

領域略称名：新分子物質科学
領域番号：2009

平成25年度科学研究費補助金「新学術領域研究
(研究領域提案型)」に係る事後評価報告書

「分子自由度が拓く新物質科学」

(領域設定期間)

平成20年度～平成24年度

平成25年6月

領域代表者

東京大学工学系研究科・教授・鹿野田一司

目 次

1. 研究領域の目的及び概要	3
2. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	5
3. 研究領域の設定目的の達成度	7
4. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況	10
5. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況	11
6. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	12
7. 総括班評価者による評価	13
8. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	15
9. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	18
10. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度	23

1. 研究領域の目的及び概要（2 ページ程度）

研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募領域の着想に至った経緯、これまでの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

[背景]

固体物質における伝導性、磁性、誘電性、光物性など多岐に渡る物性の発現は、ひとえに原子あるいは分子がどのように凝集するか、その凝集の様式に依存している。様々な物理現象の普遍性と多様性を追求する物性科学も、手にする構成要素の種類、あるいは、個性によってその展開が大きく変わってくる。原子が積み上げられることによって生じる無機物質に比べると、分子という単位で積み上げられる分子性物質には、質的に異なる自由度が存在する。例えば、ある格子点に位置する分子には、その向きの自由度である剛体自由度が存在する。その結果、同じ分子からなる物質であっても、各分子がその環境に応じて異なる向きや配列で凝集することによって、全く異なる物性が生じ得る。また、分子内で空間的に広がった分子軌道は、化学修飾や原子置換によって、そのエネルギーや形状を大きく変化させる。このことから、非常に似通った分子配列を持つ物質でも、分子の軌道自由度によってその物性を広範に制御することが可能である。さらに、分子には屈曲や伸縮などの内部変形の自由度も存在するが、それらは、上記の剛体自由度や軌道自由度と密接に関係してくる。このような“分子自由度”は、他の物質群には無い分子性物質に特有のものであり、分子性物質の多彩な物性の源泉となるものである。

[目的]

以上の観点から、**分子自由度が新しい物質科学のパラダイムをつくる可能性に注目し、この自由度が積極的に関与する物性を開拓することを目指して**、これまで発展を遂げてきたそれぞれの領域（伝導性、磁性、誘電性、光物性）の枠を超えた統合的な新しい学術領域「**分子自由度が拓く新物質科学**」を提案した。

[概要]

分子性伝導体においては、各種絶縁体から超伝導体まで多様な電子相の存在が明らかになっているが、分子の幾何学的自由度をパラメータとして統一的に理解されつつある。特に、同一物質において加圧による分子配列の制御を行うことにより、電荷秩序強誘電相、超伝導相、そしてゼロギャップ伝導相へと転移することが見出されており、当該分野を越えて注目を集めている。一方、多くの分子性伝導体の伝導バンドは、分子あたり一つの分子軌道から構成されているが、最近の研究から、複数の軌道を有する物質が高い転移温度を持つ金属的反強磁性を示したり、スピン液体と非磁性一重項状態との競合を示すことが最近見出されている。また、 π 軌道と d 軌道が相互作用する電子系においては、磁場誘起超伝導をはじめ伝導性と磁性が絡み合う興味ある現象が見出されている。さらに、水素結合を有する分子性固体においては、水素の微小変位による分子軌道の大きな分極が観測され新しい誘電現象として注目されている。これらの結果は、分子の軌道自由度が新しい物性発現の鍵を握っていることを物語っている。物質の状態制御という観点では、光による電子励起をきっかけとして固体内の分子自由度の変化を誘起し、非平衡相転移へと導く光相制御の研究が活発に行われている。特に、電荷秩序と分子の形状の自由度が強く結合する系において、巨大な光応答や電場応答が見出されている。このように、分子性物質に特有で興味深い物性が続々と明らかにされつつあるが、その背後にあるものは、設計・制御可能な分子が持つ自由度である。

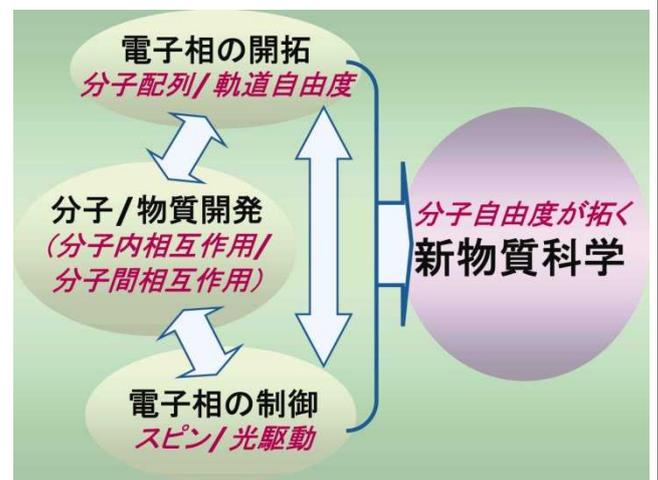
ここでは、

(1)電子相の開拓

(2)外部刺激による電子相の制御

(3)分子及び分子配列の開発と制御

を3本柱として研究を推進する。これにより、分子自由度が決定的な役割を果たす新規な物性を開拓し、外場による分子自由度の応答感性を用いた物質相制御への道筋をつける。これは、固体物質の格子点に内在する自由度を化学的・物理的に設計、開発し、そこから新しい電子相の創出と制御を行う真のボトムアップ型物性研究であり、物質科学において新しい潮流となることが期待される。



(1) 電子相の開拓

a) 分子配列自由度を利用した新規電子相の開拓；分子性物質における多様な分子配列と柔らかな格子が物性の多様性を生むことに注目し、化学的、物理的圧力を用いることで、分子配列の連続的な制御を行い、質的に異なるウィグナー結晶、誘電転移、超伝導転移、Dirac 粒子の物理学を繋ぐ。さらに、従来、それぞれの物性に依って独立して研究されてきた物質群の境界で、新しい電子相を探索する。

b) 分子軌道設計による新規電子相の開拓；原子軌道と異なり、分子軌道は設計・構築することができる。また、分子軌道は空間的広がりを持つため、環境に応じて敏感に変化する。そこで、分子内の化学置換による軌道の設計や、プロトンの変位等の環境に対する軌道の高い感性を利用して新規電子相を開拓し、伝導性から磁性、誘電性に渡る広汎な物性の発現を目指す。

(2) 外部刺激による電子相の制御

a) スピン自由度を利用した電子相制御；物質の巨視的磁性は、電子位置に作用する内場とその揺らぎで規定され、内場は一般に相互作用する電子スピンから作られる。そこで、 π -d 相互作用系に注目し、静的及び動的な外場で局在d 電子スピンを制御することにより、 π 電子に作用する π -d 交換内場を操り、磁場誘起超伝導の高速制御や、金属-絶縁体転移の制御などの可能性を追求する。スピンチャンネルを用いた多軌道系の新しい静的及び動的相制御に挑む。

b) 光による電子相制御；分子性導体の特徴的な電子相の出現とその安定化には、電子間相互作用と同時に、多様な分子自由度が本質的な役割を演じている。実際に、適当な外場を加えることによって相転移が生じるとき、その相転移点近傍において、電子系と分子自由度との相互作用が複雑に絡み合った集団応答がしばしば顕著に現れる。これらの特徴的な集団応答や相転移を能動的に誘起する最も有効な方法は、光励起による方法である。そこで、電子系と分子自由度との相互作用に基づく集団光応答の精密検出を行い、その機構を解明する。さらに、物質の最適化によって集団光応答から相転移を誘起させ、超高速かつ高効率の物性制御を実現する。

(3) 分子及び物質の開発

a) 分子内自由度の開発；新規な自由度を有する物質の開発は、本学術領域研究の根幹をなす。ここでは物質を構成する分子の内部構造自由度の開発を目指した分子設計から合成までを行う。特に、電子移動と分子の形状自由度が強く相互作用する分子、導電性と光機能性など分子内で相互作用し得る複数の機能中心が存在する分子や、新しい骨格を有する分子を開発する。

b) 分子間相互作用の制御；分子そのものの開発と、分子の凝集形態の開発は、分子性物質開発の両翼である。ここでは、後者、すなわち多様な分子の自由度を利用して分子間相互作用の制御を行なう。特に、バンド幅制御や外場応答性を示す分子凝集形態の開発を行うが、同時に熱電効果等の機能に関する理論計算も行い、合成にフィードバックする。

2. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2 ページ程度）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、どのように研究組織間の連携や計画研究と公募研究の調和を図ってきたか、図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

本プロジェクト「分子自由度が拓く新物質科学」は、分子自由度が積極的に関与する物性を開拓することを目指して、これまで発展を遂げてきた領域（伝導性、磁性、誘電性、光物性）の枠を超えた統合的な新しい学術領域「分子自由度が拓く新物質科学」を提案しているものである。プロジェクトを遂行するため、研究全体の方向を常に監視し統括する総括班の他、5つの計画研究班を設けている。

【計画研究組織】

A01 分子配列自由度を利用した新規電子相の開拓（代表者、分担者合計3人）

A02 分子軌道設計による新規電子相の開拓（代表者、分担者合計5人）

A03 スピン自由度を利用した電子相制御（代表者、分担者合計4人）

A04 光による電子相制御（代表者、分担者合計4人）

A05(a)新しい電子機能を目指した分子内自由度の開発（代表者、分担者合計4人）

A05(b)新しい電子機能を目指した分子間相互作用の制御（代表者、分担者合計4人）

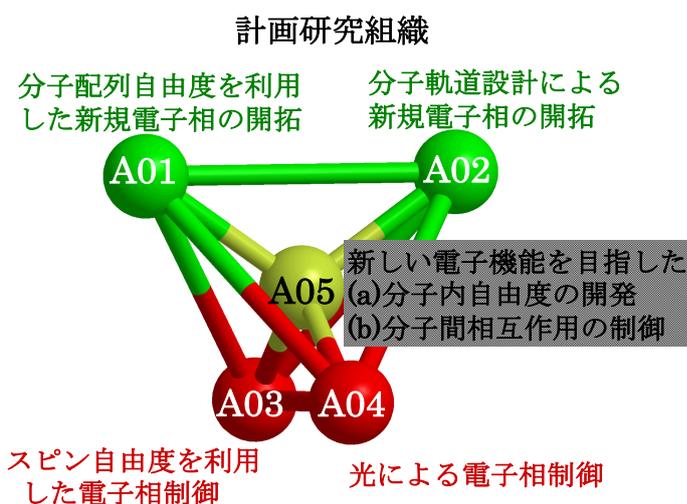
A01、A02項目で新しい電子相が開拓され、A03、A04項目での制御の研究へと繋がる。A05項目の物質開発は、A01-A04項目の研究の源泉となる。これらの研究を総合的、相補的に遂行することで、物質科学の新しい潮流をつくることを目指している。

【公募研究】上記研究の関連分野から、独創的で優れた発想に基づく一人または少人数のグループによる2年間の研究を公募し、公募I期（平成21年から2年間の研究期間）、実験物理:10人 実験化学:12人 理論物理:3人が採用されることとなった。公募II期（平成23年から2年間）は実験物理:11人 実験化学:12人 理論物理:2人が採用された。

【世界のハブへ】 班間、海外機関との密接な研究協力を行い、日本がこの分野の世界的ハブとなることを目指している。そのため、積極的に（班間もとより）海外の主要研究機関と共同研究を行っている。さらに、国際会議、ワークショップなどを協賛し、本プロジェクトをアピールしている。また、本研究プロジェクトメンバーの密接な情報交換の場として、領域 HP を充実させ研究会等の広報、ニュースレター、成果フラッシュなどの情報を盛り込み、常に国内関係者に活動をアピールしている。さらに、英語版ページも設け、海外関係者へも情報を発信している。

【連携状況】

本研究課題である、分子自由度という視点で統合的・組織的に分子性物質の研究を推進するためには、物理、化学の異なる分野の研究者が同じ言葉で議論できる組織をつくる必要がある。これを促進するため、有機化学、物性物理、物理化学という研究分野にとらわれることなく、班メンバーを構成している。さらに各班には、理論物理家が参画している。このため、同一の班内において理論分野も含めた各研究分野の密接な協調研究が行われる土壌が揃っている。さらに下記に示すように、班間の研究協力、さらに海外との研究協力も盛んに行われてきた。



班間、海外機関との研究協力実績例班間、海外機関との研究協力実績例

共同研究テーマ	実績	協力関係
κ -(ET) ₂ Cu ₂ (CN) ₃ におけるスピン液体に関する研究	左記物質に関し、A01 計画班が試料提供、磁気共鳴、伝道度測定を、Sherbrooke 大が熱伝導測定と誘電率測定を、MIT が中性子実験と理論研究を、Oxford 大が μ SR 実験を担当し、スピン液体の研究を総合的に展開した。	A01 計画班 MIT(米) Oxford (英) Sherbrooke (加)
単一成分分子性導体 [M(tmtdt) ₂] の磁性研究	A02 計画班で開発され、電子構造と電気伝導特性が明らかにされつつある左記物質について、A01 計画班が核磁気共鳴実験により磁性を明らかにした。また、Stuttgart 大学のグループと A01 計画班が共同で光学電導度の研究を進めている。	A01 計画班 A02 計画班 Stuttgart 大 (独)
中性-イオン性転移物質 TTF-QCl ₄ の電荷移動と磁性の磁気共鳴研究	左記物質を A04 計画班が作成し A04 計画班が核四重極共鳴研究を行った結果、新たに電荷移動常磁性相を見出し、NMR 実験に向けて A02 計画班が ¹³ C 同位体置換体を合成した。	A01 計画班 A02 計画班 A04 計画班
有機超伝導体 (ET) ₂ Ag(CF ₃) ₄ (TCE) の構造とフェルミ面に関する研究	アルゴンヌ研で開発された左記物質について、A02 公募班が放射光を用いて構造を解明し、A03 計画班の極低温・強磁場施設を用いた実験によりフェルミ面を確定させた。	A02 公募班 アルゴンヌ研(米国) A03 計画班
λ -(BETS) ₂ FeCl ₄ の磁気転移のメスバウアー分光法による研究	A02 班より試料の提供を行ない、 λ -(BETS) ₂ FeCl ₄ の磁気転移を ⁵⁷ Fe のメスバウアー分光法により調べた。Fe が常磁性状態にしていることを指示する結果を得た。	A02 計画班 NHMFL(米) ITN (ポルトガル)
フタロシアニン導体の π -d 相互作用の研究	A02 公募班で開発された試料について、A03 計画および公募班、A05 公募班によって NMR や高磁場での物性研究が行われ、特異な π -d 相互作用の発現機構の解明についての研究が進められている。	A02 公募班 A03 計画班 A03 公募班 A05 公募班
κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂ における 2 次元超伝導の研究	A05 班より試料の提供を受け、A03 班で幅広い強磁場領域で抵抗、磁気トルクを測定し、また UCLA で NMR 測定を行い、2 次元超伝導からバルク位相コヒーレンスへ発達する過程を詳細に調べている。	A02 計画班 A03 計画班 A05 計画班 UCLA (米)
ET-F ₂ TCNQ の光誘起モット絶縁体金属転移の超高速ダイナミクスの研究	A04 計画班からオックスフォード大、マックスプランク研究所共同チームに試料提供し、サブ 10 fs 過渡反射測定によって、絶縁体金属転移の初期過程を解明した。	A04 計画班 Oxford(英) Max-Plank (独)
κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Y, Y=Br, Cl におけるエックス線照射により導入したランダムネスとモット転移相関の研究	A01 班で試料作製、評価、エックス線照射を行い、A03 班で ESR 測定、A05(b)班で構造解析を行うことでエックス線により導入される結晶中の分子欠陥、ランダムネスを評価した。またフランクフルト大学でヘリウムガス圧によるモット転移近傍の電子状態の研究。	A01 計画班 A03 計画班 A05 計画班 フランクフルト大(独)
金属状態に多重不安定性を持つ (EDO-TTF) ₂ PF ₆ における光誘起相転移の研究	A05 班で作製した試料を用い、A04 班で高温相の光応答や 10 fs 時間分解能での低温相からの光誘起相転移の測定・解析を行っている。更に、多重不安定性を部分的に抑制した混晶についても検討を開始した。	A04 公募班 A05 計画班
光応答部位を持つ TTF 誘導体の光照射による電子移動過程の研究	A05 班で作製した試料の光応答を、A03 班が開拓しているアドバンスド ESR を用いて磁性を時間分解測定する事を試みている。現在、オキサジアゾール基を持つ化合物について集中的な検討を行っている。	A03 公募班 A05 計画班
圧力誘起超伝導体 (DODHT) ₂ X (X = PF ₆ , AsF ₆ , SbF ₆) の電荷秩序状態に関する研究	A05 の試料である圧力誘起超伝導体(DODHT) ₂ X (X = PF ₆ , AsF ₆ , SbF ₆)について、A04 公募班で光学測定を行い、A02 で回折実験を行うことにより電荷秩序状態のアニオンサイズ依存性を解明した。	A02 計画班 A04 公募班 A05 計画班
プロトン-電子相関係 κ -H ₃ (Cat-EDT-TXF) ₂ のスピン液体状態に関する研究	A05 の試料である κ -H ₃ (Cat-EDT-TXF) ₂ について、A02 計画班と放射光 X 線構造解析、A03 計画班とトルク測定、A04 公募班と光学測定を行い、新しいスピン液体状態を見出した。	A02 計画班 A03 計画班 A04 公募班 A05 計画班

他 約70件

3. 研究領域の設定目的の達成度（3 ページ程度）

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか、また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らしての達成度合いについて、具体的に記載してください。必要に応じ、公募研究を含めた研究項目毎の状況も記述してください。

A01：分子配列自由度を利用した新規電子相の開拓

【設定目的】 本新学術領域研究は、物性科学を担う様々な物質群の中で分子性物質が持つ特徴である分子の自由度を利用することで物質科学の新しい展開を図るものであるが、研究項目A01では、分子配列が物性を支配する重要なパラメータであるとの認識のもと、分子配列自由度を化学圧力及び物理圧力を駆使して制御することにより、強相関物性科学、半導体物性科学、及び誘電物性科学に関わる問題に実験的及び理論的に挑むとともに、新しい電子相の開拓を目指した。

【成果および達成度】 加圧下の分子性導体 α -(ET)₂I₃で発見された有効質量ゼロのDirac電子系の物理学をどう発展させるかがA01班の重要な課題の一つであった。A01計画班と公募班の半数を超える7グループがこのテーマに取り組んだ結果、Dirac電子系発現のためのバンドパラメータ条件の導出、Dirac電子系の新規な強相関効果（通常とは逆の状態密度の減少）の発見、巨大ネルンスト効果の観測、さらに強磁場下においては、ランダウゼロモード準位と強磁性量子ホール状態の検証、新しい電子相の提唱とその端緒となる核磁気共鳴信号分裂の観測、ヘリカル端電流発現の実験的な示唆など、実験、理論共に予想だにできなかった多くの知見が得られ、強相関Dirac電子系の物理学が当初の想定を遥かに越える広がりを持って進展した。

モット転移の実験研究は、従来、加圧によって電子相関の強さを制御することで行われてきたが、本研究の狙いは、格子の幾何学的フラストレーションというもう一つの自由度がこの転移に与える影響を明らかにすることにあった。フラストレーションの度合いが異なる物質について研究を行い、反強磁性絶縁体とスピン液体では低温の金属絶縁体転移に質的な違いがあることが予想通り検証された。さらに、公募班が中心となり、電子相関効果で起こるモット転移と乱れによる波動関数の干渉で起こる電子の局在化との協奏/競合を実証することにも成功し、モット物理学が分子配列の幾何学と乱れを新たな自由度に取り込んで大きく進展した。三角格子を有するモット絶縁体に発現するスピン液体については、その磁性、熱力学的性質が詳細に調べられる一方で、誘電異常や赤外吸収が観測され、モット転移近傍で起こるスピン液体の発現機構に電荷自由の関与を示唆する予想外の研究の展開が見られた。

誘電物性に関連しても、擬1次元系におけるアニオンの双極子モーメントと伝導電子の相互作用や、中性・イオン性転移に伴う新規な誘電相の磁性が明らかになり、ほぼ計画通りに研究が進んだ。また、A01班のキーワード"圧力"に関して、特に公募班を中心に挑戦的な実験（加圧環境下での電解結晶成長、加圧下での走査型トンネル顕微鏡による電子相の観察、微小結晶の加圧下比熱測定）が果敢に試みられ、困難な目標に向かって着実な進展があった。

A02：分子軌道設計による新規電子相の開拓

【設定目的】 本研究では分子の軌道の環境の変化に対する高い感受性を利用して、以下のような伝導性、磁性、誘電性にわたる広い領域におよぶ、従来の電子相研究とは趣を異にする物質研究をめざし、物質開発、理論計算、電子密度精密解析の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た。

【成果および達成度】 単一成分系分子クロコン酸では、 π 電子系と陽子移動が結合して強誘電性を室温で発揮でき、自発分極値として有機系で最高かつ無機材料BaTiO₃に迫る性能を得た。また優れた性能や斬新な動作機構をもつ有機強誘電体が次々と開発された結果、「有機系では強誘電体が稀で実現困難」という従来の認識は180度転換できた。更に分子の振動運動の自由度が引き金となり出現した無機物を超える巨大な誘電率($\epsilon > 10^5$)を持つ分子性リラクサーの実現、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、従来の分子性伝導体では不可能と思われていた強い π - d 相互作用に基づく分子性Kondo系の発見がなされた。当初の計画を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進展したと考えられる。本研究を通して、物性発現の最も基本となる分子間の相互作用が、分子内部の自由度によって整理され、第一原理計算に基づく電子状態の解明と精密解析による実験的なデータを直接比較することが出来るようになってきたことの意義は大きい。

A03：スピン自由度を利用した電子相制御

【設定目的】 分子の内部自由度の中で、Feなどの局在3d電子（または局在 π 電子）のスピン自由度を持つ有機伝導体に注目し、局在磁気モーメントの向きを静的外場や電子スピン共鳴などの手法で変化させ、 π - d 相互作用を通して、 π 電子相を積極的制御することを目的とした。

【成果および達成度】 典型的な π - d である λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄では、平面型のBETS分子は ac 面内に積層し伝導層を形成し、アニオン分子FeCl₄はBETS層の間に配置して絶縁層を形成する。Fe³⁺は高スピン($S=5/2$)状態にあり、 π - d 相互作用を通して、伝導 π 電子相はFe3dスピンの作る大きな内部磁場を見る。3dスピンの電子スピン共鳴を起こすことで、この内部磁場はかく乱される。その結果、本物質で出現する磁場誘起超伝導相が抑制されることを発見した。また、鉄フタロシアニン伝導体TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂において、特異な非線形伝導と π - d 相互作用が引き起こす、4桁にもおよぶ巨大磁気抵抗効果を発見した。またこの π - d 相互作用の発現機構について理論的に調べ、その微視的機構を解明した。これらの研究成果は、本研究目的に合致したものであり、期間内に十分な成果を上げたと言える。

A04：光による電子相制御

【設定目的】 テラヘルツから真空紫外域にわたる広い帯域の超短パルス光を積極的に利用し、分子性固体の電子相制御と電子・分子ダイナミクスを検出を行う。具体的には、高時間分解能ポンププローブ分光、時間分解テラヘルツ分光、レーザー光電子分光測定系を新規に構築し、分子性固体の光応答検出手法として最適化する。それを用いて、電子系と分子自由度との相互作用に基づく集団光応答を検出するとともに、その機構を解明する。更に、物質の最適化によって超高速かつ高効率の光誘起相転移とそれに伴う物性制御を実現する。光電子分光については、バンド構造、フェルミ面の直接観測を目指す。

【成果および達成度】 時間分解能15~20フェムト秒の高時間分解能ポンププローブ分光測定系を構築した。それを用いて、交互積層型分子結晶TTF-CAの光誘起中性-イオン性転移が、電子的過程による中性からイオン性への転換と、それに引き続いて起こる分子変形・分子変位及び電荷分布の再構成によって生じることを明らかにした。また、電荷秩序相にある α -(BEDT-TTF)₂I₃の光誘起金属化が、電荷秩序状態にある電荷のコヒーレントな振動と、その電荷の振動と分子内振動との相互作用を通して進行することを見出した。新規光誘起相転移に関しては、時間分解テラヘルツ分光を用いて、(TMTSF)₂PF₆の光励起によるスピン密度波(SDW)融解現象を見出した。そのダイナミクスは、テラヘルツ領域にあるSDWギャップの検出によって直接観測した。更に、当初計画にはなかった研究として高強度テラヘルツ電場パルスによる強誘電分極の高速・高効率制御に初めて成功した。光電子分光に関しては、真空紫外レーザー光源を用いた角度分解光電子分光の手法を確立し、擬二次元伝導体(BEDT-TTF)₃Br(pBIB)のバンド構造やフェルミ面の直接観測を実現した。結果を解析し、バンド構造とフェルミ液体状態を特徴づける準粒子特性を明らかにした。これらの成果は、Phys. Rev. Lett. 誌(5報)、Nature Phys. 誌(1報)、Nature commun. 誌(1報)を含む主要国際誌にて多数公表した。以上のように、最先端のレーザー分光法を分子性固体に適用し、それらの手法でし

か成し得ることができない超高速の電子応答と分子ダイナミクスの検出、新規光誘起相転移の実現、及び、電子構造の精密検出に成功した。これらを踏まえ、当初の計画を上回る成果が得られたと考えている。

A05(a)：新しい電子機能を目指した分子内自由度の開発

[設定目的] π 共役電子系を持つ分子を用いて、電子機能性を持つ新規な物質を開拓する事を目的とした。温度、磁場、圧力、光照射等の外場変化に敏感に応答し、その電子物性に大きな変化を起こす機能性物質を主たる開拓対象とし、外場応答の解析・機構解明も目的とした。

[成果および達成度] 多重不安定性を持つ(EDO-TTF)₂PF₆の相転移の制御と解析を行った。EDO-TTFの一部をそのメチル誘導体で置換した混晶を作製し、多重不安定性要因の部分的抑制に成功した。また、この物質が示す光誘起相転移について、分光学的な実験と電子線回折により、電子状態と結晶構造の経時変化をサブピコ秒の時間分解能で決定した。また、EDO-TTFにふたつのメチル基を導入したDMEDO-TTFを用いて(DMEDO-TTF)₂XF₆ (X = P, As, Sb)を得た。これらが陰イオンの変位と連動してドナー配列が際立った変化を起こす金属-金属転移を起こす事を見出した。(DIETSe)₂FeX₄ (X = Cl, Br)を検討し、磁場印加後ゼロ磁場に戻しても磁気抵抗が消失しないスピントロポロジー現象を見出した。比較的大きな π 共役系を持つ分子として、一連のテトラチアペンタレン(TTP)誘導体を合成し、その陽イオンラジカル塩の構造と物性に対する置換基や π 共役系の化学修飾による効果を検討し、分子内で電荷不均化を起こす物質を得た。さらに、純粋有機物としては世界で第3番目となる超伝導体を得た。光応答部位を持つTTF誘導体を合成し、光伝導性を観測するのみならず、A03班と共同して光励起後の電子状態の変化を解析した。また、光応答部位の窒素原子を利用した遷移金属との配位錯体も開拓した。6つのベンゼン核を正三角形に縮合した共役系に3つのカルボニル基、さらにアルキル基などの置換基を導入した中性ラジカル種、TOT誘導体を開拓した。嵩の小さな置換基を持つ場合でも、室温・大気下で安定に中性ラジカルとして存在し得る化学種が得られた。これらの成果は、研究目的に合致したものであり、期間内に十分な成果を上げたと言える。

A05(b)：新しい電子機能を目指した分子間相互作用の制御

[設定目標] 電子物性創出の根幹をなす物質開発の中で、本課題は、多彩な分子間相互作用に注目し、ファンデルワールス力、水素結合、配位結合などの化学結合制御と、温度、圧力、電場、磁場、光等の外場制御により、従来では見られない電子機能性を有した物質開発および機能性開拓を目的としている。

[成果および達成度] 前者の化学結合制御では、強い水素結合と伝導電子がカップルした新しいモット絶縁体を開発し、50mK まで磁気秩序化しないギャップレスの量子スピン液体であること、またその類塩体は、対称性の良い水素結合を生かして、単ユニット純有機物としては大変珍しい金属状態を示すことを見出した。また、分子の化学修飾で分子間相互作用、ひいては強相関パラメータを制御し、ダイマーモット相と電荷秩序相が競合する系を見出した。たとえば、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ は温度変化で、 β -(BDA-TTF)₂I₃ は圧力印加でダイマーモット相から電荷秩序相へ変化し、更なる圧力で超伝導相が出現すること、また従来のスピン揺らぎでなく、他にも β -(DODHT)₂MF₆ も含めて電荷揺らぎが関係した超伝導であることを見出した。系統的に開発された超伝導体について、第一原理計算により微視的有効モデルを構築し、機構解明を行った。後者の外場制御については、電場印加で、準安定状態を作り出し、また電荷秩序がスライディングして直流-交流発振する系を発見した。このように、化学結合制御および外場制御で、分子間相互作用の自由度を十分に生かした物質開発、および機能性開拓ができ、当初の目標を十分に超える成果を得ることができた。また公募班では、多彩な分子内外自由度を利用した新規機能分子性物質が開発され、着実に成果を上げた

4. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況（1 ページ程度）

研究推進時に問題が生じた場合には、その問題点とそれを解決するために講じた対応策等について具体的に記述してください。また、組織変更を行った場合は、変更による効果についても記述してください。

(1) 分子性導体の分野では、諸外国で日本の材料開発力が高いことが最近評価されるようになってきている。その事をもっと内外にアピールしていく方策を考える必要がある。

このためには、国外の多くの研究者が集う規模の大きな国際会議を開催するのが一つの方法と考えられる。本領域研究の期間中に、当該研究分野で最大規模の2つの国際会議、ISCOM2009 と ICSM2010 をそれぞれ主催、協賛することができ、これが本領域研究および我が国の研究の大きなアピールの場になった。

(2) 外国人の国際ワークショップへの招聘などでは、限られた拠点研究者との連携に止まり、一方的に日本が希望する形の研究協力になってしまっている。世界のハブとしての立場からは、海外研究者の望む形を考慮したり、直接海外の若手に情報発信することが望まれる。

この問題に対し、他の国内プロジェクトや海外の機関と国際シンポジウムや国際スクール（特に国外で開催）を複数共催することで、海外の幅広い研究者との交流・連携を図った。

(3) この3年ほど世界規模でのヘリウムの供給制限および値上げで、研究に支障が出るが増えた。特に平成24年度後半はアメリカからの液体ヘリウム供給が制限され、低温実験がほとんどできず、物質開発研究に支障を来した。（日大、理科大、物材機構、ほか多数）特に有効な対策は取れなかった。これは、液体ヘリウムを用いる研究のすべてに大きなリスクがあることを示唆している。一方で、この様な状況下でも寒剤供給に多数の専任教員が参画・指導し、液体の形で多量のヘリウムをストックし使用後の蒸発ガスの回収率を高いレベルに保った京大では、大気中での試料への冷ガス吹付などの大気放出型のヘリウム利用実験以外には支障はなかった。この事例は研究機関のインフラ維持・整備に研究者の意思が直接に反映される仕組みが存在する事の重要性を示している。

(4) 震災関連で、直接の設備破損は免れたものの、2011年の夏まで、たび重なる余震で測定停止と再調整の繰り返しを余儀なくされた。計画停電（大学では結局は実施されず）への備えが必要であった。（日大、他多数）

2011年夏季節電期間に、長期間の装置停止や立ち入り制限を受けた。昼間の電力消費ピーク時の使用見合わせには進んで協力したいが、大学の事務サイドが一方的に決めた昼夜を問わない使用制限の対象になって困った。（理科大）特に有効な対策は取れなかった。

(5) 合成実験特に結晶作成のための実験補助研究員を探すのに苦労した。かなりの合成能力を持つポストドクや研究員は非常に少ない。原因として、人材育成の問題もあるのではないかと考える。また雇用した研究員はいずれも女性で就職問題も深刻であった。（日大）

(6) 博士後期課程への進学率が低く、研究に多大な貢献が期待できる若い力が常に不足する事態となっている。博士前期課程の学生は1年次後半から就職活動が始まり、十分に研究ができる時間的余裕がなかった。学問の次世代育成には大きな問題であると考え。全国的な対策が必要であろう。

5. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況（1ページ程度）

研究領域内での若手研究者育成の取組及び参画した若手研究者の研究終了後の動向等を記述してください。

- ・若手研究者の育成のため、若手研究者が企画運営し、発表する国際ワークショップ
International workshop on Theories on Strongly Correlated Molecular Conductors (SCMC) : 2009年9月17日-9月19日（成田、日本）を主催した。
- ・ほぼ毎年行われる「有機固体若手の会・冬の学校」の参加者に旅費援助して来た。（2009,2010,2011）
- ・東工大が主体となっていて行われている若手研究者インターナショナルトレーニングプログラム、Japan-Europe-US international Training Program for Young Generation in Molecular Materials Science for Development of Molecular Devices,（毎年開催の若手スクール）への旅費の援助行って来た（2009-2012）
- ・若手の外国研究経験奨励のため、旅費滞在費の援助を行った。（2012年4件）

若手研究者の動向

異動前所属	異動時期	異動後所属
京都大学 物質-細胞統合システム 拠点 博士研究員	2009年4月	京都大学 低温物質科学研究センター 助教
物質・材料研究機構 超伝導物性ユ ニット PD	2010年1月	東大物性研 助教
東京大学物性研究所 助教	2010年1月	東京大学大学院工学系研究科 准教授
東京大学物性研究所 PD	2010年4月	大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授
東京大学 物性研究所 助教	2011年4月	神戸大学理学研究科准教授
理化学研究所 専任研究員	2011年4月	東邦大学 理学部 准教授
理化学研究所 基礎特別研究員	2011年4月	大阪大学 理学研究科 化学専攻 助教
名古屋大学 高等研究院 特任講師	2011年4月	名古屋大学大学院 理学研究科 准教授
大阪大学大学院理学研究科PD	2012年1月	東京大学 物性研究所 新物質科学研究部門 助教
東京大学大学院理学系研究科 D3	2012年4月	気象庁
京都大学大学院 人間・環境学研究科 助教	2012年7月	東京大学大学院工学系研究科 附属量子相エ レクトロニクス研究センター 特任講師
物質・材料研究機構 超伝導物性ユ ニット PD	2012年8月	北海道大学 応用物理学部門 助教
分子科学研究所 物質分子科学研究 領域 電子物性部門 助教	2012年12月	新潟大学 研究推進機構 機器分析センター 准教授
理化学研究所加藤分子物性研究室	2013年4月	東京大学物性研究所 准教授
日本大学文理学部化学科助教	2013年4月	日本大学文理学部化学科准教授
大阪大学大学院 理学研究科 助教	2013年4月	愛媛大学 理学研究科 准教授

学生 → PD 3人 学生 → 助教 1人 PD → 助教 7人
 PD → 准教授 1人 助教 → 特任講師 1人 助教 → 准教授 11人
 特任講師 → 准教授 1人

6. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）（1 ページ程度）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

[主要設備] 本学術領域では、いくつかの大型設備（1000 万以上）の設置・運転を行ってきた。下記にその使用状況をまとめる。

装置名	使用状況
スプリット型超伝導磁石（約 2200 万円）	平成 21 年度末に学習院大学に導入された。高精度で磁場印可方向を制御した NMR 実験が可能になり、順調に稼働している。
He ガス吹き付け低温装置（約 1500 万円）	平成 20 年度末に購入した X 線回折装置に付属させる He ガス吹き付け型の試料冷却装置は名古屋大学に設置され、主に A03 班や A05 班との共同研究に利用され、順調に稼働している。
全固体一体型フェムト秒再生増幅器（約 2100 万円）	平成 20 年度東京大学理学系研究科に設置した。本レーザーシステムを用いて、低次元有機導体の精密テラヘルツ分光、光ポンプテラヘルツプローブ分光システムを構築した。本装置は、現在順調に稼働しており、光ポンプテラヘルツ分光実験、高強度テラヘルツパルス光源を励起光源とする実験に使用している。
極低温光電子分光測定用クライオスタット（約 600 万円）	平成 21 年度東京大学物性研究所に設置した。光電子分光システムへの組み込みはすでに完了し、精密な測定に使用できるよう最終調整を行っている。調整が終了次第、低温度スケールの電子相転移を示す物質の光電子分光測定に使用する計画である。
単結晶自動 X 線構造解析装置（一式）（約 1700 万円）	平成 20 年度東京大学物性研究所に設置し、順調に稼働している。A05b 班で合成した単結晶において、通常の X 線構造解析ばかりでなく、外場下でも観測している。たとえば、電荷秩序の外場（電流）応答変化の観測にも成功している。
励起レーザー内蔵型フェムト秒再生増幅器 一式（約 2000 万円）	平成 22 年度東京大学新領域創成科学研究科に設置した。本レーザーシステムを用いて、光ポンプー広帯域（1~15 THz）テラヘルツプローブ分光システムを構築した。本装置は、現在順調に稼働しており、光ポンプーテラヘルツプローブ分光実験に使用している。

[総括班経費の効果的使用]

総括班経費は主に

- ・ 領域会議（計 7 回）
- ・ 国際会議、国際スクール、ワークショップの開催費用（主催または協賛 10 回）
- ・ 国内研究会、若手冬の学校（計 13 回）

の開催費用に充てられた。特に 2 つの国際会議（主催）

- ・ International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012)
- ・ International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets ISCOM2009

では、200 人規模の国内外の参加者を集め、本研究分野の発展に繋がる活発な研究討論が行われた。

また、大学院学生、PD、助教レベルの若手の短期海外共同研究支援にも使われた。

7. 総括班評価者による評価（2 ページ程度）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

本領域ではこの研究分野で顕著な活躍をされて来た4人（後半から3人）の先生方にアドバイザーとなっただけ、助言等を受けて来た。終了に当たり、下記の評価・総評を得た。

鹿兒島誠一（明治大）

本領域研究は、中間評価で A+ という高い評価を受け、研究の最終年度を終えようとしている。このプロジェクト研究の運営上の特徴は、外国を含む関係他分野との交流に力が入られたことであろう。まずは、研究態勢の維持・運営の任務を担ってこられた皆様のご苦勞に感謝したい。

研究成果の新たなキーワードは、各種報告書などにも書かれているように、量子スピン液体、分子性結晶の強誘電性、光による伝導性の制御、磁場による誘電性、超短パルス光励起による不安定状態などであろう。これらのキーワードと「分子の自由度」との関係は容易に想像がつくとおりである。

さて、次は何だろうか。これは「衆目が一致」するものであってはなるまい。一人一人の研究者が我が道を行くなかにこそ、新たな展開があるに違いない。中間評価では「より挑戦的な課題を推進し、従来の分子性固体の次元を超えた、我が国オリジナルの新学術領域を創成することを」期待されている。科研費による研究といえども基礎研究であるから、「我が国オリジナル」にこだわる必要はない。ぜひとも「我がオリジナル」を目指していただきたい。

福山秀敏（東京理科大）

本研究領域は物性物理学と固体化学の連携に基づき「分子性結晶」における（1）電子相の開拓、（2）外部刺激による電子相制御、（3）分子および分子配列の開発と制御、を目指して発足した。（1）（2）については「スピン液体」「Dirac 電子」等世界的に大きな注目を集める顕著な成果を挙げに研究活動は極めて順調に展開された。

「スピン液体」については P. W. Anderson が 1971 年に予言して以来その実現を目指して世界中が競っていたが、本領域代表が 2003 年についてそれに成功した。その後別種の「スピン液体」が本領域メンバーによって合成されそれらの共通性と個別性が明らかにされたが、正体はいまだに謎であり、解明が待たれる。なお、「スピン液体」の最初の例において発見された「モット絶縁体での誘電異常」は「モット絶縁体」の概念を拓げる重要な成果であり、反強磁性・スピン液体という磁氣的性質と低エネルギー電荷励起との関連の解明は今後の課題である。

「固体中のニュートリノ」ともいふべき「Dirac 電子」の本領域メンバーによる発見とその物性探求については「グラフェン」と比較しつつ共通性と特異性が明らかにされた。とりわけ crossing point 近傍でのホール係数の化学ポテンシャル依存性に関して、ホール係数によって「有効キャリア数」を決定するという伝統的な手法がまったく不適切であるとの理論予言とそれについての詳細な実験検証は「教科書的」意義を持ち、今後 topological insulator における電気伝導等の理解においても役割を果たすと想像される。加えて他の系における「Dirac 電子」の実現による広汎な研究展開を期待したい。

本領域では上記のように「分子性結晶」物性研究において顕著な成果を挙げた。この成果を踏まえることにより今後異なったしかし相互に関連する2つの方向への研究の展開が可能であると期待する。一つは、ポリマー・有機デバイス・太陽電池等有機材料に関する基礎物性研究、他方はアミノ酸・タンパク質、塩基・DNA 等生物物質科学研究、である。実際、後者に関連して、本領域メンバーにより世界に先駆けて合成され、その電子状態の詳細が追求された「単一分子種金属」(single component molecular metals)

は金属タンパク質と共通の要素を持っていることは注目に値する。生物系モデル物質・有機材料いずれの観点からも新しい「分子系」の開発を期待したい。

榎 敏明 (東京工業大学)

本新学術領域も最終年度を迎え、5年間の研究推進も3月で終了となります。この間の代表者鹿野田先生を始め、総括班、参加された研究者の方の精力的な研究推進に大きな感銘を受けるとともに、得られた素晴らしい研究成果の世界の分子性導体研究の中での大きな存在感を感じております。

1950年代に赤松、井口、松永先生らによって、有機分子に伝導性があることが発見され、分子性導体の歴史の扉が日本から開かれました。その後、分子伝導体の研究は世界に広がり、1973年に金属性分子伝導体 TTF・TCNQ、1979年には TMTSF 錯体での有機超伝導が発見され、分子伝導体の研究が大きな学問分野となりました。この中で、当初のきっかけを作った日本での研究は次第に存在感が薄れ、欧米諸国の研究がこの分野をリードしてきました。1980年代になると日本での若手研究者を中心とした研究の萌芽が生まれ、BEDT-TTF等の新規物質を用いた物質開拓と、構造解析、伝導測定、バンド計算、低次元電子系の物理の研究が一体となって研究が進められ、幅広い、包括的な分子伝導体の研究分野が構築され、日本がその後のこの分野の研究を大きくリードする基礎が築かれました。この中で、特定領域研究等の研究プロジェクトが継続的に生まれ、分子性伝導体の組織的な研究活動が行われ、研究コミュニティが成長してきました。

本新学術領域研究はこのような日本の分子性導体研究の歴史を基礎に、新たに”分子自由度”を基軸として物質開拓研究を進めてきました。新物質の開拓、新しい電子相・磁性相の発見、特異な新規現象の発見、新しい手法の導入、電子デバイスへの展開等、本プロジェクトに参加した研究者の貢献は極めて大きなものがあります。そのことは ICSM や ISCOM 等のこの分野の主要国際会議での本プロジェクト参加者の大きな貢献や研究発信から明白な事実であります。現在、世界の分子性導体研究は日本のリーダーシップ無しには語れないものがあり、取り分け本新学術領域研究の存在がこのことに重要な役割を果たしております。

一方、翻って日本の研究活動を見ますと、世界の研究の中でのその地盤沈下の急激な進行には目を覆うものがあります。私は雑誌 Carbon の編集委員をしておりますが、二次電池材料、キャパシタ、炭素ナノチューブ、グラフェン等の十八番を持ち、アジアの中でトップの投稿数を有していた日本は、現在、中国、韓国、インドに抜かれ、4位となっております。日常的な雑誌編集作業の中で、日本の地盤沈下を実感として肌で感じております。

分子性導体は、基礎科学としての展開は勿論、次世代電子デバイス応用を担うものとして極めて重要な分野となっております。このような厳しい日本を取り巻く世界の中で、本新学術領域研究の5年間の研究成果を踏まえ、本プロジェクト参加の研究者が過去の栄光に自己満足することなく、リーダーシップをもって、分子性導体、分子性機能物質の新しい独創的な研究を展開し、日本の研究を大いに世界に発信して行くことを期待しております。

8. 主な研究成果（発明及び特許を含む）【研究項目毎または計画研究毎に整理する】

（3ページ程度）

新学術領域研究（公募研究含む）の研究課題を元に発表した研究成果（発明及び特許を含む）について、図表などを用いて研究項目毎に計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。

A01：分子配列自由度を利用した新規電子相の開拓

計画研究では、1) 擬2次元伝導体のモット転移が電荷自由度とスピン自由度の双方で非従来型の臨界性を示すこと、モット転移がスピン状態に強く影響されること、ドーパされたモット絶縁体は、電子相関により禁止されたホールの2重占有が許される圧力で、非フェルミ液体-フェルミ液体転移と超伝導転移温度の極大を示すこと（下図）を明らかにした：2) α -(ET)₂I₃における Dirac 電子系が強い電子相関を持ち、強磁場中で強磁性量子ホール状態にあること、ある磁場領域では電子相関により新規な電子相が発現する可能性があること、また、Dirac 電子の波動関数が波数空間でノードを持ち物性に強い影響を与えることを示した[A02 との共同研究]：3) 中性-イオン性転移は電荷移動と格子2量体化が結合した（反）強誘電現象であるが、その典型物質である TTF-QCl₄ の高温高压域において電荷移動転移と格子2量体化が分離して常磁性相が出現することを示し、その磁性を明らかにした[A02, A04 との共同研究]。4) 分子性導体における多軌道効果が、分子軌道の左右の部分軌道の結合および反結合軌道として記述されることを見いだした。5) 単一成分分子性導体の多軌道が織り成す多様な磁性を明らかにした [A02 との共同研究]。公募研究では、上記の研究に関連して、1)モット転移に対する乱れの効果が明らかにされ、2) スピン液体状態における誘電率と赤外吸収の観測より、電荷自由度が関与している可能性が指摘され、3)Dirac 電子系が大きなネルンスト効果を示し、強磁場中においてヘリカル端電流が流れることが示された。また、4) 加圧環境下における電解結晶成長、走査型トンネル顕微鏡による電子相の観察、微小結晶の比熱測定法などの開発が進められた。

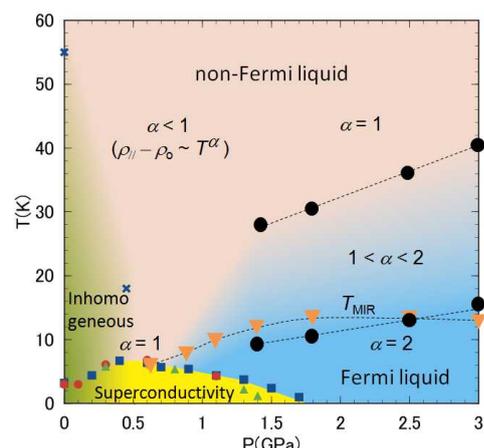


図 ドーパされたモット絶縁体物質 κ -(ET)₄Hg_{2.89}Br₈ の温度-圧力相図

A02：分子軌道設計による新規電子相の開発

物質開発では(1)モット絶縁体 EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ が量子スピン液体 (QSL) であり、混晶化による QSL と反強磁性秩序や電荷秩序との競合を観測した。(2)単一分子性稀薄磁性合金[Ni_{1-x}Cu_x(tmdt)₂]の磁化率と電気抵抗の測定結果に基づき、分子性 Kondo 系を提唱した。(3)水素結合や π 分子軌道の外部要因への高い感受性を利用した新たな誘電体や電子相の開拓を課題とし、① 酸-塩基超分子として、アニル酸類とフェナジンやピリジン類などの塩基を共晶化した結晶では、計 12 例の新規強誘電体を発見②単一成分系分子クロコン酸では、 π 軌道と陽子移動が結合して強誘電性を室温で発揮でき、自発分極値として有機系で最高かつ無機材料 BaTiO₃ に迫る性能を得た。③電荷移動錯体については、TTF-BA の自発分極の磁場制御性や TTF-CA の電子型強誘電性を見いだした。④分子の骨格変格に伴う誘電率が 10⁵ を超える巨大な誘電率を持つ分子性リラクサー系を開発した。理論計算では単一分子性金属・有機強誘電体について、電子状態の解明を行なった。Au(tmdt)₂ について、静水圧が電子状態に及ぼす影響を、フェルミ準位近傍の Au5d 軌道のエネルギー変化と磁性の発現に着目し調べた。TTF-QBrCl₃ の自発分極を計算し、その発現機構を調べた。公募研究では、電子密度精密解析では SPring-8 において単結晶 X 線回折実験が可能な冷凍機を立ち上げ 多くの単結晶の精密な構造解析を行いその電子密度解析を行った。Li@C₆₀ の Li の内包証明を行い、この系の電氣的な自由度による応用の可能性を明らかにした。粉末回折では、構造決定法の高度化を行い、20 を超える多自由度の構造決定をルーチンワークとして可能にした。世界最高となる配向の自由度 45 の分子性固体電解質の構造

決定に成功した。

A03：スピン自由度を利用した電子相制御

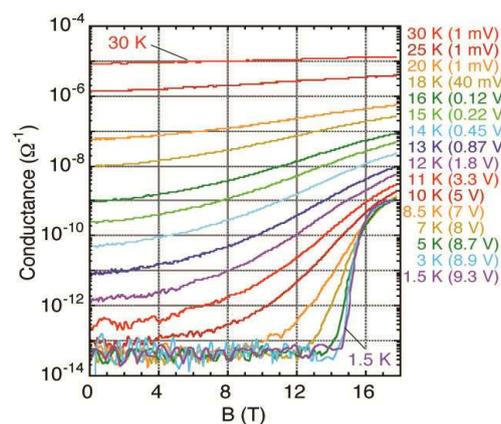
典型的な π - d である λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ では、平面型の BETS 分子は ac 面内に積層し伝導層を形成し、アニオン分子 FeCl₄ は BETS 層の間に配置して絶縁層を形成する。Fe³⁺ は高スピン ($S=5/2$) 状態にあり、 π - d 相互作用を通して、伝導 π 電子相は Fe3d スピンの作る大きな内部磁場を見る。3d スピンの電子スピン共鳴を起こすことで、この内部磁場はかく乱される。その結果、本物質で出現する磁場誘起超伝導相が抑制されることを発見した。また、鉄フタロシアニン伝導体

TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ において、特異な非線形伝導と π - d 相互作用が引き起こす、4 桁にもおよぶ巨大磁気抵抗効果を発見した。

(図) この π - d 相互作用の発見機構について理論的に調べ、その微視的機構を解明した。公募研究では、TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の詳細な NMR 研究から、この系が必ずしも周期的な電荷秩序ではなく、ガラス的になっていることが明らかとなった。また、量子スピン系物質 EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の磁気トルク測定から、この系が 30 mK まで常磁性であり、ウイルソン比から、スピンの自由度を持っていることが明らかとなった。

A04：光による電子相制御

計画研究では、分子性固体の研究に適した高時間分解能(20 fs 以下)を有する過渡反射分光測定系を新規に構築し、TTF-CA の光誘起中性-イオン性転移、及び、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の光誘起電荷秩序絶縁体-金属転移における電荷と分子のダイナミクスを検出した。TTF-CA の中性相を光励起することによるイオン性への転移は、i) 約 20 fs で生じる電子的過程によるイオン性ドメインの形成、ii) 電子分子内振動相互作用に起因する分子変形とスピンパイエルス機構に起因する分子変位及びそれらに伴う電荷分布再構成によるドメインの安定化、によって生じることがわかった(図1左)。一方、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の電荷秩序相の光誘起金属化は、電荷秩序状態にある電荷のコヒーレントな振動と、その電荷の振動と分子内振動の相互作用を通して生じることが解った(図)。このように、最先端の時間分解レーザー分光を用いて、これまで未解明だった光誘起相転移における電荷と分子の超高速ダイナミクスの検出に成功し、光誘起相転移の微視的機構を解明した。



図：鉄フタロシアニン伝導体 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の巨大磁気抵抗効果

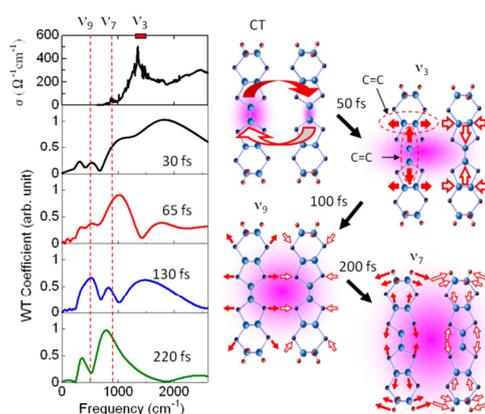
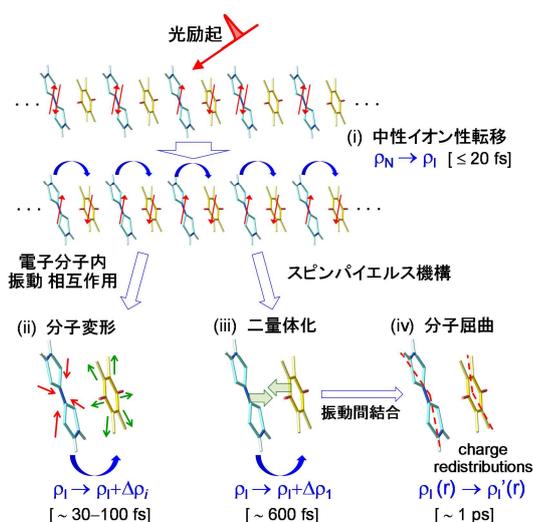


図 光誘起中性-イオン性転移(左)及び電荷秩序絶縁体-金属転移(右)の概念図。

さらに、高強度テラヘルツ波発生技術が確立され、それを用いることにより有機強誘電体の分極の高速・高効率制御など、新しいタイプの電子相制御が達成された。公募研究では、有機強誘電体 (α -(BEDT-TTF)₂I₃) とその関

連物質) の分極ドメインの低温でのイメージングや光誘起絶縁体—金属転移に関する理論的研究が進展した。

A05(a) : 新しい電子機能を目指した分子内自由度の開発

計画研究では、多数の新規機能性物質を開拓するとともに、既知・新規物質が示す相転移機構の解明も試みた。後者の一例として、A04 との共同研究による(EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移における結晶構造の時間分解測定がある。電荷秩序化相である低温相から金属相(高温相)に転移する際の主な構造変化として、Charge-な EDO-の並進、PF₆ 陰イオンの回転を伴う並進、および、Charge-な EDO-TTF の湾曲した形状の平面化が起きる。それぞれの進行割合を ζ_F , ζ_P , ζ_B で表示し、光誘起相転移の過程ではこれらが独立に経時変化すると仮定した。0.4 ps の時間分解能を持つ電子線回折法を用い、励起光照射後の各時刻での Bragg 反射の強度を最もよく再現する ζ_F , ζ_P , ζ_B を求めた。これらの経時変化は、本光誘起相転移においては平面的な EDO-TTF と陰イオンの変位が先行して起こり、湾曲した EDO-TTF の平坦化はその後に起きていることを示している。この実験により分子の持つ位置と形状の自由度が発揮される順序が明らかになった。新規物質の開拓研究においては、極めて稀な純粋有機物超伝導体である(EtDTET)(TCNQ)をはじめとして、分子内電荷不均化が起きる物質、光伝導性を示す TTF 誘導体、大気下室温においても安定に存在する中性ラジカル種など、多様かつ特異な新規物質の開拓に成功した。

A05(b) : 新しい電子機能を目指した分子間相互作用の制御

分子間相互作用の自由度を利用して、機能性物質開発、および電子機能発現を行った。化学結合制御では、(1) 図のように、強い水素結合を利用し、単ユニットから成る純有機分子性物質を開発し、通常の 2 成分電荷移動錯体でなく、単ユニットでも金属状態を発現することを見出した。(2) (1) の類縁のモット絶縁体を開発し、静磁化率、トルク、比熱測定を行い、50mK まで長距離秩序化しないギャップレスの量子スピン液体であることを発見した。[A02, 03, 04 と共同研究]。(3) 分子修飾により強相関秩序パラメータを系統的に変化させ、ダイマーモット絶縁相と電荷秩序相が競合する圧力有機超伝導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆[A01, 04 と共同研究]と β -(BDA-TTF)₂I₃[A02, 04 と共同研究]、およびアニオンにより多彩な電荷秩序を形成する β'' -DODHT₂MF₃ について、超伝導出現に電荷揺らぎが深く関わっていることを明らかにした。さらに、 β -(BDA-TTF)₂X (X = PF₆, AsF₆, I₃) については、第一原理計算で微視的な有効モデルを構築し、超伝導機構の解明を行った。電場応答では(4) β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ が 50K で非線形伝導および電場誘起準安定状態を、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ が電荷秩序のスライディングで、直流—交流発振をすることを見出した。このように、プロトン—電子系分子性物質および電荷秩序系超伝導体での物質開発と理論的解明、また電場応答での機能性開拓で、分子間相互作用の自由度を制御した新しい電子機能の出現に成功し、大きな成果を上げることができた。

A05 では公募研究においても多数の機能性新規物質が合成された、一例として、カルボキシル基を持つ TTF 誘導体のアンモニウム塩が開拓され、これがセルフドーピングにより高い導電性を示し、また、NH₄ と ND₄ 塩で導電挙動が際立って異なる強い同位体依存性が見られた。

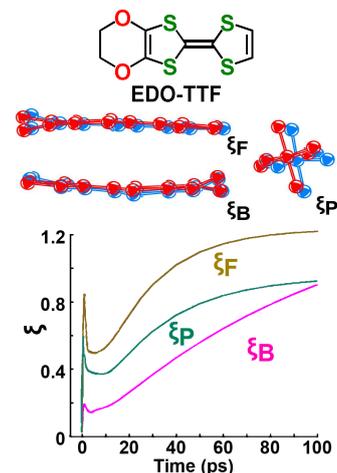


図: EDO-TTFの化学構造(上段)と(EDO-TTF)₂PF₆の構成成分の低温相(青色; $\zeta_i = 0$)と高温相(赤色; $\zeta_i = 1$)における位置と形状の差異($i = F, B, P$ 中段)、および、光誘起相転移過程における構造パラメーター($\zeta_F, \zeta_P, \zeta_B$)の時間変化(下段)。

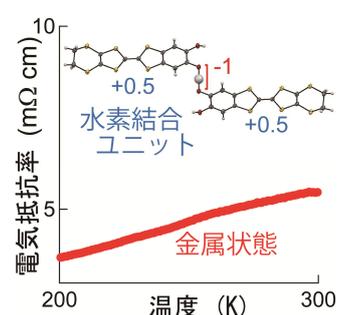


図: 強い水素結合を利用した対称性の良い開殻ユニットから成る結晶を作成した。従来型の、2成分以上の電荷移動錯体ではなく、本研究項目では、単ユニットを構成成分とする純有機凝集体で金属状態を実現した。

9. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5ページ程度）

新学術領域研究（公募研究含む）の研究課題を元に発表した研究成果（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。論文の場合、計画研究・公募研究毎に順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に*印を付してください。また、一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

論文総数 790 編

[A01 計画]

F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai, “Charge-cluster glass in an organic conductor”, *Nature Physics* [査読有] (2013) in press

Y. Suzumura, A. Kobayashi, “Zero-Gap State in α -(BEDT-TTF)₂I₃ under Hydrostatic Pressure”, *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] **82** (2013) 044709-1-5

M. Tsuchiizu, Y. Omori, Y. Suzumura, M.-L. Bonnet, and V. Robert, “Ab initio derivation of multi-orbital extended Hubbard model for molecular crystals” *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 044519-1-15 [査読有]

K. Kanoda and R. Kato, “Mott physics in organic conductors with triangular lattices”, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* [査読有] **2** (2011) 167-188

K. Hiraki, S. Harada, K. Arai, Y. Takano, T. Takahashi, N. Tajima, R. Kato and T. Naito, “Local Spin Susceptibility of α -D₂I₃ (D=bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS) and bis(ethylenedithio)dithia-diselenafulvalene (BEDT-STF)) Studied by ⁷⁷Se NMR”, *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] **80** (2011) 014715-1-6

F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe, G. Saito, “Magnetic and non-magnetic phases of a quantum spin liquid”, *Nature* [査読有] **471** (2011) 612-616

K. Hiraki, M. Kitahara, T. Takahashi, H. Mayaffre, M. Horvatic, C. Berthier, S. Uji, H. Tanaka, B. Zhou, A. Kobayashi and H. Kobayashi, “Evidence of Charge Disproportionation in λ type BETS based organic superconductors” *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] **79** (2010) 074711-1-4

F. Kagawa, K. Miyagawa, K. Kanoda, “Magnetic Mott criticality in a kappa-type organic salt probed by NMR”, *Nature Physics* [査読有] **5** (2009) 880-884

[A01 公募]

N. Tajima, S. Sugawara, R. Kato, Y. Nishio and K. Kajita, “Effects of Zero-Mode Landau Level on Inter-Layer Magneto resistance in Multilayer Massless Dirac Fermion Systems”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **102** (2009) 176403-1-4.

K. Sano, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, “Electron localization near the Mott transition in the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **104** (2010) 217003-1-4

S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato, “Gapless Spin Liquid of an Organic Triangular Compound Evidenced by Thermodynamic Measurements” *Nature Commun.* [査読有] **2** (2011) 275-1-6

Md. Nuruzzaman, K. Yokogawa, H. Yoshino, H. Yoshimoto, K. Kikuchi, T. Kaihatsu, J. Yamada, and K. Murata, “Uniaxial-Strain-Orientation Dependence of the Competition between Mott and Charge Ordered Phases and their Corresponding Superconductivity of β -(BDA-TTP)₂I₃”, *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] **81** (2012) 124703 (7 pages)

Shingo Yonezawa, T. Kajikawa, and Yoshiteru Maeno, “First-Order Superconducting Transition of Sr₂RuO₄”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **110** (2013) 077003-1-5.

[A02 計画]

*S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, Y. Tokura, “Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal”, *Nature* **463** (2010) 789-792 [査読有]

S. Aoyagi, E. Nishibori, *H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, *H. Tobita, “A layered ionic crystal of polar Li@C₆₀ superatoms”, *Nature Chemistry* **2** (2010) 678-683 [査読有]

*T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, R. Kato, “Instability of a quantum spin liquid in an organic triangular-lattice antiferromagnet”, *Nature Physics* **6** (2010) 673-676 [査読有]

B. Zhou, Y. Imai, *A. Kobayashi, Z. M. Wang, H. Kobayashi, “Giant Dielectric Anomaly of a Metal-Organic

Perovskite with Four-Membered Ring Ammonium Cations”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 11441-11445 [査読有]
S. Ishibashi, *K. Terakura, “Electronic Structure of Cu(tmtd)₂ Studied with First-Principles Calculations”, *Crystals* **2** (2012) 210-221 [査読有]
Y. Idobata, B. Zhou, *A. Kobayashi, H. Kobayashi, “Molecular Alloy with Diluted Magnetic Moments-Molecular Kondo System”, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 871-874 [査読有]

[A02公募]

M. Tamura, *R. Kato, “Variety of valence bond states formed of frustrated spins on triangular lattices based on a two-level system Pd(dmit)₂”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** (2009) 024304 [査読有]
M. Ishikawa, T. Asari, M. Matsuda, H. Tajima, N. Hanasaki, T. Naito, *T. Inabe, “Giant magnetoresistance response by the π -d interaction in an axially ligated phthalocyanine conductor with two-dimensional stacking structure”, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 4432-4438 [査読有]
T. Kawamoto, *T. Mori, D. Graf, J. S. Brooks, Y. Takahide, S. Uji, T. Shirahata, T. Imakubo, “Two-dimensional superconductivity in the layered organic superconductor $\kappa_{\text{H}}(\text{DMEDO-TSeF})_2[\text{Au}(\text{CN})_4](\text{THF})$ with thick dielectric insulating layers”, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 147005-1-5 [査読有]

[A03 計画]

T. Konoike, K. Uchida, *T. Osada, T. Yamaguchi, M. Nishimura, T. Terashima, S. Uji, J. Yamada, “Magnetothermal instability in the organic layered superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂”, *Phys. Rev. B* [査読有] **79** (2009) 054509-1-5
M. Kimata, Y. Takahide, A. Harada, H. Satsukawa, K. Hazama, T. Terashima, *S. Uji, T. Naito, T. Inabe, “Interplay between magnetism and conductivity in the one-dimensional organic conductor TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂”, *Phys. Rev. B* [査読有] **80** (2009) 085110-1-6
*H. Seo and Y. Motome, “Spiral charge frustration in molecular conductor DI-DCNQI₂Ag”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **102** (2009) 196403-1-4.
*S. Uji, M. Kimata, S. Moriyama, J. Yamada, D. Graf, and J. S. Brooks, “Density-of-State Oscillation of Quasiparticle Excitation in the Spin Density Wave Phase of (TMTSF)₂ClO₄”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **105** (2010) 267201-1-4
*Y. Oshima, H. Nojiri, S. Uji, J. S. Brooks, T. Tokumoto, H.-B. Cui, R. Kato, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, “Breakdown of the Field-Induced Superconductivity by Dynamical Spin Reversal”, *Phys. Rev. B* [査読有] **86** (2012) 024525-1-7
H. Matsuura, *M. Ogata, K. Miyake, and H. Fukuyama, “Theory of mechanism of π -d interaction in iron-phthalocyanine”, *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] **81** (2012) 104705-1-8.
*S. Uji, K. Kodama, K. Sugii, T. Terashima, Y. Takahide, N. Kurita, S. Tsuchiya, M. Kimata, A. Kobayashi, B. Zhou, and H. Kobayashi, “Magnetic torque studies on FFLO phase in magnetic-field-induced organic superconductor λ -(BETS)₂FeCl₄”, *Phys. Rev. B* [査読有] **85** (2012) 174530-1-6
H. Yoshimi, *H. Seo, S. Ishibashi, and S. E. Brown, “Tuning the magnetic dimensionality by charge ordering in the molecular TMTTF salts”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **108** (2012) 096402-1-5.

[A03 公募]

*K. Furukawa, T. Hara, and T. Nakamura, “Anomalous Temperature Dependence of g-tensor in Organic Conductor, (TMTTF)₂X (X = Br, PF₆ and SbF₆)”, *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] **78** (2009) 104713/1-6.
*S. Yasuzuka, H. Koga, Y. Yamamura, K. Saito, S. Uji, T. Terashima, H. Aizawa, K. Kuroki, M. Tsuchiizu, H. Akutsu, J. Yamada, “Small Fermi Pocket in Layered Organic Superconductor β -(BDA-TTP)₂SbF₆”, *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] **81** (2012) 035006-1-2.
D. Watanabe, *M. Yamashita, S. Tonegawa, Y. Oshima, H. M. Yamamoto, R. Kato, I. Sheikin, K. Behnia, T. Terashima, S. Uji, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Novel Pauli-paramagnetic quantum phase in a Mott insulator”, *Nature commun.* [査読有] **3** (2012) 1090-1-6

[A04 計画]

K. Itoh, H. Itoh, M. Naka, S. Saito, I. Hosako, N. Yoneyama, S. Ishihara, T. Sasaki, and *S. Iwai, “Collective Excitation of an Electric Dipole on a Molecular Dimer in an Organic Dimer-Mott Insulator”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **110** (2013) 106401-1-5
*T. Kiss, A. Chainani, H. M. Yamamoto, T. Miyazaki, T. Akimoto, T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Watanabe, C.-T. Chen, A. Fukaya, R. Kato and S. Shin, “Quasiparticles and Fermi liquid behavior in an organic metal”, *Nature*

Commun. [査読有] **3** (2012) 1089-1-6

S. Tao, N. Ohtani, R. Uchida, T. Miyamoto, Y. Matsui, H. Yada, H. Uemura, H. Matsuzaki, T. Uemura, J. Takeya, and *H. Okamoto, “Relaxation dynamics of photoexcited excitons in rubrene single crystals using femtosecond absorption spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **109** (2012) 097403-1-5

S. Wall, D. Brida, S. R. Clark, H. P. Ehrke, D. Jaksch, A. Ardavan, S. Bonora, H. Uemura, Y. Takahashi, T. Hasegawa, *H. Okamoto, G. Cerullo, and A. Cavalleri, “Quantum interference between charge excitation paths in a solid-state Mott insulator”, *Nature Phys.* [査読有] **7** (2011) 114-118

H. Uemura and *H. Okamoto, “Direct Detection of the Ultrafast Response of Charges and Molecules in the Photoinduced Neutral-to-Ionic Transition of the Organic Tetrathiafulvalene-*p*-Chloranil Solid”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **105** (2010) 258302-1-4

Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, *S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and K. Yonemitsu, “Early-Stage dynamics of Light-Matter Interaction Leading to the Insulator to metal Transition in a Charge Ordered Organic Crystal”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **105** (2010) 246402-1-4

S. Watanabe, R. Kondo, S. Kagoshima, and *R. Shimano, “Observation of ultrafast photo-induced closing and recovery of the spin-density-wave gap in (TMTSF)₂PF₆”, *Phys. Rev. B* [査読有] **80** (2009) 220408-1-4(R) (Editors’suggestion)

H. Kishida, H. Takamatsu, K. Fujinuma, and *H. Okamoto, “Ferroelectric nature and real-space observations of domain motions in the organic charge-transfer compound tetrathiafulvalene-*p*-chloranil”, *Phys. Rev. B* [査読有] **80** (2009) 205201-1-7

Y. Kawakami, *S. Iwai, T. Fukatsu, M. Miura, N. Yoneyama, T. Sasaki, and N. Kobayashi, “Optical Modulation of Effective On-Site Coulomb Energy for the Mott Transition in an Organic Dimer Insulator”, *Phys. Rev. Lett.* [査読有] **103** (2009) 066403-1-4

[A04 公募]

*T. Oka, “Nonlinear doublon production in a Mott insulator: Landau-Dyckne method applied to an integrable model”, *Phys. Rev. B* [査読有] **86** (2012) 075148-1-13

Y. Matsubara, Y. Okimoto, T. Yoshida, T. Ishikawa, S. Koshihara, and *K. Onda, “Photoinduced Neutral-to-Ionic Phase Transition in Tetrathiafulvalene-*p*-chloranil Studied by Time-Resolved Vibrational Spectroscopy”, *J. Phys. Soc. Jpn.* [査読有] **80** (2011) 124711-1-5

*K. Yamamoto, A. A. Kowalska, and K. Yakushi, “Direct observation of ferroelectric domains created by Wigner crystallization of electrons in α -[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]₂I₃”, *Appl. Phys. Lett.* [査読有] **96** (2010) 122901-1-3

[A05a 計画]

*T. Murata, X.F. Shao, Y. Nakano, *H. Yamochi, M. Uruichi, K. Yakushi, G. Saito, and K. Tanaka, “Tuning of Multi-instabilities in Organic Alloy, [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆”, *Chem. Mater.* [査読有] **22** (2010) 3121–3132

*M. Maesato, T. Kawashima, Y. Furushima, G. Saito, H. Kitagawa, T. Shirahata, M. Kibune, and T. Imakubo, “Spin-Flop Switching and Memory in a Molecular Conductor”, *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **134** (2012) 17452-17455

*M. Gao, C. Lu, H. Jean-Ruel, L.C. Liu, A. Marx, K. Onda, S. Koshihara, Y. Nakano, X.F. Shao, T. Hiramatsu, G. Saito, H. Yamochi, R.R. Cooney, G. Moriena, *G. Sciaini, and R.J.D. Miller, “Mapping Molecular Motions Leading to Charge Delocalization with Ultrabright Electrons”, *Nature* [査読有] **496** (2013) 343-346

*Y. Misaki, “Tetrathiapentalene-based organic conductors”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* [査読有] **10** (2009) 024301-1-22

K. Nakamura, T. Takashima, T. Shirahata, S. Hino, M. Hasegawa, Y. Mazaki, *Y. Misaki, “Dimeric and Trimeric Tetrathiafulvalenes with Strong Intramolecular Interactions in the Oxidized States”, *Org. Lett.* [査読有] **13** (2011) 3122-3125

*T. Shirahata, K. Shiratori, S. Kumeta, T. Kawamoto, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Nakano, H. Yamochi, *Y. Misaki, T. Mori, “Structural Transitions from Triangular to Square Molecular Arrangements in the Quasi-One-Dimensional Molecular Conductors (DMEDO-TTF)₂XF₆ (X = P, As, and Sb)”, *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **134** (2012) 13330-13340

K. Tsujimoto, R. Ogasawara, and *H. Fujiwara, “Photocurrent generation based on new tetrathiafulvalene-BODIPY dyads”, *Tetrahedron Lett.* [査読有] **54** (2013) 1251-1255

S. Yokota, K. Tsujimoto, S. Hayashi, F. Pointillart, L. Ouahab, and *H. Fujiwara, “Cu^{II} and Cu^I Coordination Complexes Involving Two Tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole Hybrid Ligands and their Radical Cation Salts”,

Inorg. Chem. [査読有] **52** (2013) 6543-6550

*Y. Morita, T. Murata, and *K. Nakasuji, “Cooperation of Hydrogen-Bond and Charge-Transfer Interactions in Molecular Complexes in the Solid State”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* [査読有] **86** (2013) 183-197

*Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, and *T. Takui, “Organic Tailored Batteries Materials Using Stable Open-shell Molecules with Degenerate Frontier Orbitals”, *Nature Mater.* [査読有] **10** (2011) 947-951

*Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, *T. Takui, “Synthetic Organic Spin Chemistry for Structurally Well-defined Open-shell Graphene Fragments”, *Nature Chem.* [査読有] **3** (2011) 197-204

[A05b 計画]

N. Morinaka, K. Takahashi, R. Chiba, F. Yoshikane, S. Niizeki, M. Tanaka, K. Yakushi, M. Koeda, M. Hedo, T. Fujiwara, Y. Uwatoko, Y. Nishio, K. Kajita, and *H. Mori, “Superconductivity Competitive with Checkerboard-type Charge Ordering in Organic Conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆”, *Phys. Rev. B* [査読有] **80** (2009) 092508.

S. Ichikawa, K. Takahashi, *H. Mori, M. Matsuda, and H. Tajima, “Metallic Behavior Achieved by a Supramolecular Copper Complex with a Coordination of Oxidized Pyrazino-Fused Donors and Mixed Halide Anions as Ligands, [Cu(I)Cl_{0.2}Br_{1.3}(pyra-TTF)^{0.5+}]", *J. Mater. Chem.* [査読有] **20** (45) (2010) 10130 – 10134.

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.

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).

*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)₂I₃”, *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **133** (2011) 19590-19593.

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.

*K. Kuroki, “Theoretical aspects of charge correlations in θ -(BEDT-TTF)₂X”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* [査読有] **10** (2009) 024312-1-11

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

*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.

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.

[A05 公募]

H. Komatsu, M. M. Matsushita, S. Yamamura, Y. Sugawara, K. Suzuki, and *T. Sugawara, “Influence of Magnetic Field upon Conductance of Unicomponent Crystal of TTF-based Nitronyl Nitroxide”, *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **132** (2010) 4528-4529

A. Okazawa, D. Hashizume, and *T. Ishida, “Ferro- and antiferromagnetic coupling switch accompanied by twist deformation around the copper(II) and nitroxide coordination bond”, *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **132** (2010) 11516-11524.

*Y. Kobayashi, M. Yoshioka, K. Saigo, D. Hashizume, T. Ogura, “Hydrogen-Bonding-Assisted Self-Doping in Tetrathiafulvalene (TTF) Conductor”, *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **131** (2009) 9995-10002.

A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, R. Kishi, Y. Shigeta, M. Nakano, K. Tokunaga, K. Kamada, *T. Kubo, “Synthesis and Characterization of Quarteranthene: Elucidating the Characteristics of the Edge State of Graphene Nanoribbons at the Molecular Level”, *J. Am. Chem. Soc.* [査読有] **135** (2013) 1430–1437

G. Seber, R. *S. Freitas, J. T. Mague, A. Paduan-Filho, X. Gratens, V. Bindilatti, N. Fernandes Oliveira, Jr., N. Yoshioka,

and *P. M. Lahti, "Magnetic tuning of all-organic binary alloys between two stable radicals", *J. Am. Chem. Soc.* [査読有]134 (2012) 3825–3833.

国際会議および国際ワークショップ

- International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012): 2012年 12月 1日 - 12月 4日 (宮崎) 主催
- Tokyo workshop on spin/charge liquids near ordering : 2012年 11月 29日、30日 (東京大学) 主催
- MDF International mini-Workshop, Development of Molecular Degree of Freedom towards Novel Functionality : 2011年 11月 25日-11月 26日 (神戸) 主催
- 理研-新学術領域 A02 班-東北大 G-COE 共催 分子アンサンブル 2011 : 2011年 11月 10-12日 (理研) 共催
- MDF Workshop, Open-shell Organic Molecules -Synthesis and Electronic Structure Freedom- : 2011年 10月 7-8日 (大阪) 主催
- International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011): 2011年 9月 25日-9月 30日 (Gniezno, Poland) 協賛
- ISSP-MDF Joint International meeting, "Spin-related phenomena in organic materials" : 2010年 7月 1日-7月 3日 (柏、東京大学) 協賛
- International Conference on Synthetic Metals (ICSM2010) : 2010年 7月 4日-9日 (京都、日本) 協賛
- International workshop on Theories on Strongly Correlated Molecular Conductors (SCMC) : 2009年 9月 17日-19日 (成田) 主催
- ISCOM2009 : 2009年 9月 12日 -9月 17日 (ニセコ、日本) 主催

研究会

- 第7回領域会議 : 2013年 3月 1日-2013年 3月 3日 (東京大学 小柴ホール)
- 第6回領域会議 : 2012年 1月 5-7日 (仙台市)
- 有機固体若手の会・冬の学校 2011 : 2011年 12月 16日-17日 (札幌市)
- 第5回物性科学領域横断研究会 : 2011年 11月 19日-20日 (仙台市)
- A01 班拡大討論会「有機導体におけるディラック粒子に関する討論会」: 2011年 10月 11-12日 (物性研究所)
- A04 班班会議 : 2011年 10月 12日 (東京大学工学部 6号館)
- 第5回領域会議 : 2011年 6月 8日-9日 (東京大学工学部 6号館)
- 第4回領域会議 : 2011年 1月 5日-1月 7日 (東京大学 小柴ホール)
- 有機固体若手の会・冬の学校 2010 : 有機物質科学博覧会 : 2010年 12月 10日-11日 (長野県諏訪市)
- A03 班会議 : 2010年 11月 22-23日 (神奈川県箱根)
- A05 班共同会議 : 2010年 11月 19-20日 (京都大学 理学研究科セミナーハウス)
- 第4回物性科学領域横断研究会 : 2010年 11月 13-15日 (東京大学武田先端知ビル)
- A01 班拡大討論会 : α -(ET)₂I₃ の Dirac 電子相、電荷不均化金属相、電荷秩序絶縁相に関する討論会 2010年 10月 22日 (東京大学工学部 6号館)、
- フラストレーションによるスピン液体と電荷液体についての討論会 2010年 8月 1日 (東京大学工学部 6号館)
- CMRC 研究会「分子性結晶と構造物性研究」 (MDF 共催) : 2010年 4月 22日-4月 23日 (つくば市)
- 第3回領域会議 : 2010年 1月 5日-1月 7日 (仙台市)
- 有機固体若手の会・冬の学校 2009 : この分野は何処へ向うのか? 若手からの視点 : 2009年 12月 18日-12月 19日 (愛媛県松山市)
- A02 版第1回班会議 : 2009年 12月 12日 (日本大学 文理学部 3号館)
- 第3回物性科学領域横断会議 : 2009年 11月 29日 - 12月 1日 (東京大学 武田先端知ビル)
- 分子研研究会「新規な誘電体最前線-電子と強誘電性-」: 2009年 10月 30-31日 (分子研)
- 第2回領域会議 : 2009年 10月 6日午後 - 10月 7日昼 (東京大学 小柴ホール)
- 基研研究会「分子性導体における質量ゼロのディラック粒子とその新展開」: 2009年 7月 2日-3日 (京都大学基礎物理学研究所)
- 物質開発+理論の A5(a)(b) 合同班会議 : 2009年 6月 9-10日 (静岡県 熱海市)
- A03 班会議 : 2009年 2月 27-28日 志ほみや旅館 (静岡県 熱海市)
- キックオフミーティング : 2009年 1月 7-8日 (東京大学工学部 6号館)

10. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度（1 ページ程度）

研究領域の研究成果が、当該学問分野や関連分野に与えたインパクトや波及効果などについて記述してください。

本新学術領域研究は、分子自由度を基軸にして物理と化学、理論と実験、伝導性/磁性/誘電性/光物性など分野間の垣根を越えて物性科学を推進する新しいスタイルを提示した。以下、各研究項目ごとに述べる。

・A01班の研究成果の意義は、格子構造制御物性物理学と呼ぶべき領域を開拓したことにある。その中でも、強相関電子系の物理学とトポロジカル物性物理学へのインパクトは小さくない。モット転移の臨界性や近年盛んなスピン液体の研究は、本領域研究がその源流となっている。これらの異なる現象を同一物質で研究できたことは、強相関物理学を俯瞰的に展開するという点でも大きな意義を持つ。トポロジカル物性物理学については、本研究で取り上げた分子性物質 α -(ET)₂I₃が、グラフェンとは異なる“強相関Dirac電子系”として確立されるに十分な研究成果が蓄積され、トポロジーが絡む物性物理学に新しい展開をもたらした。

・A02の研究において、高輝度放射光と遺伝的アルゴリズムを用いた微量粉末試料による未知構造決定は、世界にも類を見ないものであり特に合成班と協力して新物質開発に威力を発揮してきたが、世界的に最高難度に分類される130原子からなる医療粉末の構造決定や45自由度を持つリチウムイオン電池材料の構造決定など分子性導体の分野を超えた幅広い分野に利用が広がっている。新規誘電体研究においては、優れた性能や斬新な動作機構をもつ有機強誘電体が次々と開発された結果、「有機系では強誘電体が稀で実現困難」という従来の認識は180度転換できた。また物質開発グループの電子型強誘電性のように、理論計算家との連携がきっかけで、当初は想像もしなかった現象を発見できた。第一原理計算による電子状態や物性予測の計算理論の貢献度は本研究の物質研究において大であった。

・A03の研究において強磁場低温域での電子スピン共鳴と伝導度測定同時測定技術を開発した。この技術は、この分野に留まらず、多くの分野（特にスピンドYNAMIXと伝導が密接に関連した系の研究分野）に多大な貢献を成すと期待できる。

・A04の研究を通して、超高速レーザー分光が分子性導体の電子状態を支配する電子の遍歴性や電子相関、電子格子相互作用の効果を抽出できる有力なプローブとなることが共通の認識として定着した。特に、伝導体の電荷ダイナミクス研究に有効なテラヘルツ分光と光電子分光の導入によって、絶縁体—金属転移の研究全般が格段に進展した。今後、物質開発、伝導物性研究、レーザー分光が一体となった電子物性研究が強力に推進されるものと期待される。更に、高強度テラヘルツ波発生技術が確立され、それを励起に用いることにより、有機強誘電体の分極の高速・高効率制御など新しいタイプの電子相制御が実現された。

・A05(a)班では、A04班と共同して(EDO-TTF)₂PF₆の超高速・高効率な光誘起相転移過程を分光学的手法を用いて解析した。その報告は国際的にも注目され、時間分解構造解析の最先端技術であるフェムト秒電子線回折の研究対象となった。その結果、非平衡状態である光誘起過程の本質を知る情報を得る事が出来た。これら基礎科学的な研究成果は今後の物質科学の発展を支える礎となる。同時に、応用への展開が期待される成果も得た。例えば、比較的大きな π 共役系を持つ化合物が示す多段階の酸化還元挙動からは、その2次電池の活物質としての応用が考えられる。実際、既に実用材料開発に向けた研究も開始されている。

・A05(b)班では、強相関電子系における系統的な物質開発で、モット絶縁体と電荷秩序絶縁体の中間に位置する物質開発を行った意義は深い。さらに、第1原理計算と物質開発の連携研究により、開発された超伝導体の対称性や熱電材料の起源に対する理解に加え、新しい電子—プロトン相関系物質など物質設計指針の提案により、物質開発へのフィードバックに大きく貢献した。また、KEKのグループと共同で、放射光を用いた非線形伝導の時間分解構造解析を行い、非平衡科学への理解を深めることに貢献している。