

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20340095

研究課題名（和文） 低次元系の特異な電子相を利用したデバイス創製ならびにスピンドイナミックス研究

研究課題名（英文） Investigation of Spin Dynamics and Development of Devices for Low-Dimensional Electronic Phases

研究代表者

中村 敏和（NAKAMURA TOSHIKAZU）

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授

研究者番号：50245370

研究成果の概要（和文）：一次元有機導体は物質や圧力によって、低温で非磁性状態や反強磁性、超伝導になったりする。この多彩な電子状態の発現機構が明らかとなった。また、光伝導性を示す分子性物質について光誘起状態電子スピン共鳴法により電荷分離状態を調べた。これらのスピンドイナミックス理解の方法論は次世代有機デバイスの研究に有効である。これらの結果は、主要雑誌で多くの論文や国内外の招待講演などで成果発表されている。

研究成果の概要（英文）：One-Dimensional Organic Conductors have various electronic phases in low-temperatures with changing counter anion or applying pressures. We clarify the mechanism of competed electronic phases. We also investigated the spin dynamics of various photo-conducting molecular based compound by using photo-induced time-resolved ESR measurements. These methods are useful for developing molecular devices. Our results are published in major international journals and presented as invited talks in workshop and international conferences.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	6,600,000	1,980,000	8,580,000

研究分野：固体電子物性

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：有機導体，電荷秩序，反強磁性，スピングャップ，高圧実験，磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

近年の有機デバイス・有機トランジスタ研究の進展により、分子性固体の機能性が注目されている。現状ではデバイスの配向性や制御部分がボトルネックとなっているため、ファブリケーションに関する研究が中心となっており、電子状態に関する研究例も少ない。

また、適用されている対象物質もペンタセン等の芳香族炭化水素やオリゴチオフェン等の高分子などに限られている。一方、結晶性有機導体は低次元性と強い電子間相互作用を背景とした多彩で特異な電子相が競合しており、物性物理分野では非常に注目され、大いに研究が進んでいる物質群である。最近

の電荷秩序研究の進展に伴い、強誘電的異常や非線形効果が観測され新たな展開が行われつつあるが、機能性の観点からの研究はまだ緒に就いたばかりである。このように基礎電子物性研究と応用物質科学研究のギャップは小さくなく、「低次元強相関電子系の特異な電子相を積極的に利用したデバイス創製」や逆に「高機能性材料をにらんだ電子状態研究」は、皆無のように思われる。本課題ではこれら対象としている物質群の電子状態とくにスピンドYNAMIXSに関する詳細な電子状態研究を、磁気共鳴法を駆使して展開することを目的とした。また、有機導体・分子性固体の特異な電子相を積極的に活用した超スピニコヒーレント性や高移動度を有した分子性デバイス材料の創製をおこなうこととした。

2. 研究の目的

一次元スピンドYNAMIXSー反強磁性量子臨界近傍相、質量ゼロのディラック粒子系、導電性ヘリカルナノチューブなど特異な電子構造を持つ分子性固体に着目し、熱平衡条件下ならびに電場および磁場印加・光応答条件下におけるスピンドYNAMIXS研究を行う。軽元素で構成される分子性物質はスピンドYNAMIXS軌道相互作用が小さく、加えて一次元電子系やディラックコーン型エネルギー分散を持つ系では、スピンドYNAMIXS緩和が著しく抑制されるものと期待できる。スピンドYNAMIXS輸送・高移動度・太陽電池・量子コンピューティングデバイス材料への適用を念頭に置きながら、非接触でかつ微視的な分光法である磁気共鳴法（電子スピンドYNAMIXS共鳴(ESR)・核磁気共鳴(NMR)）により、それらの物質群の電子状態を理解すると共に、その特異性を生かした分子性デバイスを開拓することを最終目標としている。

3. 研究の方法

本課題研究では、一次元電子系の量子臨界近傍相やゼロギャップ半導体系の質量ゼロのディラック粒子系といった特異な電子相の理解を行い、種々の有機デバイス材料に適用し、さらに非平衡・開放系のスピンドYNAMIXS理解を進めた。下記の課題を平行して遂行した。

- (1) 低次元有機導体の特異な電子相の電子状態理解
- (2) それらの電子相を利用した有機デバイスの構築
- (3) 電場・磁場・光印可といった非平衡・開放系のスピンドYNAMIXS理解

非接触でかつ微視的な分光法である磁気共鳴法（電子スピンドYNAMIXS共鳴(ESR)・核磁気共鳴(NMR)）により、それらの物質群の電子状態を理解すると共に、その特異性を生かした分子性デバイス開拓を行う。

4. 研究成果

NMR 測定のための角度変化可能な常圧・圧力下プローブ制作を行い、 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 塩の混晶系の磁気共鳴測定並びに圧力下 NMR 測定を行い一次元電子系の電子物性理解を進める体制が整った。加えて、 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 塩系の新規な塩も作成に成功し、一連の塩に対して低温領域までを含む構造解析を行い、構造情報を踏まえた上での電子状態理解が可能となった。これにより、 ^{13}C -NMR により一次元電子系 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の量子臨界点近傍相のスピンドYNAMIXSを明らかにすることが出来た。また、超高压下での磁気共鳴研究、類縁体に対する系統的な構造的な研究により $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の電子相図に関する統一像を明らかにすることができ、これらの研究成果は *Phys. Rev. B* や *J. Phys. Soc. Jpn.* という物理系著名欧文誌に掲載されている（図 1）。

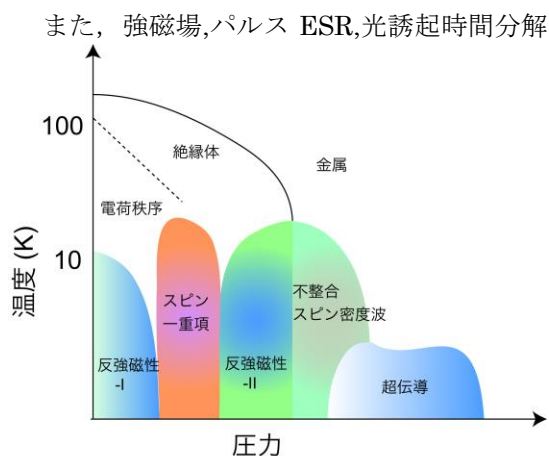


図 1 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 系の修正一般化圧力 - 温度相図

といった種々の先端 ESR 測定法で、1) 一次元電子系 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の異常スピンドYNAMIXS一重項状態、2) 光伝導性有機デバイス材料の電荷分布（図 2）、3) 新規な自己ドープ型有機導体の電子状態（図 3）、などの電子物性研究を行うことができた。これらの成果も代表的な国際雑誌に掲載済みとなっている。

くわえて本課題の成果は他研究グループとの共同研究へと波及し、 α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ の質量ゼロのディラック粒子系の電子状態に対して、詳細な電荷密度分布研究へと繋がっている。その他、多研究グループとの共同研究により「ミリング法を用いた(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ ナノ粒子の合成と物性」や「フェロセニウム系イオン液体の磁場配向結晶化とその発現機構」などの応用に近い成果は、化学系国際欧文誌に掲載される他、日刊工業新聞などでも紹介されている。

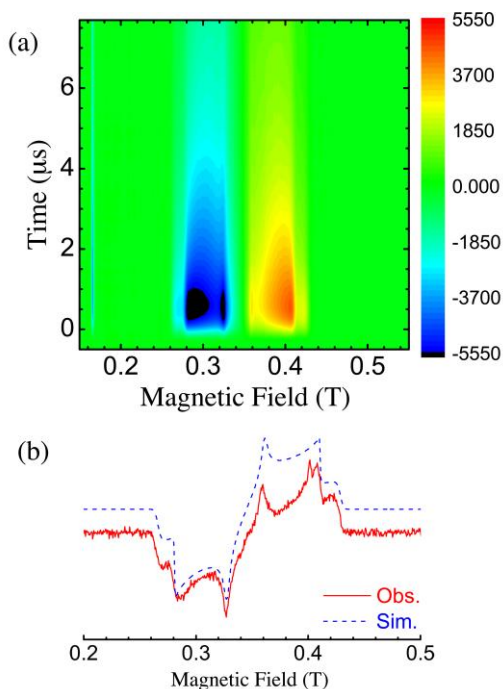


図2 (a)溶液状態での光伝導性PPD-TTF誘導体での光誘起時間分解ESRの二次元スペクトル。横軸は磁場、縦軸は時間経過を示している。色はESR信号強度（プラスはマイクロ波の吸収，マイナスは放出）を表している。(b) 時間 $t=0.5\mu\text{s}$ 温度 $T=20\text{K}$ におけるESR信号（赤）とシミュレーションの結果（青）。単体分子状態では、励起三重項状態を経てスピン一重項状態へ緩和していることが分かる。

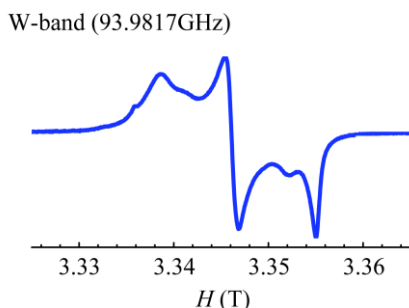


図3 新規な自己ドーピング型有機導体の強磁場 ESR

本課題研究の成果は、上記のように国内外での学術集会で発表され学術雑誌に投稿することはもちろん、ホームページへの随時アップロードを行ってきた。加えて研究代表者は、アウトリーチや科学コミュニケーション活動を通じ、市民や中高生の理解を深めてきた。具体的には、岡崎市内の中学校への出前授業（2回）、サイエンスアゴラ、国際科学祭等への出展、サイエンスカフェでの講演など、数多くの事業で広く社会・国民に発信してきた。また、本科研費の事業の成果を踏まえ、平成24年度の日本学術振興会「ひらめき☆ときめきサイエンス～ようこそ大学の研究室へ～KAKENHI」が採択され、中高生向けの体験実習が行われる。

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13件）以下すべて査読有り

- 1) M. Kano, H. Mori, K. Matsubayashi, M. Itoi, M. Hedo, T. P. Murphy, S. W. Tozer, Y. Uwatoko, and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 024716(7 pages).
- 2) A. Funabiki, H. Sugiyama, T. Mochida, K. Ichimura, T. Okubo, K. Furukawa, and T. Nakamura, *RSC Advances* **2** (2012), 1055–1060.
- 3) F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa, T. Nakamura, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 115140 (7 pages).
- 4) K. Furukawa, K. Sugiura, F. Iwase, and T. Nakamura, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 184419 (5 pages).
- 5) Y. Funasako, T. Mochida, T. Inagaki, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, and T. Nakamura, *Chem. Commun.* **47** (2011) 4475–4477.
- 6) K. Furukawa, Y. Sugishima, H. Fujiwara and T. Nakamura, *Chem. Lett.* **40** (2011) 292-294.

- 7) F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, Phys. Rev. B **81** (2010) 245126 (6pages).
- 8) N. Yoneyama, K. Furukawa, T. Nakamura, T. Sasaki and N. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 063706 (4pages).
- 9) F. Iwase, K. Furukawa and T. Nakamura, J. Physics: Conf. Ser. **215** (2010) 012063 (4pages).
- 10) K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Kobayashi and T. Ogura, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 053701 (4 pages).
- 11) K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 043702 (4 pages).
- 12) F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 104717 (7 pages).
- 13) K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 104713 (6 pages).

[学会発表] (計4件)

- 1) Toshikazu Nakamura, "Pulsed ESR Study on Material and Biofunctional Spin Science", International Workshop "Advanced ESR Studies for New Frontiers in Biofunctional Spin Science and Technology", Takigawa Memorial Hall, Kobe University, Japan, 2011.11.13-2011.11.14 (招待講演)
- 2) 中村敏和, "分子科学研究所における ESR 研究", 第 27 回 ESR 応用計測研究会 2010 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011.3.2-2011.3.4 海洋研究開発機構 横浜研究所 三好講堂 (特別講演)
- 3) Toshikazu Nakamura, "Advanced ESR Study on Molecular-based Conductors", Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, International Convention Center, Jeju, Republic of Korea, 2010.10.10-2010.10.14 (招待講演)
- 4) Toshikazu Nakamura, "Competed Electronic Phases in (TMTTF)₂X", International Workshop Electron

Magnetic Resonance of Strongly Correlated Spin Systems (EMRSCS2009), Takigawa Memorial Hall, Kobe University, Japan, 2009.11.8-2009.11.9 (招待講演)

[その他]

ホームページ等

<http://naka-w.ims.ac.jp/>

<http://www.ims.ac.jp/know/material/nakamura/nakamura.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 敏和 (NAKAMURA TOSHIKAZU)
分子科学研究所・物質分子科学研究領域・
准教授
研究者番号：50245370

(2) 連携研究者

古川 貢 (FURUKAWA KO)
分子科学研究所・物質分子科学研究領域・
助教
研究者番号：90342633
冨田 博一 (TADA HIROKAZU)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号：40216974