

分子集団動力学研究部門

小 林 速 男 (教授) (1995 年 7 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：物性分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 機能性分子性伝導体の開発と物性
- b) 単一分子性金属の開発と物性
- c) 分子集積体のナノ構造を利用した機能性分子物質の構築

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、単純な有機超伝導体の開発の時代は終わり、最近では分子物質の特性を生かした機能性をもつ分子性伝導体の開発が求められる様になった。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) 磁性超伝導体の研究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有機伝導体の研究を継続している。これまでも λ -BETS₂FeCl₄や κ -BETS₂FeBr₄で局在磁気モーメントと π 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の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を報告してきた。最近、共同研究者によって磁場誘起超伝導体 λ -BETS₂FeCl₄の高磁場中の抵抗の振る舞いが精密に調べられ、40年以前から理論的に予想されている超伝導のオーダーパラメーターが空間依存するFFLO状態となっていることを示すと考えられる特徴ある抵抗の磁場依存性が見いだされている。また、我々は「超伝導→絶縁体転移」を示す合金系 λ -BETS₂Fe_{1-x}Ga_xCl₄が特定の狭い x の範囲で、磁場下で超伝導が壊れるときに、金属状態と超伝導状態の間で、磁場にも温度にも(殆ど)依存しないという(恐らく)前例のない抵抗状態を示すことを発見した。この振る舞いの再現性をチェックするために半年近く再測定を繰り返した。また、 λ -BETS₂Fe_{1-x}Ga_xCl₄の T - x 相図を正確に決め、超伝導相、金属相、反強磁性絶縁相が交わる領域で特異的な相図を示すことも判明した。

また、最近我々はスピncロ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 π ドナー分子による伝導体は様々な可能性を秘めた系であり、新たな目標に向けた合成研究を進めている。

- 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)₂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。また、Ni(tmdt)₂結晶と同型構造を持つAu(tmdt)₂結晶の物性測定では、結晶の質が向上すると共に以前には判らなかつた磁気転移の詳細などが明らかになりつつある。110 K近傍に常磁性 - 反強磁性転移が観測され、そ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、興味深い。また Au(tmdt)₂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フェリ磁性体 Mn₃(HCOO)₆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。最近極めて大きな誘電率を持つ化合物を見いだしつつある。

B-1) 学術論文

H. B. CUI, S. OTSUBO, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Structural and Physical Properties of λ -(BEST)₂MCl₄ (BEST = Bis(ethylenediseleno)tetrathiafulvalene; M = Fe, Ga) and Analogous Magnetic Organic Conductor,” *Chem. Lett.* 254–255 (2005).

S. ISHIBASHI, H. TANAKA, M. KOHYAMA, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI and K. TERAURA, “*Ab Initio* Electronic Structure Calculation for Single-Component Molecular Conductor Au(tmdt)₂ (tmdt = Trimethylenetetrathiafulvalenedithiolate),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 843–846 (2005).

Z. WANG, B. ZHANG, M. KURMOO, H. FUJIWARA, T. OTSUKA and H. KOBAYASHI, “Synthesis and Characterization of a Porous Magnetic Diamond Framework, Co₃(HCOO)₆, and Its N₂ Sorption Characteristic,” *Inorg. Chem.* **44**, 1230–1237 (2005).

S. UJI, T. TERASHIMA, T. TERAU, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, “Superconductivity and Vortex Phases in the Two-Dimensional Organic Conductor λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ (x = 0.45),” *Phys. Rev. B* **71**, 104525 (7 pages) (2005).

B. ZHANG, Z. WANG, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, M. KURMOO, K. INOUE, T. MORI, S. GAO, Y. ZHANG and D. ZHU, “Tetrathiafulvalene [Fe^{III}(C₂O₄)Cl₂]: An Organic-Inorganic Hybrid Exhibiting Canted Antiferromagnetism,” *Adv. Mater.* **17**, 1988–1991 (2005).

K. TAKAHASHI, H. CUI, H. KOBAYASHI, Y. EINAGA and O. SATO, “The Light-Induced Excited Spin State Trapping Effect on Ni(dmit)₂ Salt with an Fe(III) Spin-Crossover Cation: [Fe(qsal)₂][Ni(dmit)₂]CH₃CN,” *Chem. Lett.* 1240–1241 (2005).

H. CUI, K. TAKAHASHI, Y. OKANO, H. KOBAYASHI, Z. WANG and A. KOBAYASHI, “Dielectric Properties of Porous Molecular Crystals Containing Polar Molecules,” *Angew. Chem.* **117**, 6666–6670 (2005).

S. S. STANILAND, W. FUJITA, Y. UMEZONO, K. AWAGA, S. J. CLARK, H. CUI, H. KOBAYASHI and N. ROBERTSON, “A Unique New Multiband Molecular Conductor: [BDTA][Ni(dmit)₂]₂,” *Chem. Commun.* 3203–3206 (2005).

E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, B. Z. NARYMBETOV, H. KOBAYASHI, M. NAKATA, H. TORII, A. KOBAYASHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA, “Molecular Conductors Based on *peri*-Ditellurium-Bridged Donors, 2,3-DMTTeA and TMTTeN,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 3435–3449 (2005).

K. YAMAMOTO, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, Y. FUJISHIRO, M. SAKATA, M. TAKATA, H. TANAKA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Single-Component Molecular Conductor [Zn(tmdt)₂] and Related Zn Complexes,” *Chem. Lett.* **34**, 1090–1091 (2005).

S. OTSUBO, K. TAKAHASHI, H. CUI, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Organic Metals Based on Asymmetric π Donors PEDT-TSF, (PEDT-TSF)₂FeX₄ (PEDT-TSF = Pyrazinoethylenedithiotetraselenafulvalene; X = Cl, Br),” *Chem. Lett.* **34**, 1598–1599 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KONOIKE, S. UJI, M. NISHIMURA, K. ENOMOTO, H. FUJIWARA, B. ZHANG and H. KOBAYASHI, “Magnetic Properties of Field-induced Superconductor, κ -(BETS)₂FeBr₄,” *Physica B* **359**, 457–459 (2005).

M. TOKUMOTO, H. TANAKA, T. OTSUKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “Observation of Spin-flop Transition in Antiferromagnetic Organic Molecular Conductors Using AFM Micro-cantilever,” *Polyhedron* **24**, 2793–2795 (2005).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, “Design and Development of Molecular Systems with Novel Electronic Functions,” International Symposium on Frontier in Materials Design, Synthesis and Measurements, Awaji (Japan), March 2005.

H. KOBAYASHI, “Development and Physical Properties of New Magnetic Molecular Conductors,” International Symposium on Molecular Conductors, Hayama (Japan), July 2005.

H. KOBAYASHI, “Development and Physical Properties of New Magnetic Molecular Conductors,” Sixth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Key West (U.S.A.), September 2005.

小林速男, 「分子集積によって作られる金属結晶」, 広島大学プロジェクト研究センター 未来材料開発プロジェクト研究センター研究会, 広島大学, 2005年3月.

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

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。最近分子性伝導体の研究は益々活発となっている。新しい傾向としては、これまで蓄積された知見を、新規な分子デバイスの開発という観点に結びつけて新たな光を当てようとする研究が数多く見られるようになった。(光、磁場、電場などの)外力によって分子物質の状態を制御し、伝導性を大幅にコントロールすることができるような新規な伝導体の開発を目指す研究も活発となった。スピנקロスオーバー転移を利用して新規な光 - 磁性 - 伝導、多重機能分子性伝導体の開発を目指そうとしている最近の私達の研究もその一例である。一方、私達がこれまで10余年間調べてきた磁性有機超伝導体の研究は基礎的な研究であるが、現在でも未知の興味深い(磁気)伝導物性を秘めているようである。また、最近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たが、同種の単一分子性伝導体で、100 Kを越える磁気転移を示す「分子性磁性金属」も見いだされた。この伝導体は有機 π 伝導層と磁性アニオンから構成されている従来の磁性有機伝導体とは異なり、同一の π 電子系が磁性も伝導も同時に担っているという、新しい分子性の「金属磁性体」である。また、分子性金属結晶の分子設計条件を更に吟味すれば、私達が実現したものと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が判る。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であると考えている。分子性伝導体の研究は分子物性研究の基本となる研究である。有機超伝導体の誕生から四半世紀を経て新しい発展の時代が再び現れようとしているのではないと思われる。伝導体以外では、誘電特性に注目したポーラスナノ空間を利用した新しい分子性誘電性物質の研究も興味深い発展を見せ初めており今後の展開が期待される。