

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03792

研究課題名(和文)有機キラル伝導体を用いた強相関電子系の物性開拓

研究課題名(英文) Exploration of physical properties accompanied by strongly correlated electron systems based on organic chiral conductors

研究代表者

西川 浩之(Nishikawa, Hiroyuki)

茨城大学・理学部・教授

研究者番号：40264585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：分子性導体において空間反転対称性の欠如に伴う新しい強相関電子物性を開拓するため、縮小電子系ドナーやTTP系ドナーにキラリティーを導入したキラルドナー、およびそれらの電荷移動塩を合成し、構造と物性を明らかにした。キラルな縮小電子系ドナー(S,S)-DM-MeDH-TTPのラジカル塩の磁性および超高圧下の電気物性を明らかにし、常圧における絶縁相の電子状態を解明した。(S,S)-DMDHDA-TTPをはじめとする種々のキラルTTP系ドナーを新たに合成し、電荷移動塩の電気物性および構造とバンド構造を明らかにした。キラリティーの効果を解明するため、対応するラセミドナーを合成し、構造と物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to explore new solid state properties of molecular based strongly correlated electron systems with a lack of spatial inversion symmetry, organic chiral electron donors composed of reduced  $\pi$ -electron system donors and TTP-donors, and their charge transfer salts were newly synthesized. Magnetic and transport properties of the radical salts of the chiral  $\pi$ -reduced donor (S,S)-DM-MeDH-TTP have been investigated, and the electronic state of the insulating state at ambient pressure was revealed to be a charge order state. We also succeeded in the syntheses of new chiral TTP donors including (S,S)-DMDHDA-TTP, and revealed the physical properties, crystal structures and band structures. Furthermore, syntheses, structure analyses, and measurements of physical properties of the corresponding racemic donors have been carried out to investigate the effect of chirality.

研究分野：化学

キーワード：分子性導体 超伝導 強相関電子系 キラリティー 電気伝導性 磁性 結晶構造 電子状態

### 1. 研究開始当初の背景

空間反転対称中心を持たない結晶構造(キラリ結晶)を持つ物質の電子物性としては、従来、誘電性や圧電性といった絶縁体が示す物性が知られてきた。近年、超伝導に関する研究において、無機物質である  $CePt_3Si$  [*Phys. Rev. Lett.*, **92**, 027003 (2004)] に代表される重い電子系から、キラリ結晶の超伝導(キラリ超伝導)が見出され注目を集めている。一方、これまでに報告されている有機キラリ超伝導体は  $[(S,S)\text{-DMBEDT-TTF}]_2ClO_4$  [ $T_c = 3$  K at 5 kbar, *Adv. Mater.*, **4**, 33 (1992)] だけであり、しかもこの物質の超伝導に関しては、電気抵抗測定データのみの報告されており、磁気抵抗測定などによる超伝導の確認と特徴づけ、および再現性は報告されていない。したがって、有機キラリ超伝導の研究は手付かずの状態と言っても過言ではない。

### 2. 研究の目的

空間反転対称性を持たない物質は、絶縁体の場合、強誘電性や圧電性を示す一方、超伝導体の場合、スピン-重項と三重項が混在した状態となるため、従来の超伝導体とは異なる新しい物性の発現が期待される。本研究では、有機分子性導体の構成分子に不斉中心(キラリティー)を導入することにより、空間反転対称を持たない伝導体の開発、特に超伝導体の開発に焦点を置き、空間反転対称性の欠如に伴う新しい強相関電子物性の開拓を目的とする。本研究は研究代表者と分担者(山田順一、兵庫県立大学)で遂行する。

(1) 研究代表者は以下の項目を担当する。

(1-1) キラリ伝導体  $(S,S)\text{-DM-MeDH-TTP}$  塩の圧力下の電気物性を調べ、超伝導発現の可能性を探求する。また、新しいラジカル塩の作製を行う。

(1-2) キラリ伝導体に相当する空間反転対称性が維持された伝導体(ラセミ伝導体)を作製するため、ラセミ体( $(S,S)$ 体と $(R,R)$ 体の1:1混合物)である  $(\pm)\text{-DM-MeDH-TTP}$  を合成し、反転対称性の有無による物性発現の違いを明らかにする。

(1-3) 常圧における絶縁相の電子状態を解明するため、磁化率の温度依存性の測定を行った。また、クランプセルで到達できる圧力を超えた超高压下における超伝導発現の可能性を検討するため、キュービクアンビルセルを用いた測定を行う。

(1-4) 極低温における精密結晶構造解析を行い、構造データから常圧絶縁相の電子状態を解明する。これらの結果に基づき、物性と構造の相関を反転対称性の有無の観点から検討する。

(2) 研究分担者のグループは新しいキラリドナーおよびラセミドナーの合成を行い、その電荷移動塩の作製と物性、構造の解明を行う。

(2-1) 既に構造と物性を明らかにしているキラリ伝導体  $(S,S)\text{-DMDT-ME}$  の対応するラセ

ミドナーである  $(\pm)\text{-DMDT-MET}$  の CT 塩の合成と構造、物性の解明を行う。

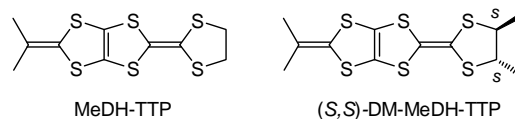
(2-2) 新規キラリ、ラセミドナーである  $(S,S)$ -と  $(\pm)\text{-DMDHDA-TTP}$  の合成と CT 塩の作製および構造、物性の解明を行う。

(2-3) 新規キラリ、ラセミドナーである  $(S,S)$ -と  $(\pm)\text{-MTDM-TTP}$  の合成と CT 塩の作製および構造、物性の解明を行う。

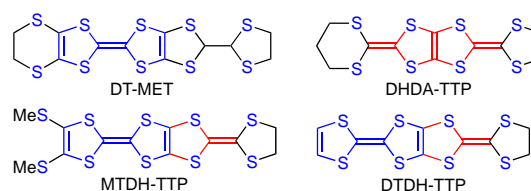
(2-4)  $(S,S)$ -と  $(\pm)\text{-DMDHDT-TT}$  の CT 塩の合成と CT 塩の作製および構造、物性の解明を行う。

### 3. 研究の方法

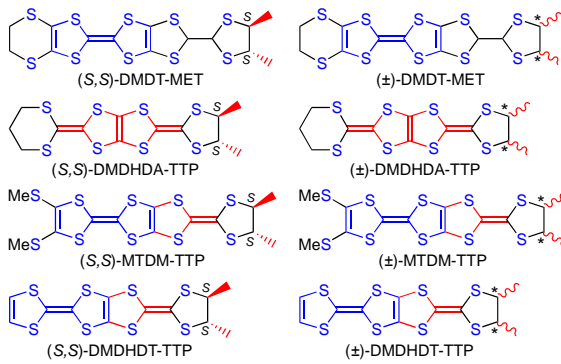
代表者と分担者は、有機超伝導体を始めとする強相関電子系を開発するために、安定な金属状態を発現するドナー分子に電子相関( $U/W$ ,  $U$ :クーロン反発,  $W$ :バンド幅)を強める化学修飾を施すという合成的概念を打ち出している。この概念に基づいて、代表者のグループは安定な金属を多く与える TTP(テトラチアペンタレン)系ドナーの電子系を縮小した MeDH-TTP を開発し、高压物性ならびに絶縁相の電子状態に関する研究を行ってきたが、6 GPa までの圧力下で超伝導は発現していない。縮小系ドナー MeDH-TTP に2つのメチル基をトランスで導入し、立体的効果を加えることによって超伝導発現の可能性を検討する。 $(S,S)\text{-MeDH-TTP}$  の 1.7 GPa までの電気抵抗の温度依存性は、ピストンクランプシリンダー型の圧力セルで測定を行った。また、それ以上の高压下での測定はキュービクアンビルセルを用いて行った。常圧における絶縁相の電子状態を解明するため、磁化率測定および低温での精密構造解析を行った。精密構造解析のための回折実験は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-8B ビームラインで行った。



一方、分担者のグループは上記概念に基づき開発し、金属的電荷移動(CT)塩を形成することを明らかにしている DT-MET、DHDA-TTP、MTDH-TTP、DTDH-TTP に2つのメチル基をトランスで導入した



キラリ体( $(S,S)$ 体)とラセミ体( $(\pm)$ 体)のドナー分子を合成し、これらの CT 塩の作製・伝導度測定・構造解析を行った。



#### 4. 研究成果

(1) 代表者のグループの研究成果を以下に述べる。

(1-1)キラル伝導体(*S,S*)-DM-MeDH-TTP 塩の構造と物性

(*S,S*)-DM-MeDH-TTP の  $XF_6$  ( $X = P, As, Sb, Ta$ )塩の構造解析を行い、すべての塩が同型構造で空間群が反転対称中心を持たない  $P1$  であることを明らかにした。ドナー配列は $\beta$ 型で積層カラムを形成し、カラム内に2量化が見られた。カラム間に硫黄原子間の接触が見られた(図1)。これらの塩は常圧ではすべて活性化エネルギーが40~60 meVの半導体であった。PF<sub>6</sub>塩、AsF<sub>6</sub>塩、SbF<sub>6</sub>塩の静水圧下における電気抵抗測定を行ったところ、PF<sub>6</sub>塩、AsF<sub>6</sub>塩は、圧力の印加に伴い活性化エネルギーの減少が見られたが、約17 kbarの静水圧下まで半導体的であり、伝導挙動の圧力依存性は非常に小さかった。一方、SbF<sub>6</sub>塩は13 kbar以上の圧力下で金属的な伝導挙動を示した。結晶構造解析の結果に基づき、分子間の重なり積分およびバンド構造を計算した(図2)。重なり積分から見積もられる分子間相互作用は、カラム内に2量化が見られた。また、カラム間の相互作用は小さく、擬一次元的な系であることが明らかとなった。重なり積分を反映し、バンド構造は擬一次元的であった。

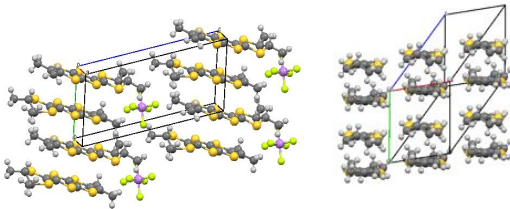


図1.  $\beta$ -[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の結晶構造

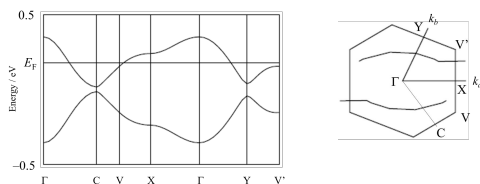


図2.  $\beta$ -[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>のバンド構造(左)、フェルミ面(右)

(1-2)ラセミドナー( $\pm$ )-DM-MeDH-TTP の合成、構造、物性

キラリティー(反転対称性)の有無による物性発現の違いを明らかにするため、(*S,S*)-DM-MeDH-TTP の対応するラセミ体( $\pm$ )-DM-MeDH-TTP の合成を行い、PF<sub>6</sub>塩、AsF<sub>6</sub>塩の作製に成功した。ラセミ伝導体の伝導挙動はキラル体同様、半導体であり、室温の電気伝導度および活性化エネルギーに大きな違いは見られなかった。結晶構造はキラル伝導体のラジカル塩と同様の構造であるが、積層カラム内で対称心で結ばれた(*S,S*)-体と(*R,R*)-体が交互に積層していた。結晶構造に基づき重なり積分を見積もり、バンド計算を行った。キラル塩と同様、擬一次元的なバンドであるが、キラル塩と比べカラム内の2量化の割合はより小さかった。またカラム間の相互作用はキラル塩より大きく、より2次元的であった。

(1-3) (*S,S*)-DM-MeDH-TTP 塩の超高压下輸送特性および磁性

キラル塩 $\beta$ -[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> ( $X = P, As$ )はクランプセル到達可能な1.7 GPaまでの圧力下では、常圧と同様半導体的であり、超伝導の発現は確認されなかった。そこで、キュービックアンビルセルを用いて、PF<sub>6</sub>塩は4.0 GPaまで、AsF<sub>6</sub>塩は8.5 GPaまでの静水圧下での測定を行った(図3)。測定はソウル国立大学に設置されているキュービックアンビルセルを使用し村田恵三教授との共同研究で行った。PF<sub>6</sub>塩、AsF<sub>6</sub>塩ともに約2.0 GPa以上の圧力下で約200 K以下で金属的挙動を示したが、極低温で絶縁化した。この絶縁化はAsF<sub>6</sub>塩の場合8.0 GPaの圧力印加でも抑えることができなかった。また、8.0 GPaの圧力印加でも超伝導転移は見いだせなかった。

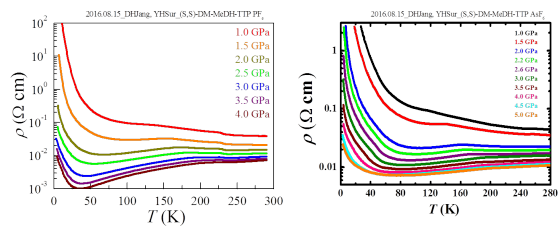


図3.  $\beta$ -[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> ( $X = P, As$ )の高压下輸送特性、PF<sub>6</sub>塩(左) AsF<sub>6</sub>塩(右)

常圧の絶縁相の状態を調べるため、磁化率の温度依存性を測定した。PF<sub>6</sub>塩、AsF<sub>6</sub>塩とも同様の磁化率の温度依存性を示し、室温における磁化率の値はともに、 $5.6 \times 10^{-4}$  emu mol<sup>-1</sup>であった。両塩とも200 K付近に非常にブロードなピークが観測され、低次元磁性体であることが示唆された。磁化率の温度依存性は一次元反強磁性 Heisenberg モデルで再現でき、Bonner-Fisher と不純物によるキュリーの式の和で非常によくフィットする

ことができた (図 4)。

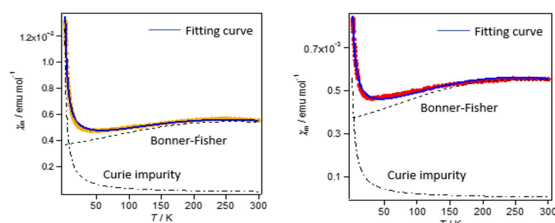


図 4.  $\beta$ -[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As)の磁化率の温度依存性、PF<sub>6</sub>塩 (左)、AsF<sub>6</sub>塩 (右)

(1-4)  $\beta$ -[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>の極低温における精密結晶構造解析と常圧絶縁相

磁化率の温度依存性の解析から、常圧の絶縁相ではユニフォームな反強磁性次元鎖が示唆された。この結果と、結晶構造から見積もられる分子間相互作用(重なり積分)を考慮すると、常圧の絶縁相は図5に示すような分子横方向に電荷が整列したストライプタイプの電荷秩序相であることが示唆された。

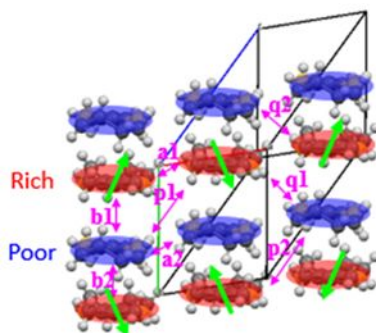


図 5.  $\beta$ -[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As)の常圧絶縁相; 電荷秩序における電荷の整列パターン

電荷秩序状態を確認するため、放射光を用いて低温における精密構造解析を行った。回折実験はつくばにある高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーのビームライン BL-8B で行った。絶縁化に伴う格子定数の異常を確認するため、格子定数の温度依存性の測定を行った (図 6)。各軸とも単調に減少しており、構造相転移は確認できなかった。

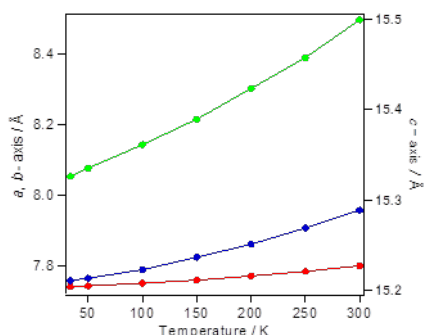


図 6.  $\beta$ -[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>の格子定数の温度依存性

精密構造解析を行うために、全球の反射点の測定を 300 K、150 K、33 K において行った。分子上の価数に敏感な炭素炭素二重結合長を、単位格子中の独立な 2 つの分子にたいして比較したところ、300 K において既に結合長に違いが見られ、電荷が分離していることが示唆された。結合長の違いは低温に行くにしたがって大きくなり、電荷分離の度合いが大きくなっていることが明らかとなった。ただし、結晶の質が高くなかったため、R 値が十分収束していない。今後、引き続き放射光での回折実験を行う予定である。

(2) 分担者のグループの研究成果を以下に述べる。

(2-1) ( $\pm$ )-DMDT-MET の CT 塩

(*S,S*)-DMDT-MET の PF<sub>6</sub> 塩と AsF<sub>6</sub> 塩がそれぞれ 9 K 付近と 22 K 付近で電気抵抗の上昇を伴った金属的挙動を示し、SbF<sub>6</sub> 塩が 135 K 付近と 24 K 付近で電気抵抗のコブを伴った金属的挙動を示すことを踏まえて、( $\pm$ )-DMDT-MET の PF<sub>6</sub> 塩、AsF<sub>6</sub> 塩、SbF<sub>6</sub> 塩の単結晶を作製した。PF<sub>6</sub> 塩 ( $T_{MI} \approx 140$  K) と AsF<sub>6</sub> 塩 ( $T_{MI} \approx 40$  K) は金属-絶縁体 (MI) 転移を示し、SbF<sub>6</sub> 塩は 42 K 付近で半導体 ( $E_a = 14$  meV) - 絶縁体転移を示した。これら三つのラセミ伝導体の X 線構造解析により、ドナー層における (*S,S*) 体と (*R,R*) 体の配列は、AsF<sub>6</sub> 塩と SbF<sub>6</sub> 塩では同じであるが、PF<sub>6</sub> 塩では AsF<sub>6</sub> 塩および SbF<sub>6</sub> 塩と異なることを明らかにした。また、1.5 kbar と 3.5 kbar の静水圧下で AsF<sub>6</sub> 塩の伝導度の温度依存性を二端子法で調べた。二端子法では、おそらく接触抵抗の増加が原因で金属的挙動は見られなかったが、半導体-絶縁体転移が観測され、圧力の増加に伴って  $E_a$  の値が減少することを見出した (1.5 kbar: 29 meV, 3.5 kbar: 17 meV)。

(2-2) (*S,S*)-と ( $\pm$ )-DMDHDA-TTP の CT 塩

上記の両ドナーを用いて I<sub>3</sub> 塩、PF<sub>6</sub> 塩、AsF<sub>6</sub> 塩の単結晶作製に成功した。[(*S,S*)-DMDHDA-TTP]<sub>3</sub>I<sub>3</sub> のドナー層には六つの独立した (*S,S*) 体が存在し、約 250 K まで金属的挙動を示した。[( $\pm$ )-DMDHDA-TTP]<sub>3</sub>I<sub>3</sub> のドナー層には三つの独立した (*S,S*) 体とそれぞれの (*S,S*) 体が反転した三つの (*R,R*) 体が存在し、約 80 K まで金属的挙動を示した。PF<sub>6</sub> 塩に関しては、キラル伝導体  $\beta$ -[(*S,S*)-DMDHDA-TTP]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> とラセミ伝導体  $\lambda$ -[( $\pm$ )-DMDHDA-TTP]<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> では、ドナーとアニオンの組成比が異なっていた。 $\beta$ -[(*S,S*)-DMDHDA-TTP]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は半導体的挙動 ( $E_a = 16$  meV) を示したが、フェルミ面は閉じていたため、二次元モット絶縁体と思われる。 $\lambda$ -[( $\pm$ )-DMDHDA-TTP]<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> はラセミ固溶体として結晶化し、ドナー層には二つの (*S,S*) 体と一つの (*R,R*) 体が存在していた。それぞれのドナー分子の立体配座は平面性が異なっていることから電荷不均化が示唆される。実際に、伝導挙動は半導体的 ( $E_a = 23$  meV) であった。同様な電荷不均化は、半導体的な  $\lambda$ -[(*S,S*)-

DMDHDA-TTP]<sub>3</sub>AsF<sub>6</sub> ( $E_a = 47$  meV)と $\lambda$ -[( $\pm$ )-DMDHDA-TTP]<sub>3</sub>AsF<sub>6</sub> ( $E_a = 27$  meV)でも示唆された。前者のキラル伝導体には平面性の異なる三つの独立した( $S,S$ )体が含まれており、後者のラセミ伝導体には平面性の異なる( $S,S$ )体と( $R,R$ )体、およびディスオーダーしたドナー分子が含まれていた。

### (2-3) ( $S,S$ )-と( $\pm$ )-MTDM-TTP の CT 塩

上記の両ドナーの AsF<sub>6</sub> 塩と SbF<sub>6</sub> 塩の単結晶を 1,1,2-trichloroethane (TCE) 中で作製した。両者の AsF<sub>6</sub> 塩には TCE が取り込まれていた。 $\beta$ -[( $S,S$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)では二つの独立した( $S,S$ )体が交互に並んでスタックを形成しており、約 194 K まで金属的挙動を示した。バンド計算ではスタック間方向に開いた一次元的なフェルミ面が導かれた。 $\beta$ -[( $\pm$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>(TCE)では( $S,S$ )体と( $R,R$ )体が交互に並んでスタックを形成しており、電気抵抗の温度依存性では室温から約 15 K に亘って大きなコブが観測された。この塩のフェルミ面もスタック間方向に開いていた。[( $S,S$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> と [( $\pm$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> の伝導挙動は類似しており、ともに約 60 K まで金属的であった。これらの SbF<sub>6</sub> 塩ではドナー分子が head-to-head で均一にスタックしており、[( $S,S$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> では二つの独立した( $S,S$ )体のそれぞれが個別のスタックを形成し、[( $\pm$ )-MTDM-TTP]<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> では( $S,S$ )体と( $R,R$ )体が個別のスタックを形成していた。

### (2-4) ( $S,S$ )-と( $\pm$ )-DMDHDT-TT の CT 塩

上記の両ドナーの Au<sub>2</sub> 塩、AsF<sub>6</sub> 塩、TaF<sub>6</sub> 塩の単結晶作製に成功した。両者の Au<sub>2</sub> 塩は  $E_a$  の値が非常に小さい半導体的挙動を示した。[( $S,S$ )-DMDHDT-TTP]<sub>4</sub>Au<sub>2</sub> ( $E_a = 1.4$  meV)では四つの独立した( $S,S$ )体がスタックを形成しており、それぞれの立体配座の平面性は異なっていた。バンド計算の結果、フェルミ面は閉じていたので、電荷不均化が原因で半導体的挙動を示したと思われる。 $\lambda$ -[( $\pm$ )-DMDHDT-TTP]<sub>4</sub>Au<sub>2</sub> ( $E_a = 2.5$  meV)におけるドナースタックは、二つの独立した( $S,S$ )体とそれぞれの( $S,S$ )体が反転した二つの( $R,R$ )体で形成されており、二つの( $S,S$ )体および二つの( $R,R$ )体では立体配座の平面性が異なっていた。この Au<sub>2</sub> 塩のフェルミ面も閉じていたので、電荷不均化により半導体的挙動を示したと思われる。 $\beta$ -[( $S,S$ )-DMDHDT-TTP]<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> [X = As ( $E_a = 8.4$  meV), Ta ( $E_a = 15$  meV)]は同型であり、半導体的挙動を示した。これらの塩は二つの独立した( $S,S$ )体を含んでいたが、立体配座の平面性には違いが見られなかった。両塩のバンド計算では閉じたフェルミ面が導かれたため、二次元モット絶縁体と思われる。 $\beta$ -[( $\pm$ )-DMDHDT-TTP]<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> [X = As ( $E_a = 4.8$  meV), Ta ( $E_a = 1.0$  meV)]も同型であり、これらの塩に含まれている( $S,S$ )体と( $R,R$ )体の平面性に違いは見られなかった。両塩のフェルミ面は閉じていたため、二次元モット絶縁体と思われる。

研究期間内に新しい有機超伝導体を見出すことはできなかったが、MI 転移を示す CT 塩やモット絶縁体と思われる CT 塩、電荷不均化が示唆される CT 塩など強相関電子系と見なされる新しい CT 塩の開発に成功した。これらの CT 塩は圧力によって超伝導を発現する可能性を秘めている。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 21 件)

- (1) R. Fujii, Md. A. Hossain, K. Hirabayashi, T. Shimizu, K. Akiyama, K. Goto, H. Nishikawa, K-i. Yamashita, K-i. Sugiura, "Synthesis of tetra(3-thienyl)biphenolquinone and its charge transfer complex with perylene," *Asian J. Org. Chem.*, **7**, 171-178 (2018). 査読有  
DOI: 10.1002/ajoc.201700560
- (2) S. Yasuzuka, J. Yamada (他 6 名, 8 番目), "Dimensional Crossover and Its Interplay with In-Plane Anisotropy of Upper Critical Field in  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>," *J. Phys. Soc. Jpn. (Editors' Choice)*, **86**, 084704 (2017). 査読有  
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.084704>
- (3) A. Wachi, Y. Kudo, A. Kanetsaka, H. Nishikawa, T. Shiga, H. Oshio, M. Chikamatsu, R. Azumi, "Organic field-effect transistor based on paramagnetic Cu(II) neutral complexes coordinated by Schiff base-type TTF ligands," *Polyhedron*, **136**, 70-73 (2017). 査読有  
DOI: 10.1016/j.poly.2017.03.006
- (4) K. Mitsumoto, J. M. Cameron, R-J. Wei, H. Nishikawa, T. Shiga, M. Nihei, G. N. Newton, H. Oshio, "A multi-redox responsive cyanometalate-based metallogel," *Chemistry A European Journal*, **23**, 1502-1506 (2017). 査読有  
DOI: 10.1002/chem.201605542
- (5) H. Nishikawa, A. Wachi, M. Chikamatsu, R. Azumi, "Development of organic thin film devices based on Cu(II) complex with tetrathiafulvalene moieties in the ligands," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **641**, 81-85 (2016). 査読有  
DOI: 10.1080/15421406.2015.1105049
- (6) J. R. Lopez, L. Martin, J. Yamada (他 6 名, 6 番目), "Enantiopure and racemic radical- cation salts of B(malate)<sub>2</sub><sup>-</sup> anions with BEDT- TTF," *Dalton Trans.*, **45**, 6219-6223 (2016). 査読有  
DOI: 10.1039/C6DT01038E
- (7) A. A. Bardin, H. Akutsu, J. Yamada, "New Family of Six Stable Metals with a Nearly Isotropic Triangular Lattice of Organic Radical Cations and Diluted Paramagnetic System of Anions:  $\kappa(\kappa_{\perp})$ -(BDH-TTP)<sub>4</sub>MX<sub>4</sub>·Solv, where M = Co<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>, X = Cl, Br, and Solv = (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub>)," *Cryst. Growth. Des.*, **16**, 1228-1246 (2016). 査読有  
DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01209

(8) H. Aizawa, K. Kuroki, J. Yamada, “Enhancement of electron correlation due to the molecular dimerization in organic superconductors  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>X (X = I<sub>3</sub>, SbF<sub>6</sub>),” *Phys. Rev. B*, **92**, 155108 (2015). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.155108

〔学会発表〕(計 8 4 件)

(1) H. Nishikawa, “Structural studies on the electronic states of molecular conductors using synchrotron radiation,” *2nd International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University*, 2017 年 12 月 8 ~ 10 日, Ibaraki University (Mito, Japan).

(2) H. Nishikawa, S. Miyamoto, T. Shiga, H. Oshio, D-H. Jang, Y. Sur, K-H. Kim, K. Murata, “Insulating State of Chiral Molecular Conductor Composed of Reduced  $\pi$ -Donor (S,S)-DM-MeDH-TTP,” *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, 2017 年 9 月 24 ~ 29 日, Miyagi Zao Royal Hotel (Miyagi, Japan).

(3) A. Wachi, Y. Kudo, A. Kanetsaka, T. Shiga, H. Oshio, H. Nishikawa, “Structure and Properties of New Metal Complexes with TTF-Based Tridentate Schiff-Base Type Ligand,” *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, 2017 年 9 月 24 ~ 29 日, Miyagi Zao Royal Hotel (Miyagi, Japan).

(4) D-H. Jang, Y. Sur, K. Murata, S. Miyamoto, H. Nishikawa, K-H. Kim, “Anomalous Critical Exponents in the Vicinity of the Metal-Insulator Transition in Quasi-one-dimensional Organic Conductor, ((S,S)-DM-MeDH-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>,” *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, 2017 年 9 月 24 ~ 29 日, Miyagi Zao Royal Hotel (Miyagi, Japan).

(5) H. Nishikawa, A. Wachi, Y. Kudo, T. Shiga, H. Oshio, “Magnetic properties of paramagnetic Cu(II) complexes with partially oxidized TTF moieties,” *The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets (ICMM2016)*, 2016 年 9 月 4 ~ 8 日, Sendai International Center (Sendai, Japan).

(6) A. Wachi, T. Shiga, H. Oshio, M. Chikamatsu, R. Azumi, H. Nishikawa, “Organic field-effect transistor based on paramagnetic Cu(II) complexes with tetrathiafulvalene ligands,” *The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets (ICMM2016)*, 2016 年 9 月 4 ~ 8 日, Sendai International Center (Sendai, Japan).

(7) J. Yamada(他 5 名, 1 番目), “Control of Electron Correlation in Molecular Conductors by Using Chiral and Racemic  $\pi$ -Donors,” *The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets (ICMM2016)*, 2016 年 9 月 4 ~ 8 日, Sendai International Center (Sendai, Japan).

(8) 招待講演 : H. Nishikawa, A. Wachi, T. Shiga, H. Oshio, M. Chikamatsu, R. Azumi, “Multifunctional properties of paramagnetic metal complexes with redox-active ligands based on  $\pi$ -electron systems,” *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2016)*, 2016 年 2 月 9 ~ 11 日, Bangkok International Trade & Exhibition Centre (Bangkok, Thailand)

(9) H. Nishikawa, T. Watanabe, Y. Yoshimura, “Synthesis and physical properties of a chiral donor with reduced  $\pi$ -electron system,” *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, 2015 年 12 月 15 ~ 20 日, Hawaii Convention Center (Hawaii, USA).

(10) J. Yamada(他 5 名, 1 番目), “Structural and physical properties of molecular conductors derived from chiral and racemic  $\pi$ -donors,” *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, 2015 年 12 月 15 ~ 20 日, Hawaii Convention Center (Hawaii, USA).

(11) 招待講演 : J. Yamada, “Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from  $\pi$ -Extended Donors with a Dithiane Ring,” *7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials*, 2015 年 9 月 2 ~ 5 日, Osaka, Japan.

〔図書〕(計 1 件)

(1) J. Yamada, H. Nishikawa, “Design of Conducting and Superconducting Organic Molecules,” *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Vol. 3, Chapter 41, 2133–2188 (2017).

〔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

研究代表者

<http://nishikawalab.sci.ibaraki.ac.jp/index2.html>

研究分担者

[http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/funct\\_mat2/index-j.html](http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/funct_mat2/index-j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西川 浩之 (NISHIKAWA, Hiroyuki)

茨城大学・理学部・教授

研究者番号 : 4 0 2 6 4 5 8 5

(2) 研究分担者

山田 順一 (YAMADA, Jun-ichi)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授

研究者番号 : 9 0 1 9 1 3 1 1