

3-5 分子集団研究系

物性化学研究部門

薬 師 久 彌 (教授) (1988 年 5 月 16 日着任)

A-1) 専門領域：物性化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子導体における電荷秩序相の研究
- b) 電荷移動を伴う相転移の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電荷の局在化に起因する金属・絶縁体転移では、クーロン反発エネルギーを最小にするために、電荷分布に濃淡が発生する。この濃淡は通常格子の変形と結合しており、ある特定の方向に電荷が配列する電荷秩序状態をとる。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。電荷秩序相をもつ物質の中には強誘電性の物質があり、電荷秩序相と隣接する超伝導性は電荷ゆらぎを媒介とする超伝導機構が提案されている。

我々はこのような電荷秩序状態の配列様式と不均化率を振動分光法を用いて研究してきた。本年度は θ 型 BEDT-TTF 塩の相転移温度以上の高温相を電荷に敏感な振動モードを用いて研究した。この高温相は便宜的に金属相とよばれているが、金属とは大きく異なる電子状態であり、振動分光法で眺めると電荷がほとんど止まって見え、空間的に不均一な電荷密度分布をもつ状態に見える。つまり、金属と電荷秩序相の中間に位置する状態である。平行して、 β'' 型 BEDT-TTF 塩の電子状態の研究を行った。 β'' -(BEDT-TTF)₃(HSO₄) と β'' -(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ は同型の物質で金属絶縁体転移を示す。低温相は電荷秩序状態で、電荷配列は最も近い位置にある BEDT-TTF 分子同士に電荷が集まることを避けるように配列するという単純な考え方で説明できる。この物質の高温相も θ 型 BEDT-TTF 塩程ではないが、局在状態に近い電子状態をとっている。最後に、 β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ) においてこれまでと異なる電荷秩序相転移を発見した。この物質は高温相が電荷秩序状態で、170 K 付近で相転移して、 θ 型 BEDT-TTF 塩の高温相に相当する電子状態へ移行する。この相転移は秩序化した電荷の格子が温度を下げることによって融解する量子力学的現象である。さらに温度を降下させると金属性が強くなり、約 20 K 以下でフェルミ液体として振舞うようになる。

- b) イオン結晶であるピフェロセン-(F₁TCNQ)₃ はイオンの価数を変化させる相転移を起こす。この物質の相転移が広い温度範囲で連続的に発現していることに興味を持ち、研究を開始した。昨年度は幅広い相転移の温度領域では高温相と低温相の分域が共存し、この分域の大きさが巨視的な大きさであることを明らかにした。今年度は何故相分離状態が発生するのかについて考察し、低温相が熱励起状態であるとの模型を提唱した。低温相が容易に熱励起されるのは高温相とのエネルギー障壁が低いからで、この低い障壁は分子間距離に鈍感なクーロン力がこの相転移を支配しているからである。

B-1) 学術論文

- T. KUBO, A. SHIMIZU, M. SAKAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. NAKANO, D. HIOMI, K. SATO, TAKUI, Y. MORITA and K. NAKASUJI**, “Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 6564–6568 (2005).
- A. KOWALSKA, R. WOJCIECHOWSKI, J. ULANSKI, M. MAS-TORRENT, E. LAUKHINA, C. ROVIRA and K. YAKUSHI**, “Evaluation of Charge Transfer Degree in the Bis(ethylenethio) Tetrathiafulvalene Salts by Raman Spectroscopy,” *Synth. Met.* **156**, 75–80 (2006).
- T. YAMAMOTO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Charge Ordering State of β ”-(ET)₃(HSO₄) and β ”-(ET)₃(ClO₄)₂ by Temperature-Dependent Infrared and Raman Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **73**, 125116 (12 pages) (2006).
- T. TAKAHASHI, K. YAKUSHI and Y. NOGAMI**, “Charge Ordering in Organic Conductors,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051008 (17 pages) (2006).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, H. M. YAMAMOTO and R. KATO**, “Infrared and Raman Study of the Charge-Ordering Phase Transition at ~170 K in a Quarter-Filled Narrow-Band System, β ”-(ET)(TCNQ),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 074720 (10 pages) (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO**, “Vibrational Spectra of β ”-(ET)₃X₂ (X = HSO₄, ClO₄) Salts,” *Synth. Met.* **155**, 628–630 (2005).
- I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. TAKEDA, H. KAWAMURA, M. INOKUCHI and K. YAKUSHI**, “Shear Stress Effect on the Absorption Spectra of Organic Thin Films under High Pressure,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 73–77 (2006).
- K. YABUUCHI, D. KAWAMURA, M. INOKUCHI, I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, H. KAWAMURA and H. INOKUCHI**, “Raman Spectroscopic Study of Bis(diphenylglyoximate)metal Complexes under High Pressure,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 81–85 (2006).
- M. INOKUCHI, Y. SAKKA, K. YABUUCHI, I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, H. KAWAMURA and H. INOKUCHI**, “Shear Stress Effect on Thin Films of Molecular Crystals,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 211–214 (2006).
- A. KAWAMOTO, Y. HONMA, K. KUMAGAI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Incoherent-Coherent Crossover Behavior of Electron on κ -(BEDT-TTF)₂X System, Probed by ¹³C-NMR and Optical Studies,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 519–522 (2006).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MOCHIDA**, “Phase Separation in the Monovalent-to-Divalent Phase Transition of Biferrocenium-(F₁TCNQ)₃,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 655–658 (2006).
- K. YAKUSHI, K. SUZUKI, K. YAMAMOTO, T. YAMAMOTO and A. KAWAMOTO**, “Unusual Electronic State of Layered θ -(ET)₂X Studied by Raman Spectroscopy,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 659–662 (2006).

B-4) 招待講演

- K. YAKUSHI**, “Infrared and Raman studies of charge ordering in organic conductors,” The 20th international conference on Raman spectroscopy, Yokohama (Japan), August 2006.

B-7) 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, 1997-1998).

日本分光学会東海支部支部長 (1999-2000).

学会の組織委員

第3, 4, 5, 6, 7, 8回日中合同シンポジウム組織委員(第5回, 7回は日本側代表, 6回, 8回は組織委員長)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004).

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).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (1985-1986).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2000-2001).

科学研究費委員会専門委員 (2002-2006).

その他

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).

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究(A), 「分子性物質の電子相関と電子構造」 葉師久弥 (1994年-1996年).

特定領域研究(A), 「 π -d 電子系分子導体の固体電子物性の研究」 葉師久弥 (1997年-1997年).

基盤研究(B), 「金属フタロシアニンを主とする π -d 電子系の研究」 葉師久弥 (1997年-2000年).

特定領域研究(B), 「 π -d および π 電子系分子導体の磁性・電気伝導性の研究」 葉師久弥 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「分子性導体における電荷整列現象のラマン分光法による研究」 葉師久弥 (2001年-2002年).

基盤研究(B), 「分子性導体における電荷整列現象の研究」 葉師久弥 (2001年-2003年).

特定領域研究, 「分子導体における電荷の局在性と遍歴性の研究」 葉師久弥 (2003年-2007年).

特別研究員奨励費, 「電荷秩序する分子導体における光非線形現象の研究」 葉師久弥 (2006年-2008年).

奨励研究(A), 「顕微赤外共鳴ラマン分光法による種々の分子配列様式をもつ有機伝導体の電荷状態観測」 山本 薫 (2000年-2001年).

若手研究(B), 「遠赤外反射スペクトルによる二次元電荷整列系の電子構造解」 山本 薫 (2002年-2003年).

若手研究(B), 「伝導性電荷移動錯体の電荷秩序相における非調和分子振動と非線形光学効果」 山本 薫 (2005年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

θ -型 BEDT-TTF 塩の金属相と電荷秩序相の中間的な状態で、電荷のゆらぎが観測されているが、この電荷は短距離秩序をもつクラスターあるいは分域を形成している可能性がある。このゆらぎのサイズや時間スケールは高温相の電子状態を理解する上で重要な情報である。電荷ゆらぎは可視領域の屈折率のゆらぎも引き起こすと考えられるので、光散乱の実験を開始し、最適の条件を探している。

電荷秩序状態と金属相との境界領域にある超伝導相では電荷ゆらぎを媒介とする新しい超伝導機構の理論が提案されている。今年度は大きな不均化率をもつ β -(DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の研究に着手し、高圧下超伝導転移前後の状態をラマン分光法で研究しつつあるので、来年度はこの研究を完結させ、電荷秩序と超伝導が隣接している電子系の電子相図を完成させる。

電荷秩序系における強誘電的性質についての研究はまだ始まったばかりである。(TMTTF) $_2$ X における誘電率の発散が電荷秩序系における強誘電性の有名な例であるが、この実験では電荷秩序相において巨視的な分極が形成されているという直接的な証拠は得られていない。昨年度、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序相において、14 μ m を基本波とする強い第二高調波の発生を観測した。本年度は吸収スペクトルを測定して二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を決定したところ、 β -BaB $_2$ O $_4$ (BBO) の40倍に相当する高い値が得られた。このような大きな $\chi^{(2)}$ はこの物質の電荷秩序相で巨視的な分極が発生していることを強く示唆する。来年度はこの巨視的な分極の分域構造の観測を計画している。巨視的なサイズに分域構造が観測されれば、巨視的な分極が発生していることを証明できる。さらに、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶を高分子膜中で成長させる方法が報告されているので、この高分子膜を用いた第二高調波発生の実験を計画している。室温で電荷秩序相をとる物質も知られているので、室温で第二高調波を発生する高分子膜の作成を目指す。

これまでに報告されている電荷秩序系物質の中で、 β -(BEDT-TTF)(TCNQ) は冷却によって電荷秩序相が融解する唯一の物質である。融解温度付近の詳細な赤外・ラマン分光の実験と融解後温度の降下と共に金属へ近づいて過程の赤外・遠赤外分光の実験はバンド充満率 1/4 の金属的電子状態を理解する上で極めて重要であると考えており、より詳細な実験を進めている。

中 村 敏 和 (助 教 授) (1998 年 6 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) 固体広幅 NMR による TMTTF 系競合電子相の電子状態理解
- b) パルス ESR による $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の相転移近傍スピンダイナミックス
- c) ESR および NMR によるヘキサベンゾコロネンナノチューブの電子物性研究
- d) $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の局所電荷密度：放射光 X 線 MEM 解析
- e) パルスおよび高周波 ESR を用いたスピン科学研究の新しい展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1/4-filled 一次元電子系 TMTTF 塩は、同一の結晶構造を持ちながら近接した温度・圧力領域に種々の電子相が競合しており、非常に興味が持たれている。我々はこの系の電荷秩序転移が、カウンターイオンのサイズや対称性によらず、普遍で固有な性質であることを見いだした。一方で、中間常磁性相における電荷秩序相の安定性と低温基底状態との関連が新たな問題点として浮かび、一次元電子系一般化相図の再考察・修正が余儀なくされている。我々はこれらの問題を解決すべく、反強磁性揺らぎの次元性ならびに電荷分離秩序パラメータの定量的理解を行うために、 ^{13}C NMR 吸収線の温度依存性・異方性ならびにスピン格子緩和率 T_1^{-1} を測定すると共に、スピン - スピン緩和機構の詳細な解析を行っている。
- b) 上記の問題に関連し、基底状態相転移点近傍での電荷・スピン再配列問題に関する知見を得るため、パルス ESR 法によるスピン - 格子緩和時間測定を行っている。PF₆ 塩に対する温度依存性測定から、スピンパイエルス相転移直下では通常のスピンギャップ生成では説明できない異常なスピン格子緩和が観測され、十分低温においてスピンギャップ状態へと系が移行していることがわかった。中間常磁性相における電荷秩序配列そのままではスピンギャップ生成は不安定と考えられるので、スピンパイエルス相転移近傍で電荷秩序再配列が起こり、低温で通常のスピン一重項に転移しているものと考えている。
- c) 東大工・ERATO-SORST の相田グループからヨウ素酸化により電気伝導性を示すヘキサベンゾコロネン (HBC) ナノチューブが開発された。我々は、HBC ナノチューブの電子状態を磁気共鳴測定法を用いて調べている。ヨウ素をドーピングすると大きな ESR 信号が観測され、スピンを持ったキャリアが生成していることが分かる。ESR 線幅から室温近傍で HBC ナノチューブが高い伝導性を持っていることが分かる。 ^1H NMR スピン格子緩和率 T_1^{-1} は、150 K 以下の広い温度範囲では $T^{0.5}$ に従う特徴的な振る舞いを示す。これは一次元系のスピン拡散に特有な緩和と考えられ、スピン系がヘリカルなチューブを一次的に伝搬していることを示唆している。
- d) TMTTF 塩の電荷秩序問題は磁気共鳴測定等により理解が進んでいる、その一方で直接的観測は為されていない。そこで、 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の電荷分布状態を分子内レベルで明らかにするために、室温並びに低温での KEK-PF 放射光実験施設による X 線測定を行い構造解析を行い、マキシマムエントロピー法 (MEM) による局所電荷分布解析を行った。その結果、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ 塩の電荷秩序相において電荷分離状態の直接観測し、それまで ESR の結果から提案された電荷配列モデルが適当であることを見いだした。
- e) 分子研所有のパルスおよび高周波 ESR を用いて、高分解能 ESR・高エネルギー特性を利用した複雑なスピン構造

の決定, 多周波領域にわたるスピンドYNAMICS計測といった種々な点から, スピン科学研究展開を行っている。今後さらに, 当該グループだけでなく所外の ESR コミュニティーと連携を取り, パルス・高周波 ESR の新たな可能性や研究展開を議論し, 大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行っていく。

B-1) 学術論文

- F. NAD, P. MONCEAU, M. NAGASAWA and T. NAKAMURA**, “ $4K_F$ CDW Induced by Long Range Coulomb Interactions,” *J. Phys. IV France* **131**, 15–19 (2005).
- S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “ ^{13}C NMR Spectral Study of Q1D Organic Conductor $(TMTTF)_2AsF_6$,” *J. Phys. IV France* **131**, 33–37 (2005).
- Y. NOGAMI, T. ITO, K. YAMAMOTO, N. IRIE, S. HORITA, T. KAMBE, N. NAGAO, K. OSHIMA, N. IKEDA and T. NAKAMURA**, “X-Ray Structural Study of Charge and Anion Orderings of TMTTF Salts,” *J. Phys. IV France* **131**, 39–42 (2005).
- K. NOMURA, K. ISHIMURA, K. FUJIMOTO, N. MATSUNAGA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO**, “Depinning of the Spin-Density Wave in $(TMTTF)_2Br$ under Pressure,” *J. Phys. IV France* **131**, 111–114 (2005).
- T. NAKAMURA, K. FURUKAWA and T. HARA**, “ ^{13}C NMR Analyses of Successive Charge-Ordering in $(TMTTF)_2ReO_4$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 013707 (4 pages) (2006).
- S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA**, “Redistribution of Electronic Charges in the Spin-Peierls State in $(TMTTF)_2AsF_6$ Observed by ^{13}C NMR,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 014705 (7 pages) (2006).
- P. MONCEAU, F. NAD, J. M. FABRE and T. NAKAMURA**, “Charge and Anion Ordering in $(TMTTF)_2X$ Quasi-One-Dimensional Conductors,” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 367–372 (2006).
- M. HIRAOKA, H. SAKAMOTO, K. MIZOGUCHI, R. KATO, T. KATO, T. NAKAMURA, K. FURUKAWA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, T. YAMAMOTO and H. TAJIMA**, “Electron Spin Dynamics in $(DMe-DCNQI)_2M$ ($M = Li_{1-x}Cu_x$ ($x < 0.14$), Ag),” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 617–620 (2006).
- S. KONNO, S. KAZAMA, M. HIRAOKA, H. SAKAMOTO, K. MIZOGUCHI, H. TANIGUCHI, T. NAKAMURA and K. FURUKAWA**, “EPR Study of the Electronic States of β' -(BEDT-TTF)(TCNQ),” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 621–624 (2006).
- T. NAKAMURA, T. HARA and K. FURUKAWA**, “Redistribution of Electronic Charge in $(TMTTF)_2ReO_4$: ^{13}C NMR Investigation,” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 629–632 (2006).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, K. FURUKAWA, T. HARA, Y. YAMAMOTO, W. JIN, T. FUKUSHIMA and T. AIDA, “Pulsed and Multi-frequency Magnetic Resonance Investigation for Organic Conductors and Conducting HBC Nanotube,” ASIA-PACIFIC EPR/ESR SYMPOSIUM 2006 (APES '06), Novosibirsk (Russia), August 2006.

B-7) 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 代議員 (2001-2003).

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-).

電子スピンスサイエンス学会 担当理事 (2004-2006).

電子スピンスサイエンス学会 運営理事 (2006-).

Asia-Pacific EPR/ESR Society Secretary/Treasure (2004-).

学会誌編集委員

電子スピンスサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピンスサイエンス学会編集委員長 (2004-2005).

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究, 「分子導体における電荷の遍歴性と局在性の研究」代表者 薬師久弥(中村敏和は準代表者で実質独立)
(2003年-2007年).

基盤研究(C)(2), 「一次元有機導体の逐次 SDW 転移における電子状態の解明」中村敏和 (2001年-2003年).

特定領域研究(B), 「NMR による遍歴 - 局在複合スピン系の微視的研究: 新電子相の開拓」中村敏和 (1999年-2001年).

特定領域研究(A)(2) 集積型金属錯体, 「dmit 系金属錯体の微視的研究: 磁気構造と電荷局在状態」中村敏和 (1999年).

奨励研究(A), 「有機導体における Fermi 液体-Wigner 結晶転移の可能性」中村敏和 (1998年-1999年).

特定領域研究(A)(2) 集積型金属錯体, 「微視的手法による dmit 系金属錯体競合電子相の研究」中村敏和 (1998年).

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは, 分子性固体の電子状態(磁性, 導電性)を主に微視的な手法(ESR, NMR)により明らかにしている。有機導体に対して研究をもとに強相関低次元電子系の未解決な問題の解明を行うとともに, 新規な分子性物質の新しい電子相・新機能を探索している。また, 多周波(X-, Q-, W-bands)・パルスESRを用いた他に類を見ないESR分光測定を行い, 分子性導体など種々の機能性物質に対して電子状態やスピン構造に関する研究を行うと同時に, ESR測定を中心に多数の協力研究・共同研究を受け入れ, 最先端のESR測定研究の展開を全世界に発信している。今後は高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行うとともに, 物質科学における磁気共鳴研究のあらたな展開を行っていく。

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) 新規な分子伝導体の開発と物性
- b) ポーラス分子空間を利用した誘電体の開発
- c) 超高圧下の有機分子性結晶の電気抵抗

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。20 世紀半ばの有機結晶の半導体性の発見以来半世紀余の間に、一次元有機分子性金属、有機超伝導体、磁性有機超伝導体、単一分子性金属等が次々に開発され、分子や分子性結晶のイメージは大きく変革された。本年度もこれまで同様、磁性有機超伝導体の新しい物性の発見、単一分子性金属の研究の推進、ポーラス分子性結晶と有極性ゲスト分子による強誘電体の開発などに務めたが、特に本年は、有機分子性結晶の高压下での金属化の条件を突き止める事を目標に、超高圧下の有機単結晶の電気抵抗測定の試みを行った。

- 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。私達は過去十余年磁性アニオンを含む BETS 伝導体の研究を通して、初めての磁場誘起超伝導体 λ -BETS₂FeCl₄ や、初めての反強磁性有機超伝導体 κ -BETS₂FeBr₄ を報告してきた。本年度は共同研究者により λ -BETS₂FeCl₄ で、超伝導のオーダーパラメーターが空間依する FFLO 超伝導状態の発見が報告された。また同様に、反強磁性有機超伝導体 κ -BETS₂FeBr₄ では磁場誘起超伝導に伴う比熱の異常を初めて観測した。磁場が伝導面に垂直な時には比熱の磁気量子振動が観測された。また昨年見出した、有機超伝導体 (λ -BETS₂GaCl₄) と磁場誘起超伝導体 (λ -BETS₂FeCl₄) の合金、 λ -BETS₂Fe_{1-x}Ga_xCl₄ での磁場と温度に依存しない「抵抗一定現象」を報告した。本実験は海外の研究者によって追試が開始されており、今後磁性イオンを含む二次元超伝導体の新たな磁束の状態が明らかにされることを期待している。
- b) 昨年、初めての単一分子性金属結晶、Ni(tmdt)₂ と同型構造を持つ Au(tmdt)₂ が、分子性伝導体としては桁違いに高い磁気転移温度を持ち、110 K で常磁性金属から反強磁性金属に転移する事が見出された。従来の分子性伝導体と比べ異常に高い転移温度の起源には興味を持たれる。また、Ni(tmdt)₂ と Au(tmdt)₂ の合金系の結晶成長と物性測定を行った。ごく僅かな超伝導領域を含むと思われる合金の存在も示唆されたが、残念ながら超伝導部分の比率を制御することは殆ど不可能であると思われる。また、共同研究者と共に Au(tmdt)₂ について 10 万気圧までの構造解析を行った。
- c) ポーラスフェリ磁性体 Mn₃(HCOO)₆ と C₂H₅OH ゲスト分子を用いて初めてのポーラス強誘電体を見出した。低温ではフェリ磁性と強誘電秩序が共存しているとおもわれ、所謂マルチフェロイック結晶を開発する新しい方法を示している。更に、最近極めて大きな誘電率を持つポーラス分子性結晶を見いだした。
- d) 我々は分子が集合して金属となる条件を追求し、最近、極めて小さな HOMO-LUMO gap をもち通常の分子性伝導体と同様な大きさの分子間相互作用を持ちうる平面分子を設計・開発することにより、単一種の分子だけで構成された金属結晶を初めて実現した。しかし、一般には絶縁体の有機分子の結晶を金属化させる最も単純な方法は超高

圧による加圧であると考えられているものと思われる。しかし充満した HOMO band と空の LUMO band をバンド幅を加圧によって増大させ、金属化させるためには、恐らく一般的には分子間の原子間相互作用を分子内の原子間相互作用に匹敵できる程度にまで大きくせねばならず、従ってこのような状態の下では、分子の最大の特徴である「分子の独立性」が失われているものと予想している。分子性を保ったままで金属状態が実現している「単一分子性金属」と「超高压による金属化」には、大きな差があるのではないかと予想している。本年度私達は有機単結晶の電気抵抗を 30 万気圧まで測定する事によって、この点を明らかにすることに務めた。

B-1) 学術論文

A. KOBAYASHI, B. ZHOU and H. KOBAYASHI, “Development of Metallic Crystals Composed of Single-Component Molecules,” *J. Mater. Chem.* **15**, 3449–3451 (2005).

T. KONOIKE, S. UJI, T. TERASHIMA, M. NISHIMURA, S. YASUZUKA, K. ENOMOTO, H. FUJIWARA, E. FUJIWARA, B. ZHANG and H. KOBAYASHI, “Fermi Surface Reconstruction in the Magnetic-Field-Induced Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄,” *Phys. Rev. B* **72**, 184505 (5 pages) (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).

S. UJI, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, B. ZHANG, H. KOBAYASHI, E. S. CHOI, D. GRAF and J. S. BROOKS, “Magnetic-Field-Induced Superconductivity and Phase Diagrams of λ -(BETS)₂FeCl_{4-x}Br_x,” *Phys. Rev. B* **72**, 184505 (5 pages) (2005).

S. FUJIYAMA, M. TAKIGAWA, J. KIKUCHI, H. B. CUI, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Compensation of Effective Field in the Field-Induced Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄ Observed by ⁷⁷Se NMR,” *Phys. Rev. Lett.* **96**, 217001 (4 pages) (2006).

Y. J. JO, H. KANG, W. KANG, S. UJI, T. TERASHIMA, T. TANAKA, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, “Field- and Angular-Dependent Resistance of λ -(BETS)₂FeCl₄ under Pressure,” *Phys. Rev. B* **73**, 214532 (2006).

A. KOBAYASHI, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Molecular Design and Physical Properties of Single-Component Molecular Metals,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051002 (12 pages) (2006).

T. KUSAMOTO, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, H. CUI, T. OTSUKA, Y. OKANO, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “BDT-TTP-Based π Conductors Containing Divalent Magnetic and Non-Magnetic Inorganic Anions, [M^{II}Cl₄]²⁻ (M = Co, Mn, Zn),” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 527–536 (2006).

K. TAKAHASHI, H. B. CUI, Y. OKANO, H. KOBAYASHI, Y. EINAGA and O. SATO, “Electrical Conductivity Modulation Coupled to a High-Spin-Low-Spin Conversion in the Molecular System [Fe^{III}(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₃·CH₃CN·H₂O,” *Inorg. Chem.* **45**, 5739–5741 (2006).

B. ZHANG, Z. M. WANG, Y. ZHANG, K. TAKAHASHI, Y. OKANO, H. B. CUI, H. KOBAYASHI, K. INOUE, M. KURMOO, F. L. PRATT and D. B. ZHU, “Hybrid Organic-Inorganic Conductor with a Magnetic Chain Anion: κ -BETS₂[Fe^{III}(C₂O₄)C₁₂] [BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *Inorg. Chem.* **45**, 3275–3280 (2006).

B. ZHOU, M. SHIMAMURA, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, T. HIGASHI, E. NISHIBORI, M. SAKATA, H. B. CUI, K. TAKAHASHI and H. KOBAYASHI, “Magnetic Transitions of Single-Component Molecular Metal [Au(tmtd)₂] and Its Alloy Systems,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3872–3873 (2006).

S. UJI, T. TERASHIMA, M. NISHIMURA, Y. TAKAHIDE, K. ENOMOTO, T. KONOIKE, M. NISHIMURA, H. CUI, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA, M. TOKUMOTO, D. GRAF and J. S. BROOKS, “Vortex Dynamics and Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov State in a Magnetic-Field-Induced Organic Superconductor,” *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157001 (2006).

H. CUI, Z. WANG, K. TAKAHASHI, Y. OKANO, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “Ferroelectric Porous Molecular Crystal, $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, Exhibiting Ferrimagnetic Transition,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15074–15075 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. FUJIYAMA, M. TAKIGAWA, J. KIKUCHI, K. KODAMA, T. NAKAMURA, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. B. CUI and H. KOBAYASHI, “Nuclear Spin-Lattice Relaxation in $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{FeBr}_4$,” *Synth. Met.* **154**, 253–256 (2005).

Y. OSHIMA, E. JOBILONG, J. S. BROOKS, S. A. ZVYAGIN, J. KRZYSZEK, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, H. CUI and H. KOBAYASHI, “EMR Measurements of Field-Induced Superconductor $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$,” *Synth. Met.* **153**, 365–368 (2005).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, “Development and Characterization of Magnetic Molecular Conductors,” Yamada Conference LX on Research in High Magnetic Fields (RHMF2006), Sendai (Japan), August 2006.

小林速男, 「電子物性に注目した分子物質の設計と開発」理研シンポジウム, 「局所電子構造の理解に基づく物質科学の新展開」理化学研究所, 2006年11月.

K. TAKAHASHI, “The Coupling between Magnetic Transition and Conducting Properties in a Spin-Crossover Molecular Conductor,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Dublin (Ireland), July 2006.

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1997).

日本化学会賞 (2006).

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(B)(磁性分子導体)「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体の構築」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は過去半世紀を超える研究によって大きな発展を遂げて来た。特に長期にわたり分子性金属の開発を研究してきた立場から言えば、単一種の分子が自己集積するだけで金属結晶を実現出来る事を示し得たことは、「分子性」を深く考える上で大きな前進となったのではないかとと思われる。言うまでもなく、単一分子で出来た絶縁性分子性結晶も超高压で圧縮することにより金属化すると考えられている。本年度、私達は分子性結晶が高圧下で金属化する状況を明らかにする事を目標に、有機分子性結晶の超高压下の電気抵抗測定を試みた。今後一層の分析が必要であるが、多くの場合、超高压により分子性結晶が金属化する条件は分子が「分子性を失う条件」にほぼ一致するのではないかと考えられ、分子性を保ったまま金属化する事を実現させた単一分子性金属の場合とは大きな違いがあるものと予想している。

我が国は分子性伝導体の研究の長い歴史を持ち、分子物質の導電性は分子科学における重要な研究課題であった。最近の我が国の分子性伝導体の物性科学の成果は欧米諸国の成果を大きく超えているように思われる。逆にそのために、現在では世界的な規模で分野の活性を維持するためには、流行に左右されない我が国独自の真に優れた研究が継続的に生み出されていく事が必要となっている。このためには物性物理や物理有機化学との一層緊密な連携が不可欠である。

過去10年、分子機能の可能性への期待が大きな高まりを見せた。しかし、基礎的な量子科学・構造化学に立脚する分子科学から見れば、分子機能に関する多くの流行的な話題は、絵と現実の狭間が明確になっていないものが極めて多い様にも感ぜられる。このような状況は短期的な「成果」を追求することに急で長期的な展望が失われているように見える事と同根である様に思われる。今後、分子の特性を十分極める事により、分子ナノサイエンスを含む新しい分子機能の物理科学が展開されていくことが期待される。