

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圧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(tmdt)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 κ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$," *Synth. Met.* **154**, 253–256 (2005).

Y. OSHIMA, E. JOBILONG, J. S. BROOKS, S. A. ZVYAGIN, J. KRZYSTEK, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, H. CUI and H. KOBAYASHI, "EMR Measurements of Field-Induced Superconductor λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ 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。