

## 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

有機伝導体の研究は半世紀を超える長い歴史を持っている。新規な有機伝導体の開発は特に、四半世紀以前の有機超伝導の発見以来急速に発展してきたが、近年は単純な有機超伝導体の開発の時代は終わり、分子特有の個性を生かした従来の無機伝導体にはない機能をもつ分子性伝導体の開発が求められるようになった。現在私達が取り組んでいる主な研究を以下に略記する。

- 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規な有機伝導体の開発を目指し研究を継続している。これまでも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、それぞれ高い評価を得てきたが、これらの系はいずれも磁性と伝導の相互作用は無視できる程弱く、磁性有機伝導体としての特徴を示すものではない。一方私達の見いだした磁性有機伝導体、例えば  $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> や  $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> では局在磁気モーメントと金属電子の相互作用に基づく磁場誘起超伝導や前例のない絶縁相 - 超伝導相 - 金属相スイッチング現象などを示す種々の磁気伝導物性を示す磁性有機超伝導体や初めての反強磁性有機超伝導体などが発見された。現在は類似系の開発を試みている状況である。

また、最近我々はスピントロニクスオーバー転移や光誘起スピン転移トラッピング現象を示す新規な光 - 磁性 - 伝導、多重機能分子性伝導体の開発を進めている。最近スピン転移と電気抵抗の履歴現象がカップルした前例のない分子性伝導体を見いだした。伝導性を向上させることにより、光照射により磁性や伝導性を制御できる磁性分子性伝導体の開発の可能性が考えられる。一方、数年以前より試みている安定有機ラジカル部位を持つドナー分子による伝導体は可能性を秘めた系であり、本研究室における開発は最終的には必ずしも磁性伝導体を目指しているものではないが、本年度は本質的な進展ができなかった。

- b) 最近、初めての単一分子だけで出来た分子性金属結晶、Ni(tmdt)<sub>2</sub>の3次元金属のフェルミ面の形状を微小結晶を用いた高磁場下のde Haas van Alphen (dHvA)振動の実験や、第一原理バンド計算などによって明らかにした。同時に私達が提唱してきた、単一分子性金属の分子設計条件の妥当性が広く多くの研究者に受け入れられたものと思われる。即ち、今回私達が開発した単一分子性金属の結晶では、その構成分子は、分子のHOMO, LUMOが伝導バンドを形成すると同時に充分な大きさの二次元的分子間相互作用を持ち、分子の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、という条件を満たすことが必要であることが明らかとなった。また、Ni(tmdt)<sub>2</sub>結晶と同型構造を持つAu(tmdt)<sub>2</sub>結晶では85 K近傍に常磁性金属 - 反強磁性金属転移が観測され、そ

これは核磁気共鳴の実験によっても確認された。このような「高温」で反強磁性 SDW 転移を示し、転移後も高伝導状態を保つ様な伝導体は従来の分子性金属では例がないもので、非常に興味が深い。また Au(tmtd)<sub>2</sub>結晶はナノサイズの厚みを持つ新しいタイプの金属性ナノ結晶であることが判明し、そのキャラクタリゼーションを進めている。

- c) 近年、ナノポーラス構造を持つ分子結晶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。私達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、例えばナノポーラスフェリ磁性体 Mn<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub> および多くの類似物質の結晶を開発した。これまでにフェリ磁性体、弱強磁性体、反強磁性体などが得られているが、最近、我々はこのような物質の誘電的な特性に注目し研究を開始している。

#### B-1) 学術論文

**W. SUZUKI, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, Y. FUJISHIRO, E. NISHIBORI, M. TANAKA, M. SAKATA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI**, “Structure of a Single-Component Palladium Complex with Extended TTF-Type Dithiolate Ligands, Bis(tetrathiafulvalenedithiolato)palladium Determined by Powder X-Ray Diffraction,” *Chem. Lett.* 1106–1107 (2003).

**A. KOBAYASHI, M. SASA, W. SUZUKI, E. FUJIWARA, H. TANAKA, M. TOKUMOTO, Y. OKANO, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Infrared Electronic Absorption in a Single-Component Molecular Metal,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 426–427 (2004).

**E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Syntheses, Structures, and Physical Properties of Nickel Bis(dithiolene) Complexes Containing Tetrathiafulvalene (TTF) Units,” *Inorg. Chem.* **43**, 1122–1129 (2004).

**Z. WANG, B. ZHANG, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI and M. KURMOO**, “Mn<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub>: a 3D Porous Magnet of Diamond Framework with Nodes of Mn-Centered MnMn<sub>4</sub> Tetrahedron and Guest-Modulated Ordering Temperature,” *Chem. Commun.* 416–417 (2004).

**Y. OKANO, T. ADACHI, B. NZRYMBETOV, H. KOBAYASHI, B. ZHOU and A. KOBAYASHI**, “Crystal Structure of [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N][Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> at High Pressure,” *Chem. Lett.* 938–939 (2004).

**H. TANAKA, M. TOKUMOTO, S. ISHIBASHI, D. GRAF, E. S. CHOI, J. S. BROOKS, S. YASUZUKA, Y. OKANO, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “Observation of Three-Dimensional Fermi Surfaces in a Single-Component Molecular Metal, [Ni(tmtd)<sub>2</sub>],” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10518–10519 (2004).

**H. FUJIWARA, H. -J. LEE, H. -B. CUI, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI**, “Synthesis, Structure and Physical Properties of a New Organic Conductor Based on a π-Extended Donor Containing a Stable PROXYL Radical,” *Adv. Mater.* **16**, 1765–1769 (2004).

**A. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Single-Component Molecular Metals with Extended-TTF Dithiolate Ligands,” *Chem. Rev.* **104**, 5243–5264 (2004).

**H. KOBAYASHI, H. CUI and A. KOBAYASHI**, “Organic Metals and Superconductors Based on BETS (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene),” *Chem. Rev.* **104**, 5265–5288 (2004).

**T. KONOIKE, S. UJI, T. TERASHIMA, M. NISHIMURA, S. YASUIZUKA, K. ENOMOTO, H. FUJIWARA, B. ZHANG and H. KOBAYASHI**, “Magnetic-Field-Induced Superconductivity in the Antiferromagnetic Organic Superconductor κ-(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>,” *Phys. Rev. B* **70**, 094514 (5 pages) (2004).

**T. OTSUKA, H. CUI, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI**, “The Pressure Effect on the Antiferromagnetic and Superconducting Transitions of κ-(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>,” *J. Mater. Chem.* **14**, 1682–1685 (2004).

**E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, H. FUJIWARA, T. SUGIMOTO and H. KOBAYASHI**, “Novel  $\pi$ -Extended Donors Containing a 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolin-1-Yloxy Radical Designed for Magnetic Molecular Conductors,” *Chem. Lett.* 964–965 (2004).

**Z. WANG, B. ZHANG, T. OTSUKA, K. INOUE, H. KOBAYASHI and M. KURMOO**, “Anionic NaCl-Type Frameworks of  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3^-]$ , Templated by Alkylammonium, Exhibiting Weak Ferromagnetism,” *Dalton Trans.* **15**, 2209–2216 (2004).

**S. KUBO, Z. Z. GU, K. TAKAHASHI, A. FUJISHIMA, H. SEGAWA and O. SATO**, “Tunable Photonic Band Gap Crystals Based on a Liquid Crystal-Infiltrated Inverse Opal Structure,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8314–8319 (2004).

**A. CUI, K. TAKAHASHI, A. FUJISHIMA and O. SATO**, “Mechanism and Relaxation Kinetics of Photo-Induced Valence Tautomerism of  $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DBSQ})_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,” *J. Photochem. Photobiol., A* **167**, 69–73 (2004).

**A. CUI, K. TAKAHASHI, A. FUJISHIMA and O. SATO**, “Novel Co Complex with High Transformation Temperature of Valence Tautomerism,” *J. Photochem. Photobiol., A* **161**, 243–246 (2004).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

**J. S. BROOKS, S. UJI, E. S. CHOI, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA and M. TOKUMOTO**, “Investigation of the Field-induced Phases in  $\lambda$ -(BETS) $_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ ,” *J. Phys. IV France* **114**, 175–181 (2004).

**L. BALICAS, V. BARYKIN, K. STORR, J. S. BROOKS, M. TOKUMOTO, S. UJI, H. TANAKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “The Effect of Pressure on the Phase Diagram of the Magnetic Field-induced Superconducting State of  $\lambda$ -(BETS) $_2\text{FeCl}_4$ ,” *J. Phys. IV France* **114**, 199–203 (2004).

**T. KONOIKE, H. FUJIWARA, B. ZHANG, H. KOBAYASHI, M. NISHIMURA, S. YASUZUKA, K. ENOMOTO, S. UJI, M. TOKUMOTO, S. ISHIBASHI, D. GRAF, E. S. CHOI and J. S. BROOKS**, “Strong Evidence of Field-induced Superconductivity and Shubnikov-de Haas Oscillation in  $\kappa$ -(BETS) $_2\text{FeBr}_4$ ,” *J. Phys. IV France* **114**, 223–226 (2004).

**N. DRICHIKO, B. PETROV, V. N. SEMKIN, R. M. VLASONA, O. A. BOGDANOVA, E. I. ZHILYAEVA, R. N. LYUBOVSKAYA, I. OLEJNICZAK, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI**, “A Comparative Mid-infrared Study of Superconductor  $\text{BETS}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$  and Metal  $\text{BETS}_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ ,” *J. Phys. IV France* **114**, 305–307 (2004).

**Y. J. JO, H. KANG, T. TANAKA, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI, S. UJI and W. KANG**, “ $H$ - $T$  phase Diagram of  $\lambda$ -(BETS) $_2\text{FeCl}_4$  under High Pressure,” *J. Phys. IV France* **114**, 323–325 (2004).

**S. UJI, S. YASUZUKA, H. TANAKA, M. TOKUMOTO, B. ZHANG, H. KOBAYASHI, E. S. CHOI, D. GRAF and J. S. BROOKS**, “Phase Diagram of Magnetic-field-induced Superconductor in  $\lambda$ -(BETS) $_2\text{Fe}_x\text{Cl}_{4-x}\text{Br}_x$ ,” *J. Phys. IV France* **114**, 391–392 (2004).

**A. KOBAYASHI, E. FUJIWARA, W. SUZUKI, M. SASA, Y. FUJISHIRO, E. NISHIBORI, M. TANAKA, M. SAKATA, Y. OKANO, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI**, “Recent Progress in the Development of Single-component Molecular Metals,” *J. Phys. IV France* **114**, 419–424 (2004).

**H. J. LEE, H. B. CUI, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI**, “Development of New Magnetic Organic Conductors Based on Donor Molecules with Stable Organic Radical Part,” *J. Phys. IV France* **114**, 533–535 (2004).

B-3) 総説、著書

**H. KOBAYASHI, Y. OKANO, H. FUJIWARA, H. TANAKA, M. TOKUMOTO, W. SUZUKI, E. FUJIWARA and A. KOBAYASHI**, “Development of Single-Component Molecular Metals and Magnetic Molecular Superconductors,” in *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics*, L. Ouahab and E. Yagubskii, Eds., Kluwer Academic Publishers; Netherland, pp.81–98 (2004).

B-4) 招待講演

小林速男, 「分子性金属・超伝導体の開発はどこまで進んでいるか」, 第2回化学イノベーションシンポジウム(日本化学会), 東京, 2004年10月.

**H. KOBAYASHI**, “Single-Component Molecular Metals—Molecular Design and Characterization of Nano-sized Crystals,” The 8<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium, Okazaki, November 2004.

**H. KOBAYASHI**, “Crystal Structures and Physical Properties of Magnetic Organic Superconductors,” The 7<sup>th</sup> R. O. C.-Japan Joint Seminar on Crystallography, Tokyo, November 2004.

**H. KOBAYASHI**, “Development of Dual-functional Magnetic Molecular Superconductors and Characterization of Single-component Molecular Metals,” The 6<sup>th</sup> RIES-Hokudai Symposium, Sapporo, December 2004.

**H. KOBAYASHI**, “Design and Development of New Magnetic Molecular Conductors and Nanostructured Molecular systems,” International Symposium on Construction of Nanostructured Molecular Assemblies with Novel Electric Functions, Osaka, December 2004.

**K. TAKAHASHI**, “An Approach to Photo-switchable Molecular-based Conductors: Ni(dmit)<sub>2</sub> Salt with Fe(III) Spin-crossover Anion,” International Symposium on Construction of Nanostructured Molecular Assemblies with Novel Electric Functions, Osaka, December 2004.

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).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員 (1999-2000).

#### B-10)外部獲得資金

基盤研究(B),「高圧下のX線単結晶構造解析技術と有機結晶の高圧固体化学」,小林速男 (1998年-2000年).

特定領域研究(BX「磁性分子導体」),「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体に構築」,小林速男 (2001年-2003年).

戦略的創造研究推進事業(CREST),「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」,小林速男 (2004年-).

#### C) 研究活動の課題と展望

分子性伝導体の分野ではこれまでに膨大な知見が蓄積されている。最近このような知見を活かし、単純な分子性伝導体の開発研究から脱却し、新規な分子デバイスへの展開を目指し(光、磁場、電場などの)外力によって分子物質系の状態を制御し、伝導性を大幅にコントロールすることができる多重機能性伝導体の開発が試みられている。これまで見いだしてきた幾つかの磁性有機超伝導体や私達の最近の研究により可能性が明瞭に浮かび上がってきた光磁性分子性伝導体の開発などが良い例である。一方、分子性伝導体開発研究にとって長年の目標でもあった単一分子だけで出来た金属結晶が実現し、従来にない単一分子性金属の特色を生かした、新たな特性を持つ伝導体の開発の可能性など、新たな目標に向かって研究は前進しつつある。私達が明らかにした単一分子性金属結晶の分子設計条件を良く吟味すれば、私達が実現したものは異なるタイプの分子による単一分子性金属結晶を同様な考えに従って開発できることは明らかである。例えば、単一種の純有機分子だけで金属結晶や超伝導体を同様な設計に従って作ることも可能な筈である。しかしその実現にはかなり合成技術と忍耐が必要とされるものと予想している。