、ナノポーラス構造を持つ分子結晶の構造特性を利用した機能性分子物質の開発が大きな注目を集めるようになった。我々はナノポーラス構造を持つ分子磁性体を開発することを目的に、例えばダイヤモンド型のネットワークを持つフェリ磁性体Mn₃(HCOO)₆を開発した。その結晶は4 × 5 Å程度の断面積のチャンネル構造を持ちチャンネル内に様々な有機分子を挿入することが出来る。また、磁気特性は挿入された分子によって系統的に変化することが判明した。

B-1) 学術論文

W. SUZUKI, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, Y. FUJISHIRO, M. TAKATA, M. SAKATA, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, "Highly Conducting Crystals Based on Single-Component Gold Complexes with Extended-TTF Dithiolate Ligands," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1486–1487 (2003).

S. UJI, T. TERASHIMA, C. TERAURA, T. YAKABE, Y. TERAII, S. YASUZUKA, Y. IMANAKA, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, F. SAKAI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS, "Global Phase Diagram of the Magnetic Field-Induced Organic Superconductors λ-(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄," *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 369–373 (2003).

H. FUJIWARA, H. -J. LEE, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI, "A Novel TTP Donor Containing a PROXYL Radical for Magnetic Molecular Conductors," *Chem. Lett.* **32**, 482–483 (2003).

A. E. KOVALEV, S. HILL, K. KAWANO, M. TAMURA, T. NAITO and H. KOBAYASHI, "Angle-Resolved Mapping of the Fermi Velocity in a Quasi-Two-Dimensional Organic Conductor," *Phys. Rev. Lett.* **91**, 216402 (4 pages) (2003).

I. RUTEL, S. PKUNO, J. S. BROOKS, E. JOBILIONG, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI and H. TANAKA, "Millimeter-Wave Investigation of the Antiferromagnetic Phase in λ-(BETS)₂FeCl₄ in High Magnetic Field," *Phys. Rev. B* **68**, 144435 (6 pages) (2003).

V. V. GRITSENKO, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. TANAKA, H. KOBAYASHI and O. A. DYACHENKO, "BETS-Based Molecular Conductors with Tetrahedral Anions TlCl₄⁻, MnBr₄²⁻, CoCl₄²⁻ (BETS = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)," *Russ. J. Coord. Chem.* **29**, 836–842 (2003).

E. I. ZHILYAEVA, O. A. BOGDANOVA, V. V. GROTSSENKO, O. D. DYACHENKO, R. B. LYUBOVSKII, K. V. VAN, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI and R. N. LYBOVSKAYA, "New Organic Metal κ-(BETS)₄Hg₃Cl₈," *Synth. Met.* **139**, 535–538 (2003).

- H. -B. CUI, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, N. TAKEDA, M. ISHIKAWA, Y. MISAKI and H. KOBAYASHI**, “Structural Electrical and Magnetic Properties of a Series of Molecular Conductors Based on BDT-TTP and Lanthanoid Nitrate Complex Anions (BDT-TTP = 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-Tetrathiapentalene),” *Inorg. Chem.* **42**, 6114–6122 (2003).
- H. -B. CUI, T. OTSUKA, A. KOBAYASHI, Y. MISAKI and H. KOBAYASHI**, “Structural and Electrical Properties of Novel Molecular Conductors Based on Extended-TTF Donor BDTTTP and I⁻ Anions,” *Bull Chem. Soc. Jpn.* **76**, 97–102 (2003).
- T. OTSUKA, H. -B. CUI, A. KOBAYASHI, Y. MISAKI and H. KOBAYASHI**, “Magnetism of Metallic Molecular Crystals with Rare-Earth Complex Anions,” *J. Solid State Chem.* **168**, 444–449 (2003).
- Z. -Z. GU, H. UETSUKA, K. TAKAHASHI, R. NAKAJIMA, H. ONISHI, A. FUJISHIMA and O. SATO**, “Reversible Valence Tautomerism Induced by a Single-Shot Laserpulse in a Cobalt-Iron Prussian Blue Analog,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 167403 (2003).
- Q. B. MENG, K. TAKAHASHI, X. T. ZHANG, I. SUTANTO, T. N. RAO, O. SATO, A. FUJISHIMA, H. WATANABE, T. NAKAMORI and URAGAMI**, “Fabrication of an Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell,” *Langmuir* **19**, 3572–3574 (2003).
- K. TAKAHASHI, T. KAWAKAMI, Z. -Z. GU, Y. EINAGA, A. FUJISHIMA and O. SATO**, “An Abrupt Spin Transition Based on Short S Center Dot Center Dot Center Dot S Contacts in a Novel Fe(II) Complex Whose Ligand Contains a 1,3-Dithiole Ring,” *Chem. Commun.* 2374–2375 (2003).
- T. YOKOYAMA, K. TAKAHASHI and O. SATO**, “Metastable Photoinduced Phase of Cu(II) Ethylenediamine Complexes Studied by X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **67**, 172104 (2003).

B-2) 国際会議のプロシ - ディングス

- H. -B. CUI, T. OTSUKA, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI**, “Syntheses and Physical Properties of New Organic Conductors with Lanthanoid Chloride Complex Anions,” *Synth. Met.* **135-136**, 641–642 (2003).
- E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Structures and Physical Properties of Nickel Complexes with TTF-Type Ligands,” *Synth. Met.* **135-136**, 535–536 (2003).
- A. KOBAYASHI, W. SUZUKI, E. FUJIWARA, H. TANAKA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI**, “Molecular Design and Development of Single-Component Molecular Metal,” *Synth. Met.* **133-134**, 393–395 (2003).
- T. MIZUTANI, M. TOKUMOTO, T. KINOSHITA, J. S. BROOKS, Y. UWATOKO, O. DROZDOVA, K. YAKUSHI, I. TMURA, H. KOBAYASHI, T. MANGETSU, J. YAMADA and K. ISHIDA**, “Effect of Uniaxial Strain in Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂,” *Synth. Met.* **133-134**, 229–231 (2003).
- U. UJI, C. TERAURA, T. TERASHIMA, T. YAKABE, Y. IMANAKA, T. TERAI, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, F. SAKAI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS**, “Novel Electronic Properties under Magnetic Fields in Organic Conductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄,” *Synth. Met.* **133-134**, 481–483 (2003).
- U. UJI, C. TERAURA, T. TERASHIMA, T. YAKABE, Y. IMANAKA, T. TERAI, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, F. SAKAI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS**, “Superconductivity in Organic Alloys λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄,” *Synth. Met.* **137**, 1183–1185 (2003).

- H. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. FUJIWARA, T. OTSUKA, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI**, “Interplay of Magnetism and Superconductivity in BETS Conductors (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene),” *Synth. Met.* **137**, 1157–1162 (2003).
- H. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. FUJIWARA, I. TAMURA, V. GRITSENKO, T. OTSUKA, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, M. TOKUMOTO and P. CASSOUX**, “Electronic Properties of BETS Superconductors with Magnetic Anions,” *Synth. Met.* **133-134**, 447–479 (2003).
- B. ZHANG, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI**, “Magnetoresistance Experiment of λ -BETS₂Fe_{0.40}Ga_{0.60}Cl₄,” *Synth. Met.* **135-136**, 529–530 (2003).
- A. KOBAYASHI, W. SUZUKI, E. FUJIWARA, H. TANAKA, Y. FUJISHIRO, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI**, “Development of Single-Component Molecular Metals Based on Extended-TTF Dithiolate Ligands,” *Synth. Met.* **135-136**, 511–513 (2003).
- M. A. TANATAR, M. SUZUKI, T. ISHIGURO, H. TANAKA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, T. TOITO and J. YAMADA**, “Thermal Conductivity of Organic Superconductors in Oriented Magnetic Field,” *Synth. Met.* **137**, 1291–1293 (2003).
- M. A. TANATAR, T. ISHIGURO, H. TANAKA and H. KOBAYASHI**, “Thermal Conductivity of λ -(BETS)₂GaCl₄,” *Synth. Met.* **133**, 215–217 (2003).
- H. FUJIWARA, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Properties of New Organic Donors Connecting to TEMPO Radical through a Pyrrolidine Ring,” *Synth. Met.* **133-134**, 359–360 (2003).
- H. FUJIWARA, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structures and Physical Properties of Donors Containing a PROXYL Radical,” *Synth. Met.* **135-136**, 533–534 (2003).
- H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “Structural and Physical Properties of Single-Component Molecular Conductors Based on Magnetic Metal Complexes,” *Synth. Met.* **135-136**, 549–550 (2003).
- J. S. BROOKS, K. A. STOOR, H. KOBAYASHI, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO**, “Novel Features of the Newly Discovered Field-Induced Superconducting Phase of λ -(BETS)₂FeCl₄,” *Synth. Met.* **133**, 485–488 (2003).
- Y. MISAKI, Y. NATSUME, K. TAKAHASHI, H. FUENO and K. TANAKA**, “Synthesis and Properties of New Extended TTP Analogs,” *Synth. Met.* **135**, 671–672 (2003).
- Y. MISAKI, K. TAKAHASHI, S. WATANABE, H. FUENO and K. TANAKA**, “Synthesis and Properties of Dimeric BDT-TTP Derivatives,” *Synth. Met.* **137**, 937–938 (2003).
- S. UJI, C. TERAURA, T. TERASHIMA, T. YAKABE, Y. TERA, Y. IMANAKA, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, F. SAKAI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI, L. BALICAS and J. S. BROOKS**, “Large Anisotropy in Magnetic Field Induced Superconductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄,” *Physica C* **388-389**, 611–612 (2003).
- M. A. TANATAR, M. SUZUKI, T. ISHIGURO, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Thermal Conductivity of Antiferromagnetic Organic Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄ in the Low-Field and Field-Induced Superconducting States,” *Physica C* **388**, 613–614 (2003).

B-3) 総説、著書

小林速男, 「有機超伝導の可能性——有機超伝導体開発の最近の展開」, 超伝導の夢——超伝導研究の最前線とその未来——, (財) 末踏科学技術協会・超伝導科学技術研究会編, 丸善 (2003).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, “Development of Single-Component Molecular Metals,” NATO Advanced Study Institute, Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics, Corfu (Greece), April–May 2003.

H. KOBAYASHI, “Development and Physical Properties of Magnetic Organic Superconductors,” NATO Advanced Study Institute, Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics, Corfu (Greece), April–May 2003.

H. KOBAYASHI, “Crystal Structures and Physical Properties of Magnetic Organic Conductors Based on π Donor Molecules with Stable Organic Radical Part,” Rennes-Japan Meeting, Rennes (France), September 2003.

H. KOBAYASHI, “Molecular Design and Development of Single-Component Molecular Metals,” The 3rd International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides and 1st Asia-Pacific Workshop on Strongly Correlated Electron Systems, Sendai (Japan), November 2003.

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1997).

B-7) 学会及び社会的活動

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).

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-).

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-).

その他の委員

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).

C) 研究活動の課題と展望

本研究室はこれまで物質開拓と平行して(低温)高圧の構造研究や高圧での伝導度測定の実験の展開の可能性を追求してきたが、最近、研究室の規模を考慮し、分子物質の開拓研究に集中しようとしている。一方、1980年に有機超伝導体研究の幕が開いてから四半世紀近くの時間が経過し、伝統的な有機伝導体の開発研究は幾分新規性が薄れ、新たな展開が必要な時点にさしかかっているように思われる。

最近我々が見いだした幾つかの磁性有機超伝導体では、超伝導 - 絶縁体転移、磁場誘起超伝導、メタ磁性転移による超伝導スイッチング現象等、従来の分子性伝導体では考えられなかった新規な磁気 - 伝導現象が数多く発見され、磁性有機伝導体の研究は有機伝導体の研究領域の新しい分野として広く受け入れられるようになったのではないかと思われる。しかし勿論、研究が本格化してから未だ日も浅く、これまで発見された顕著な物性を示す磁性伝導体の例は限られている。今後、例えば伝導電子が充分大きなスピン分極を持つ前例のない強磁性有機分子性金属や未踏の強磁性有機超伝導体などが開発研究の大きな目標となるであろう。また、有機ラジカルスピンを磁性源とする強磁性有機分子性金属の開発も、それ自身は10年以前から追求されてきた課題であるが、大きな進展はなされないまま止まっていた様に思われる。私達の最近の開発研究によって漸く実現への明瞭な道筋が見いだされたのではないかと期待している。一方、分子性伝導体開発研究の長年の目標であった単一分子だけで出来た金属結晶が実現し、研究は3次元フェルミ面の決定や単一分子性磁性金属の開発の可能性など、新たな段階に進んでいる。今後、単一分子による「高温」強磁性金属や超伝導体の開発が次の目標になると思われるが、反強磁性(SDW)金属など物性的に興味深いと期待される系も最近見いだされ始めており今後の物性研究の展開にも期待している。しかしながら、私達が最近進めているこれらの新しい分子性伝導体の開発研究に共通することであるが、従来の分子性伝導体のような良質で大きな単結晶を作成することが著しく困難となり、研究進展のためにこの点を如何に克服するかが重要な課題となって来た。また、最近本研究室でも研究を始めたナノポーラス分子物質を用いた新規な機能物質の開発研究は急速に注目を集め、世界的流行になってきたようである。今後、大きな発展が期待できるものと思われる。分子のナノ機能に関する研究が伝導的な物理化学的研究に比べ「イメージ先行」的に感ぜられる状況から脱することが出来るのではないかと期待している。