

自己評価報告書

平成 23 年 3 月 31 日現在

機関番号：32665

研究種目：新学術領域

研究期間：2008～2012

課題番号：20110003

研究課題名（和文） 分子軌道設計による新規電子相の開拓

研究課題名（英文） Development of New Materials by Molecular Orbital Engineering

研究代表者

小林 昭子 (KOBAYASHI AKIKO)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：50011705

研究分野：分子物性化学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：分子性固体、有機導体、誘電体物性

1. 研究計画の概要

本研究では、内部自由度を持つ物質特有の物性の制御の可能性を利用し、以下に示す3つのグループが連携し分子軌道設計による新規電子相の開拓を目指している。1)物質開発グループは①HOMO /LUMO 2軌道分子系において、スピン-電荷-格子自由度の協奏によって起こる新電子相を探索する。②中心金属選択や配位子修飾による分子軌道設計に基づき、多軌道起源の新電子相を探索する。③強い水素結合の形成を担う水素原子と π 共役電子系の自由度が互いに強く関連した分子性固体を創製し、強誘電性等の協同現象や、新たな電子相や物性、機能の発現を目指す。2)理論計算グループは経験的パラメータを用いない第一原理計算手法を駆使して、単一分子性金属や有機強誘電体などの分子性物質の電子状態を明らかにし、各種物性値を求めていく。3)電子密度精密解析グループは高輝度放射光と遺伝的アルゴリズムを用い新物質の構造決定を行う。また、精密解析を行い、分子上の電子密度の直接観測を試みる。

2. 研究の進捗状況

1)物質開発グループ①金属錯体Pd(dmit)₂のアニオンラジカル塩は、2量体が準三角格子を形成して、電子相関とフラストレーション、軌道自由度が生み出す多様な物性が観測されるモット系である。その中でもフラストレーションの効果が強いモット絶縁体EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂が、「絶対零度まで凍らないスピンの液体」量子スピン液体であることを発見した。②中心金属を銅とする単一分子性伝導体Cu(tmdt)₂は平面構造で中心の銅のd σ 軌道がかなり局在しているため、磁化率は

一次元ハイゼンベルグ鎖の振る舞いをする。一方Cu(dmdt)₂は室温付近で金属的で四面体構造をなし、d軌道と配位子の π 軌道の混じり合いが銅の平面錯体より大なMulti-frontier π -d系であり100Kという高い温度で反強磁性転移をすることを見いだした。③酸-塩基超分子や電荷移動錯体に加えて一成分のみで強誘電性を示す材料を探した所、有機系で最高の自発分極性をもつ室温強誘電体クロコン酸を発見した。同様なプロトン互変異性と極性の結晶構造を持つ分子で強誘電性を次々に実証した。2)理論計算グループは研究のツールの第一原理計算プログラムについて最局在ワニエ軌道とスピン軌道相互作用(SOI)の計算機能の整備を進めた。適用計算として、単一分子性導体についてSOIを考慮した電子状態計算、有機強誘電体TTF-QBrCl₃について自発分極計算を行なった。またTMTTF塩における電荷秩序による次元制御と磁気基底状態の競合について、第一原理計算とハバード模型を用いて解析した。3)電子密度精密解析グループは湾曲IP単結晶回折系と高輝度放射光を用いて、液体Heガス吹き付け装置を立ち上げ10⁶のダイナミックレンジを有するd>0.2Åの超高分解能データの測定可能なことを示した。新物質の粉末での構造決定や、単結晶電子密度解析による電荷秩序の直接観測、即ち精密な電子密度観察ができる状況となってきた。本研究では、以上3グループが互いに連携し分子軌道の設計、第一原理計算、物質開発、精密電子密度解析等を行ない、広く分子物質の新規電子相の開発研究を進めている。

3. 現在までの達成度

①当初の計画を越えた成果が得られている：プロトンの自由度を併せ持つ単一成分系分子の巨大な自発分極をもつ室温強誘電性の発見やモット絶縁体である金属錯体が「絶対零度まで凍らないスピンの液体」量子スピン液体であることの発見等当初の計画を遥かに越えた成果が得られている。これらの物質開拓を第一原理計算による電子状態や物性予測の計算と放射光と遺伝子アルゴリズムによる大容量の観測データ処理による精密電子密度解析が支え本研究は順調に研究が進展している。

4. 今後の研究の推進方策

分子性固体における量子スピン液体や超伝導、クロコン酸結晶の強誘電体といった新現象新物質発見に顕著な成果を挙げており今後更に一層の研究の進展が期待される。研究の推進方針は特に変わらない。中間評価で公募研究を活用し、更にチャレンジングな取り組みを行なう事が指摘されている。特に物質開発グループの新物質開発が期待される。電子密度精密解析グループは SPring-8 において冷凍機立ち上げを行ない、15K 以下の低温での放射光 X 線回折実験を計画している。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 58 件)

- ① Above-room-temperature Ferroelectricity in a Single-component Molecular Crystal, S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Ito, R. Shimano, R. Kumai, Y. Tokura, Nature, 463, 789-792 (2010). 査読有
- ② Instability of a Quantum Spin Liquid in an Organic Triangular-Lattice Antiferromagnet, T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, and R. Kato, Nature Physics, 6, 673-676 (2010). 査読有
- ③ Highly Mobile Gapless Excitations in a Two-Dimensional Candidate Quantum Spin Liquid, M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu, M. Nagata, H. M. Yamamoto, R. Kato, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Science, 328 (5983), 1246-1248 (2010). 査読有
- ④ Single-Component Molecular Conductor [Cu(tmddt)₂] Containing an Antiferromagnetic Heisenberg Chain, B. Zhou, H. Yajima, A. Kobayashi, Y. Okano, H. Tanaka, T. Kumashiro, E. Nishibori, H. Sawa and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **49**, 6740-6747 (2010). 査読有
- ⑤ First-principles Electronic-structure Study for Organic Ferroelectric Tetrathiafulvalene-p-bromanil (TTF-BA), S. Ishibashi, K.

Terakura and S. Horiuchi, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 043703-1-4 (2010) 査読有

6. [学会発表] (計 191 件)

- ① "Spin Frustration and Charge Ordering in TMTTF Salt", K. Yoshimi, S. Ishibashi, H. Seo and S.E. Brown, American Physical Society March Meeting 2011, 2011年3月21日, Dallas (USA)
- ② "Ultra-high Resolution Charge Density Study from Powder Diffraction Data" E. Nishibori, Gordon Research Conference 2010 on Electron Distributions and Chemical Bonding, July 11-16, 2010, Mount Holyoke College, Massachusetts (USA)
- ③ "Frustration, Valence Bond Formation, and HOMO-LUMO Interplay in a Dimer Mott System, Pd(dmit)₂ Salts", R. Kato, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), Kyoto, Japan, July 8, 2010.
- ④ "Single-component Molecular Conductors -New Multi-frontier π -d System", A. Kobayashi, B. Zhou and H. Kobayashi, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), Kyoto, Japan, July 6, 2010.
- ⑤ 堀内佐智雄、有機強誘電体の新展開、日本化学会第89春季年会 (ATP依頼講演)、2009年3月28日、日本大学 (船橋市)

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称：有機強誘電体材料

発明者：堀内佐智雄、熊井玲児、十倉好紀

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特許第 4482662 号 (特願 2004-341035)

出願年月日：2010 年 4 月 2 日 (2004 年 11 月 25 日)

国内外の別：国内

〔その他〕

プレス発表：堀内佐智雄、「低分子の有機化合物クロコン酸が室温で強誘電性を示すことを発見 —強誘電体デバイスに向けた有機材料開発を促す成果—」、2010 年 2 月 11 日、新聞掲載二誌：日刊工業新聞、化学工業日報