

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2008～2013

課題番号：20110007

研究課題名(和文)新しい電子機能を目指した分子間相互作用の制御

研究課題名(英文)Control of intermolecular interaction for novel electronic functionalities

研究代表者

森 初果(Mori, Hatsumi)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00334342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 138,900,000円、(間接経費) 41,670,000円

研究成果の概要(和文)：新しい電子機能の出現を目指して分子間相互作用の制御した結果、(1)分子の化学修飾で電子相関を制御し、電荷秩序と競合する新超伝導体を開発し、(2)その分子性超伝導体の有効模型の構築およびその解析により超伝導の対称性を提案した。また、(3)機能性有機配位子と常磁性金属イオンを連結して新磁性伝導体、スピルクロスオーバー伝導体を開発し、(4)プロトンと電子が相関した新分子性機能物質として、純有機単ユニット伝導体および量子スピン液体となる分子性結晶の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：As the results in the aim for novel electronic functionalities by controlling intermolecular interaction, (1) novel molecular superconductors competitive with charge-ordered states were developed, (2) the theoretical analysis of the obtained superconductor proposed the symmetry of superconductivity. (3) Novel magnetic conductors and spin crossover complexes were developed by coordination of functional redox molecules to paramagnetic metals. (4) Novel purely organic single-component conductors and quantum spin liquid crystals were developed by coupling hydrogen-bonded protons and itinerant electrons.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：分子性固体 機能性物質 分子間相互作用 外場応答 分子自由度 水素結合 キラリティー 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

元来絶縁体であった有機物が、「電荷移動」という概念を用いることにより、良伝導性半導体となることが示されて以来、安定な分子性金属、ひいては分子性超伝導体と発展してきた。そして、このような分子性導体がシンプルなバンド描像で表されること、その中でも電子間クーロン相互作用が重要な物質は、強相関電子系として理解できることが示され、無機物に匹敵する物性が出現する系であることが実証された。

さらに、無機固体では格子点に原子が位置するのに対して、分子性固体では内部自由度を持つ分子が置かれているため、分子の自由度を利用した、分子性固体ならではの物性の出現が期待できる。

本研究課題では、分子性固体において、分子間相互作用を制御することにより、分子自由度を利用した新しい電子機能の開発を目指した。

2. 研究の目的

新しい電子機能を目指した分子間相互作用の制御として以下を目的とした。

- (1) 分子の化学修飾で電子相関を制御した外場応答型分子性物質の開拓
- (2) 分子性熱電材料および超伝導体の有効模型構築およびその解析と超伝導の対称性の提案
- (3) 機能性有機配位子と常磁性金属イオンが連結した多重機能性分子性物質の開拓
- (4) プロトンと電子が相関した新分子性機能物質の開発

3. 研究の方法

新しい電子機能を目指して、分子間相互作用に注目した物質開発と物性理論の研究を相互に連携しながら推進した。

4. 研究成果

- (1) 分子の化学修飾で電子相関を制御した外場応答型分子性物質の開拓(論文、 、)

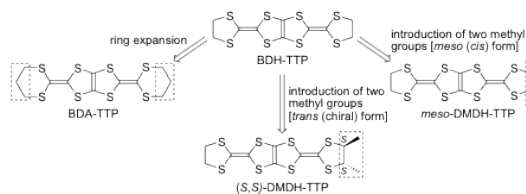


図1 BDH-TTP の化学修飾

強相関電子系分子性導体は、分子間の距離、二量化的程度を分子の化学修飾で変化させることにより、強相関パラメータ(U ; サイト内クーロン相互作用, V ; サイト間クーロン相互作用, W ; バンド幅)を変化させ、超伝導、ディラック電子など興味深い電子状態を得

ることが可能である。

本課題では、図1に示すように金属性電荷移動錯体を与えるBDH-TTP、*meso*-DMDH-TTPを化学修飾することにより、電子相関を変化させ、光学活性な α -[(*S,S*)-DMDH-TTP]₂AuI₂を合成したところ、圧力下でゼロギャップに見られるような温度依存性の無い抵抗率を得た。さらに、 β -(BDA-TTP)₂I₃は常圧ではモット絶縁体であるが、一軸性圧縮を印加したところ、異方的な超伝導転移が見られた。バンド計算と合わせると、電荷秩序揺らぎを抑えた超伝導であることが示唆された。

この他にも、電荷秩序相と超伝導相が競合する系として β -(DODHT)₂Xや β -(DMBEDT-TTF)₂Xの物質開発及び物性研究が行われた。

- (2) 分子性熱電材料および超伝導体の有効模型構築およびその解析と超伝導の対称性の提案(論文、)

熱電能の大きい τ -(EDO-*S,S*-DMEDT-TTF)₂(AuBr)_{1+y}では、上部、下部「プリン型バンド」のギャップの狭さと「1/2 充填バンド」に近いバンド構造で状態密度が大きいことが解析された。

また本課題分担者が開発している β -(BDA-TTP)₂X (X=SbF₆, I₃等)の超伝導対称性と電子相関強度のアニオン依存性を調べたところ、図2に示すようにX=SbF₆はスピンゆらぎが強くd波の超伝導、I₃はさらにハーフフィルド的性格が強く、強相関となっているため、常圧下において絶縁体になっていることが示された。

- (3) 機能性有機配位子と常磁性金属イオンが連結した多重機能性分子性物質および磁性アニオンを有する分子性伝導体の開拓(論文、 、 、 、)

TTFを中心とする有機ドナーと常磁性アニオンからなる磁性-伝導系において、より強い磁氣的相互作用を分子間に発現させるため、有機ドナーに常磁性金属イオンが直接配位できるサイトを導入し、伝導を担うサイトと磁性サイト間の相互作用を構造的に制御した系の開発を行った。図3に示すように、Cu^{II}と磁性を持ち、TTF部位が部分酸化状態にある錯体([Cu^{II}(ET-sae-TTF)₂]PF₆)、TTF部位は中性である[Cu^{II}(bsae-TTF)₂]、また、macrocyclic-TTF配位子からなるCo(II)錯体はスピנקロスオーバーを示すことを見出し

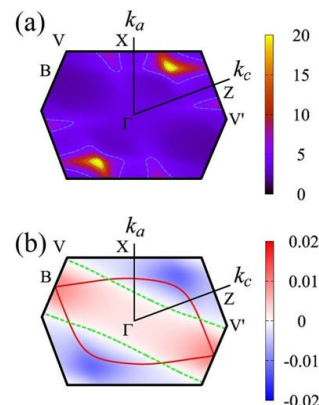


図2 β -(BDA-TTP)₂SbF₆の模型における(a)スピン感受率、(b)超伝導ギャップの計算結果

た。

さらに、図 4 に示すように、スピנקロスオーバーと伝導性の変化がカップルした新しいスピנקロスオーバー伝導体、およびアニオンがラジカルである磁性伝導体の開発にも成功した。

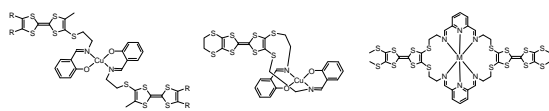


図 3 シッフ塩基配位子を配位部位とする TTF-配位子からなる TTF-金属錯体

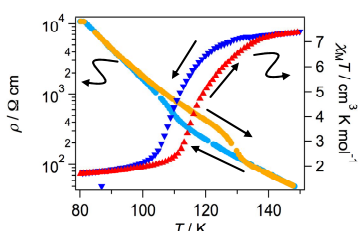


図 4 [Fe(qsal)₂]₂[Co(Pc)(CN)₂]₃ · H₂O の伝導性、磁性の温度依存性

(4) プロトンと電子が相関した新分子性機能物質の開発(論文、)

本課題では、電子と水素結合プロトンがカップルした新しい分子性固体として、スピ液体候補物質κ-H₃(Cat-EDT-TTF)₂ と単ユニット純有機導体κ-H₃(Cat-EDT-ST)₂ の開発に成功した。

両者とも図 5 に示すような単ユニットの開設構造を持ち、2次元伝導層は水素結合(O..H..O)で連結されている。アニオン絶縁層はないので、特に Se 原子を含む単ユニット H₃(Cat-EDT-ST)₂ からなる純有機単成分伝導

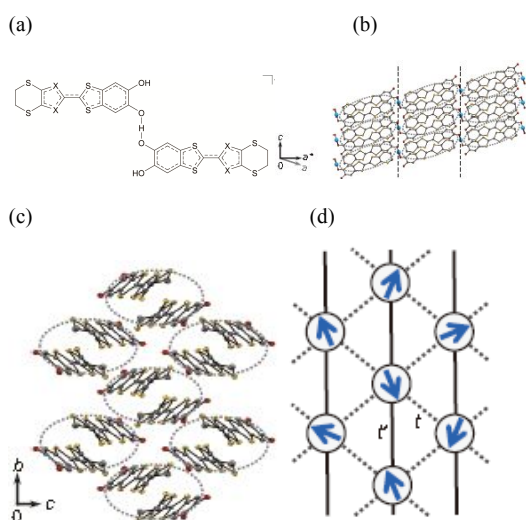


図 5 -H₃(Cat-EDT-TXF)₂ (X = S, Se) の (a) 単成分ユニット構造 H₃(Cat-EDT-TXF)₂、(b) 2次元伝導層がプロトンでリンクされて形成する擬2次元構造(水色:プロトン、赤色:酸素原子、黄色:硫黄原子、点線で囲まれたのは2量体)、(c) 2次元層内における分子配列、(d) 2量体 S = 1/2 が構築する異方的三角格子。

体は、世界最高の 19 Scm⁻¹ の伝導度を有し、1GPa の圧力下で金属状態となる。2次元層内でドナー分子が二量化し S = 1/2 を有するκ H₃(Cat-EDT-TTF)₂ では、50 mK まで磁気秩序化せず、量子スピン液体状態であることが静磁化率および磁気トルク測定から明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 122 件)

T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, and H. Mori, “Hydrogen bond-promoted metallic state in a purely organic single-component conductor under pressure”, *Nature Commun.* [査読有] 4 (2013) 1344(1-6). DOI:10.1088/1742-6596/344/1/012026.

R. Okazaki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Shikama, K. Takahashi, H. Mori, H. Nakaya, T. Sasaki, Y. Yasui, and I. Terasaki, “Optical Conductivity Measurement of a Dimer-Mott to Charge-Order Phase Transition in a Two-Dimensional Quarter-Filled Organic Salt Compound” *Phys. Rev. Lett.*, [査読有] 4, 217801(1-5) (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.217801.

K. Sasamori, K. Takahashi, T. Kodama, W. Fujita, K. Kikuchi, and J. Yamada, “Structural Variations in β-(BDA-TTP)₂FeCl₄ at Low Temperature and under Pressure: Charge-Ordered State with a Two-Fold Crystal Structure”, *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] 82 (2013) 054705-1-6. DOI: 10.7566/JPSJ.82.054705.

H. Aizawa, K. Kuroki, S. Yasuzuka, J. Yamada, “Model construction and superconductivity analysis of organic conductors” β-(BDA-TTP)₂MF₆ (M = P, As, Sb and Ta) based on first-principles band calculation”, *New J. Phys.* [査読有] 14 (2012) 113045-1-16. DOI: 10.1088/1367-2630/14/11/113045.

N. Kanbayashi, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, “A new ferrocene-containing charge-transfer salt, (TTF)₂[Fe(C₅H₄-CH(CH₃)NHCOCH₂SO₃)₂]⁺”, *Inorg. Chem. Commun.* [査読有] 21 (2012) 122-124. DOI: 10.1016/j.inoche.2012.04.028.

S. Lee, A. Ueda, H. Kamo, K. Takahashi, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Nakao, R. Kumai, K. Kobayashi, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, “Charge-order driven proton arrangement in a hydrogen-bonded charge-transfer complex based on a pyridyl-substituted TTF derivative”, *Chem. Commun.* [査読有] 48 (2012) 8673–8675. DOI: 10.1039/c2cc34296k.

H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, K. Takahashi, and H. Mori, “Synthesis and Properties of

Catechol-fused Tetrathiafulvalene Derivatives and their Hydrogen-bonded Conductive Charge-transfer Salts”, *Tetrahedron Lett.* [査読有] **53** (2012). DOI:4385-4388. 10.1016/j.tetlet.2012.06.020.

K. Takahashi, T. Sato, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, and O. Sato, “Cooperative spin transition and thermally quenched high-spin state in new polymorph of $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{I}_3$ ”, *Hyperfine Interact.* [査読有] **206** (2012) 1-5. DOI: 10.1007/s10751-011-0497-z.

H. Nishikawa, R. Kitabatake, K. Mitsumoto, T. Shiga and H. Oshio, “One-pot synthesis of Cu(II) complex with partially oxidized TTF moieties”, *Crystals* [査読有] **2** (2012) 935-945. DOI: 10.3390/cryst2030935.

T. Shikama, T. Shimokawa, S. Lee, T. Isono, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, M. Kimata, H. Tajima, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Nishio, K. Kajita, and H. Mori, “Ground State and Pressure-induced Superconductivity of Checkerboard-type Charge-ordered Molecular Conductor *beta*-(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{X}$ (X = PF_6 and AsF_6)”, *Crystals* [査読有] **2** (2012) . DOI: 1502-1513. 10.3390/cryst2041502.

K. Mitsumoto, H. Nishikawa, G. N. Newton, and H. Oshio, “Encapsulation controlled single molecular magnetism in tetrathiafulvalene-capped cyanide-bridged cubes”, *Dalton Trans.* [査読有] **41** (2012) 13601-13608. DOI: 10.1039/C2DT90174A.

K. Kikuchi, T. Isono, M. Kojima, H. Yoshimoto, T. Kodama, W. Fujita, K. Yokogawa, H. Yoshino, K. Murata, T. Kaihatsu, H. Akutsu, and J. Yamada, “Uniaxial Strain Orientation Dependence of Superconducting Transition Temperature (T_c) and Critical Superconducting Pressure (P_c) in β -(BDA-TTP) $_2\text{I}_3$ ”, *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **133** (2011). DOI: 19590-19593. 5281-5284. 0.1021/ja207353x.

H. Akutsu, A. Kawamura, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, “Anion polarity-induced dual oxidation states in a dual-layered purely organic paramagnetic charge-transfer salt, $(\text{TTF})_3(\text{PO}-\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3)_2$, where PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical”, *CrstEngComm.* [査読有] **13** (2011) 5281-5284. DOI: 10.1039/C1CE05578J.

K. Kuroki, “Theoretical aspects of charge correlations in θ -(BEDT-TTF) $_2\text{X}$ ”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* [査読有] **10** (2009) 024312-1-11.

DOI: 10.1088/1468-6996/10/2/024312.

[学会発表](計 330 件)

高橋一志、“分子間相互作用に着目した双安定物質の開発と物性評価”、九州大学先端物質化学研究所「先導研セミナー」, 2013/2/6, 九州大学

H. Mori, “Development of Functional Molecular Materials based on Molecular Degree of Freedom -Superconductivity, Nonlinear Conduction, and Magnetoresistance of CT Complexes, and Proton-electron Coupled Single-Component Molecular Conductors-”, Rennes Univ. seminar, 2012/11/22, Rennes (France).

H. Mori, “The Functional Molecular Materials Responded by External Stimuli: Superconductivity, Giant nonlinear Conduction, and Large Magnetoresistance”, Moltech seminar, 2012/11/21, Anger (France).

J. Yamada, “Control of Superconducting Transition Temperature in the Pressure-Induced Organic Superconductor β -(BDA-TTP) $_2\text{I}_3$ ”, 17th Malaysian Chemical Congress, 2012/10/15-17, Kuala Lumpur (Malaysia).

H. MORI, “Electron-Proton Coupled Single-Component Organic Conductors”, the International School and Symposium on Molecular Materials & Devices, 2012/9/24-28, Durham (UK).

森 初果、“分子の自由度を利用した機能性分子性物質の開拓”、第6回分子科学討論会、2012/9/18-21、東京大学

森 初果、“外場応答型電荷秩序物質の開発”、大阪大学、日本物理学会第67回年次大会、2012/3/24-27、関西学院大学

高橋一志、“外場応答型分子性伝導体の開発”、熊本大学プロジェクトゼミナール、2012/3/16、熊本大学

K. Takahashi, “Development of Multifunctional Molecular Solids Coupled to a Spin Crossover Conversion”, MDF International Workshop: Open-shell Organic Molecules-Synthesis and Electronic Structure Freedom-, 2011/10/7-8, Osaka

J. Yamada, “Control of Electron Correlation by Difference of Stereochemistry in Donor Molecules”, 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, 2011/9/25-30, Gniezno (Poland).

J. Yamada, “Construction of Strongly Correlated Organic Electron Systems: from Synthetic and Structural Viewpoints”, 14th Asian Chemical Congress, 2011/9/5-8, Bangkok (Thailand).

森 初果、“外場応答する機能性有機結晶の開拓—超伝導から歌う有機物質まで—、日本化学会春季年会有機結晶部会、2011/3/26-29、神奈川大学。

H. Mori, “Responses by External Stimuli and

their Structures for Charge-ordered Molecular Crystals”, IMSS 2010 (Institute of Materials Science Symposium), 2010/12/8, Tsukuba (Japan).

H. Nishikawa, “Donor-acceptor systems based on TTF and C60 for photovoltaic materials”, International Symposium on Advanced Soft Materials (ISASM 2010), 2010/11/25-26, Kumamoto (Japan)

黒木和彦, “有機超伝導の理論”, 日本物理学会シンポジウム, 2010/9/23-26, 大阪府立大学.

K. Takahashi, “Development of Bistable Molecular Materials Based on a Spin Crossover Phenomenon”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2010/7/4-9, Kyoto.

J. Yamada, “Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Stereoisomers of DMDH-TTP”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010/7/4-9, Kyoto (Japan)

西川浩之, “圧力誘起分子性超伝導体の絶縁相に関する構造学的研究”, フロンティア応用原子科学研究センター第1回材料研究会, 2010/3/16, フロンティア応用原子科学研究センター

西川浩之, “TTFを配位子に有する金属錯体の自制と伝導性”, 分子研研究会「分子集合系におけるポテンシャル空間の制御」, 2010/2/19-20, 分子科学研究所

西川浩之, “分子性導体の光電変換デバイスへの応用”, 茨城大学理学部連携シンポジウム, 2010/1/26, 茨城大学

① 高橋一志, “スピנקロスオーバー現象による分子導体の外場制御”, 第34回化合物新磁性材料研究会, 2009/12/16, 早稲田大学

② 西川浩之, “ジヒドロTTFジチオラート金属錯体の導電性と中心金属の電荷”, 愛媛大学COE研究会, 2009/2/14, 愛媛大学

③ 高橋一志, “有機単結晶の作製方法と電気伝導度計測”, 大阪大学有機エレクトロニクス研究会 Winter School, 2008/12/18-20, 神戸

〔図書〕(計2件)

H. Mori, “Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices”, CRC Press, Taylor and Francis Group, pp263-287 (2008).

森 初果, “超伝導ハンドブック“, 2.1.3 分子性結晶—電荷秩序系, p39-44, 朝倉書店, 2009年.

〔産業財産権〕

- 出願状況(計0件)
- 取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://hmori.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

森 初果 (MORI HATSUMI)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号: 00334342

(2)研究分担者

山田 順一 (YAMADA JYUN-ICHI)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号: 90191311

西川 浩之 (NISHIKAWA HIROYUKI)

茨城大学・理学部化学コース・教授

研究者番号: 40264585

黒木 和彦 (KUROKI KAZUHIKO)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 10242091

高橋 一志 (TAKAHASHI KAZUYUKI)

神戸大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 60342953

(3)連携研究者

上田 顕 (UEDA AKIRA)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 20025852

磯野 貴之 (ISONO TAKAYUKI)

東京大学・物性研究所・研究員

研究者番号: 25620052

坏 広樹 (AKUTSU HIROKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号: 80316033

相澤 啓仁 (AIZAWA HIROHITO)

神奈川大学・工学部物理学教室・特別助手

研究者番号: 90586231