

平成 25 年 5 月 15 日現在

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

研究成果の概要（和文）：本研究では、物質開拓、電子状態計算、電子密度解析の3つのグループが伝導性、磁性、誘電性にわたる広い領域に及ぶ分子軌道設計による新規電子相の開拓研究を推進してきた。分子性量子スピン液体、分子性 Kondo 系、分子軌道と水素結合の自由度を利用した強誘電体の創製、単一分子性伝導体・有機強誘電体の電子状態の解明、構造未知物質の放射光粉末回折による構造決定、電子密度超精密解析等に顕著な成果がみられた。

研究成果の概要（英文）：Three groups, participating in design of new materials, calculation of the electronic structures and determination of accurate electron densities proceeded the development of new molecular materials based on molecular orbital engineering. The field of investigations covers a wide field, such as conductivity, magnetism and dielectricity.

We developed a molecular quantum spin liquid in a molecular triangular-lattice antiferromagnet and a molecular Kondo system. We also developed many molecular ferroelectric systems by using the freedom of MO and hydrogen bonds. Theoretical group preceded the first-principles theoretical calculations on single-component molecular conductors and organic ferroelectric materials. We succeeded in accurate electron density studies of key molecular crystals and X-ray powder diffraction studies of unknown crystals by using the synchrotron radiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	29,900,000	8,970,000	38,870,000
2009 年度	39,900,000	11,970,000	51,870,000
2010 年度	40,800,000	12,240,000	53,040,000
2011 年度	47,700,000	14,310,000	62,010,000
2012 年度	36,100,000	10,830,000	46,930,000
総計	194,400,000	58,320,000	252,720,000

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、第一原理電子状態計算、粉末 X 線回折、電子密度解析、分子性量子スピン液体、単一分子性伝導体

## 1. 研究開始当初の背景

近年物質研究における我が国の科学者の寄与は大きく、とりわけ分子性伝導体の研究は極めて盛んであり、世界の研究をリードしてきた。例えば、*Physics Today* (Aug 2007, Vol.60 issue8, p26-28)は研究代表者らにより開発された単一分子性金属を含む幾つかの重要な新物質の例をあげ、物質開拓における我が国の高い優位性を指摘している。小林等の単一分子性伝導体の研究では、当時配位子の修飾や中心金属の選択により、配位子の  $\pi$  軌道と中心金属の  $d$  軌道が様々に関与する新たな一連の多軌道起源の新電子相を開発することが期待されていた。加藤等は、HOMO-LUMO 逆転系分子性導体、金属錯体  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  (図 1) を用いて様々な電気伝導性アニオンラジカル塩を開発してきた (*Chem. Rev.* **104**(2004), 5319-5346)。 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  塩のフェルミ準位近傍の電子構造は、HOMO と LUMO の 2 つの分子軌道が関与するという特筆すべき性質を持っている。この系は常圧ではモット絶縁体で、準三角格子に由来するスピントラレーションが重要な役割を果たしてきた。その結果、軌道の自由度に、スピン、電荷、格子の自由度が加わって、従来の分子性導体では見られなかった様々な電子相の存在が初めて明らかとなった。

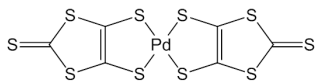


図 1  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$

また、多くの  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  塩が圧力によってモット絶縁体状態から超伝導状態へ転移することも明らかにした。本研究では、さらに新しい電子相を探索すると同時に、これらの電子相に対し各自由度がどのように関わっているかを明らかにして、この系の電子相に対する統一的描像を得ることが期待されていた。超分子型強誘電体開発の研究で堀内等は水素結合と  $\pi$  電子系を併せ持つ有機分子で、強誘電体創製に世界に先駆けて成功した。とりわけ、中性分子結晶では、水素の僅かな変位が分子軌道の対称性を崩し分極を誘発させる新種の機構が示唆され、誘電物性における分子軌道自由度の新しい役割を示唆するものとして学術的に注目されていた (*Nature Mater.* **7**(2008), 357)。

分子性物質研究において、その電子状態計算には、「拡張ヒュッケル法による分子軌道計算+強結合近似によるバンド計算」という実験等で得られる経験的パラメータを用いる研究スキームが非常に有効に適用されてきた。その一方で、経験的パラメータを用い

ない第一原理計算は、当初、計算資源の不足のため、十分に精度の高い結果を与えられずにきた。しかしながら、寺倉等のグループは、当時最先端の第一原理計算手法を用いることにより、 $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$  のフェルミ面形状の実験結果の再現と Cu を Ag に置き換えた場合の電子状態変化の予測に見事に成功し、状況を一変させた (*Phys. Rev. Lett.* **74**(1995), 5104)。現在では分子性伝導体の基本的理解の出発点として石橋等による第一原理計算が必須のものとなっている。また、本研究課題で取り上げる単一分子性伝導体においても、フェルミ準位近傍のバンドは、複数の分子軌道の混成の結果形成され、石橋・寺倉 (*J. Phys. Soc. Jpn.* **74**(2005), 843 ; *ibid.* **77**(2008), 024702) による第一原理計算がなければ、電子状態の正確な予測は困難な状況にあった。

精密な構造解析だけでなく、電荷密度分布が直接観測可能である大型放射光施設における精密解析は、我が国が世界をリードしており他の追随を許していない状況であった。西堀、澤等は、放射光施設における新しい精密解析装置によって、開発された新機能物質の基底状態と様々な外場応答についての精密電子密度解析を手掛けてきた。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 (*J. Appl. Cryst.* **41**(2008), 292) 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いた。研究開始当初の状況は以上のように 3 つのグループが連携・協力し合い分子自由度を用いた物質開拓に携わる準備が整っていた状況にあった。

## 2. 研究の目的

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、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た。

(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  $\pi$  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。

### 3. 研究の方法

(1) 物質開拓グループは、CCD X線構造解析装置、伝導度装置、誘電率測定装置、磁場、希釈冷凍機、磁化率測定装置、ESR、熱測定装置などを実験室において使用し構造、物性研究を行った。強力なX線の線源を利用した回折実験を行うためには SPring-8 や KEK 等の放射光を  $\mu$ SR 測定にはミュオン施設なども利用して実験を行った。(2) 理論計算グループは第一原理電子状態計算に計算コード QMAS を用いた。平面波基底と Projector Augmented-Wave 法、電子交換相関相互作用の記述については、局所密度近似あるいは一般化勾配近似を用いている。(3) 電子密度精密解析グループは新機能物質の超精密電荷密度解析に大型放射光施設 SPring-8 において、2008 年納入された大型 IP 回折計を立ち上げほかの施設にはない  $10^6$  のダイナミックレンジを有する  $d > 0.2 \text{ \AA}$  の分解能領域における回折ピークを利用しデータ測定・処理・解析プロセスについても開発・高度化、改良を進めた。また 10K 程度の低温での測定可能な冷凍機を立ち上げた。電子密度は MEM 電子密度解析とトポロジカル解析を組みあわせイオンの電子数を 1%以下の誤差で荷数決定を行うことができた。本研究で質、量ともにこれまでとは異なる実験が可能となり分子の軌道自由度の直接観測が可能となった。

### 4. 研究成果

以下に3つのグループの主な成果を記す。

(1) 物質開発グループ①分子性量子スピン液体の開発：金属錯体  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  のアニオンラジカル塩  $\beta'$ - $\text{Et}_x\text{Me}_{4-x}\text{Z} [\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  ( $\text{Z} = \text{P, As, Sb}; x = 0, 1, 2$ ) は、二量体  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  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、さらに軌道の自由度が生み出す多様な物性現象が観測されるモット (Mott) 系である。その中でも、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}$  塩はフラストレーションの効果が強く、常圧の絶縁体状態では、量子スピン液体状態にあると考えられている。 $\beta'$ -型  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  塩では、三角格子の異方性が対カチオンによって系統的に変化し、それに伴って基底状態は、反強磁性秩序、量子スピン液体、電荷秩序と多様に変化する。本研究では、対カチオン部位を混晶化することによって、三角格子の異方性を精密に制御できることを示し、その背後には  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子の三日月型変形のカチオン依存性と二量体間

相互作用との関係があることがわかった。これによって、 $\beta'$ -型  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  塩の相図が精密化され、反強磁性秩序相と量子スピン液体相との境界における量子臨界点的な振る舞いが明らかとなった。また、第一原理バンド計算によっても、電子構造のカチオン依存性は再現され、さらに、分子内における波動関数の偏りが見出された。

②分子性 Kondo 系：従来の分子性磁性有機伝導体は2種類以上の分子から構成されており、有機伝導層と磁性アニオン層が空間的に離れて存在しているため、 $\pi$ 伝導電子と 3d 磁気モーメントの相互作用は 2,3 の系を除いて報告されていない。一方、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  などの単一分子性金属は1つの分子中に有機ドナー配位子と金属アニオンとを併せ持っているという特徴を持つ(図2)。そのため、中心金属を磁性金属に置換することにより  $\pi$  電子の「海」の中に磁気モーメントが埋め込まれ、強い  $\pi$ -d 相互作用を持つ単一分子性磁性伝導体を開発できる可能性がある。 $\text{Cu}(\text{tmdt})_2$  分子 ( $\text{tmdt} = \text{ジチオレン配位子}$ ) は中心金属(Cu) 近傍に 1/2 スピンが分布し、その周囲を  $\pi$  電子が取り囲んでいる“磁性分子”である。この分子を低温まで安定な金属状態を作る非磁性の  $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$  分子の結晶内に取り込み、分子性希薄磁性合金  $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{tmdt})_2]$  を合成し、磁化率や電気伝導度の温度変化を調べた。狭い組成比の範囲において、磁化率がおよそ 20K 以下で温度低下とともに急激に上昇する様子が観測され、高磁場下ではこの特徴的な振る舞いは消失した。電気伝導度測定 ( $x \approx 0.11$ ) を行ったところ、低温まで金属状態が保たれ、低温での抵抗極小の振る舞いは見られなかった。有機伝導体の電気抵抗は無機金属よりも約 3 桁大きく、磁気散乱を覆い隠してしまったためであると考え、フォノン散乱等による抵抗を測定抵抗値から差し引くことを試み、磁気散乱による抵抗の温度依存性を推定し、8-20K で抵抗が  $\log T$  に比例することを確認できた。また、磁場下の抵抗測定は進行中であるが、低温の抵抗の上昇は低磁場下では抑制された。分子性 Kondo 系を開発できたのではないかと考えている。

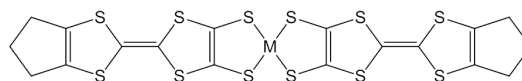


図2 M(tmdt)<sub>2</sub> (M = Ni, Cu)

③分子軌道と水素結合の自由度を用いた強誘電体開発：強誘電体開発における、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をはじめとする従来の有機分子の役割は、いわば永久双極子をもつ単なる剛体であった。それとは対照的に、プロトンや  $\pi$  電子、スピンなど、分子系のもつ多彩な特質を分極形成に積極的に活用することは、従来とは違った物性・機能など新たな展開が期待された。そこで本課題におい

ては、水素結合や $\pi$ 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、a)酸-塩基超分子、b)水素結合単成分系、c)電荷移動錯体について、物質開発研究を展開してきた。

a) 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し、強誘電性発現におけるプロトンの役割を回折実験などにより明らかにしてきた。酸-塩基超分子で得た強誘電性発現原理を応用し、H 供与基と受容基を併せ持つ b) の単一成分系分子にも開発対象を広げた。その結果、クロコン酸では、 $\pi$  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 BaTiO<sub>3</sub> に迫る性能を得た (図 3)。クロコン酸での分極発現機構を活かすことで、アルデヒド類やカルボン酸類分子について、プロトンと $\pi$ 軌道が強く結合し分極反転できる室温強誘電性の新たな例を次々と見いだした。さらに化学的に安定なベンゾイミダゾール類についても、優れた分極および温度性能をもつ強誘電体 2 例と反強誘電体 3 例を見出した。

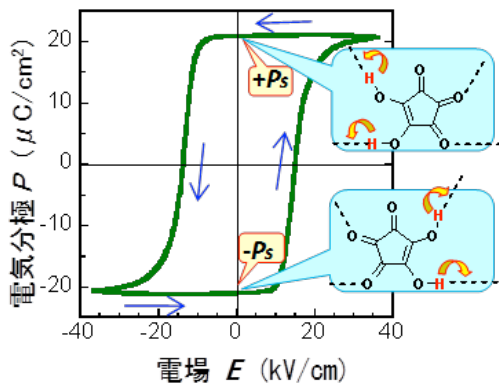


図 3 水素結合と $\pi$ 共役電子系の強い結合に基づき、優れた強誘電性を示すクロコン酸

$\pi$  電子系である c) 電荷移動錯体についても、中性錯体である TTF-*p*-クロラニル(CA)錯体とその誘導体では、中性-イオン性相転移温度以下で、強誘電性履歴特性を観測できた。同物質については、分子の変位による静電荷の偏り (点電荷の描像) とは逆向きに自発分極が発生していることを明らかにし、分子間の電子移動 (動的電荷) が巨大な分極を担う「電子型強誘電性」なる、極めて特異な強誘電体であることを世界に先駆けて突き止めた。

(2) 理論計算グループ：第一原理計算による単一分子性伝導体・有機強誘電体の電子状態の解明：一連の単一分子性伝導体 M(tmdt)<sub>2</sub> (M=Ni,Au,Cu)は、結晶学的に同一構造をとるが、中心金属が変わると伝導性・磁性などの物性が大きく変わる。孤立分子およ

び結晶固体について、第一原理計算を行なうことで、電子状態の系統的な変化を明らかにしてきた。得られた電子バンド構造からパラメータを抽出し、モデル理論解析に受け渡すことで、これらの物質の物性の起源解明に資することができた。他に、Cu(dmdt)<sub>2</sub> (結晶中で、上記の 3 物質の分子は平板状であるのに対して、捻じれた分子形状である)の特に磁性に着目して、第一原理計算を進めた。

TTF-CA と TTF-BA は、結晶内でドナー分子とアクセプター分子が交互積層した構造を持つという共通点を有し、とともに強誘電体であるが、自発分極の実験値は、それぞれ、6.3 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>と 0.15 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> であり、大きく異なっている。これら 2 物質および関連物質である TTF-QBrCl<sub>3</sub> について、磁気秩序の有無を考慮しながら第一原理電子状態計算を行ない、さらに自発分極の値を求めた。得られた自発分極の値は、実験結果と良い一致を示す。また、TTF-CA と TTF-BA の自発分極の大きさの差が、磁気相関に関連して軌道混成の強さが異なっていることに由来することを見出した。

(3) 電子密度精密解析グループ：新規電子相の開拓を目指し合成される新物質の生成の確認、同定にも、X線構造解析は不可欠である。特に、生成初期の微量粉末からの構造決定は、物質合成の効率を飛躍的に高めることを可能とする。本研究の目的は、SPring-8を用いた放射光粉末回折データに遺伝的アルゴリズム (GA) による構造決定法を用いることで、生成初期の新材料の構造をマイクログラムオーダーの微量粉末から明らかにしていくことであった。新規に合成された Cu(tmdt)<sub>2</sub> の構造決定に成功し、Cu(tmdt)<sub>2</sub> 分子が結晶中で平面の分子構造をとること、Cuの価数が+2であることを明らかにした。この系については、第一原理計算や各種物性測定も進んでいる。また、新規に合成された単成分からなる分子性金属 Au(ptdt)<sub>2</sub> の構造決定に成功した。Liイオン電池固体電解質である分子性結晶の構造および新規分子性伝導体である TTF<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub> の構造決定など領域内で粉末の構造決定を必要とする研究者と共同で研究を遂行した。

更に電子密度精密解析グループは SPring-8において 7 K までの単結晶 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。一例が(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の定量的な電荷秩序の決定と 18 K におけるスピンパイエルズ転移に伴う超格子反射の観測、消滅側によるその格子の決定と電子密度解析である。また Li@C<sub>60</sub> の Li の内包証明を行い、この系の電気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、粉末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

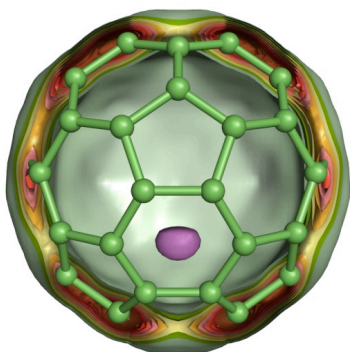


図4 C<sub>60</sub>に内包されたLi<sup>+</sup>イオンの電子密度解析図

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。

本計画班では、このように、分子の構造自由度や軌道自由度を利用した、新規物質の開拓や、それをサポートしたり、牽引する理論計算や、放射光を使った高精度の構造研究が行われ、顕著な成果が生まれたと考えている。今後の発展としてこれらのグループ間の協奏的な研究や更にチャレンジングな課題への発展が期待される。

#### 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 124 件)

1. M. Moriya, H. Kitaguchi, E. Nishibori, H. Sawa, W. Sakamoto, T. Yogo, “Molecular Ionics in Supramolecular Assemblies with Channel Structures Containing Lithium Ions”, *Chemistry-a European Journal* **18** (2012) 15305-15309 [査読有]
2. S. Ishibashi, K. Terakura, “Electronic Structure of Cu(tmdt)<sub>2</sub> Studied with First-Principles Calculations”, *Crystals* **2** (2012) 1210-1221 [査読有]
3. Y. Idobata, B. Zhou, A. Kobayashi, H. Kobayashi, “Molecular Alloy with Diluted Magnetic Moments-Molecular Kondo System”, *Journal of the American Chemical Society* **134** (2012) 871-874 [査読有]
4. S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura, “Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles”, *Nature Communications* **3** (2012) 1308 [査読有]
5. H. Daicho, T. Iwasaki, K. Enomoto, Y. Sasaki, Y. Maeno, Y. Shinomiya, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, H. Sawa, S. Matsuishi, H. Hosono, “A novel phosphor for glareless white light-emitting diodes”, *Nature Communications* **3** (2012) 1132 [査読有]
6. S. Ishibashi, S. Horiuchi, R. Kumai, K. Terakura, “First-principles calculations of spontaneous polarization for TTF-QBrCl<sub>3</sub>”, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **249** (2012) 1008-1011 [査読有]
7. K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, “Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement”, *Physical Review Letters* **108** (2012) 237601 [査読有]
8. S. Nakatsuji, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. Rodriguez-Rivera, M. A. Green, C. Broholm, “Spin-Orbital Short-Range Order on a Honeycomb-Based Lattice”, *Science* **336** (2012) 559-563 [査読有]
9. 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”, *Angewandte Chemie-International Edition* **50** (2011) 11441-11445 [査読有]
10. 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]
11. 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@C<sub>60</sub> superatoms”, *Nature Chemistry* **2** (2010) 678-683 [査読有]
12. F. Kagawa, S. Horiuchi, M. Tokunaga, J. Fujioka, Y. Tokura, “Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet”, *Nature Physics* **6** (2010) 169-172 [査読有]
13. 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]
14. M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu, M. Nagata, H. M. Yamamoto, R. Kato, T. Shibauchi, Y. Matsuda, “Highly Mobile Gapless Excitations in a Two-Dimensional Candidate Quantum Spin Liquid”, *Science* **328** (2010) 1246-1248 [査読有]
15. M. Tamura, R. Kato, “Variety of valence bond states formed of frustrated spins on triangular lattices based on a two-level system Pd(dmit)<sub>2</sub>”, *Science and Technology of Advanced Materials* **10** (2009) 024304 [査読有]

[学会発表] (計 312 件)

1. 石橋章司、「QMAS 最局在 Wannier 軌道関係を中心として」、第一原理計算コード OpenMX, QMAS, TOMBO セミナー、(産業技術総合研究所関西センター、池田、2013 年 3 月)
2. R. Kato, “Fine Tuning of Band Parameters in Strongly Correlated Systems with Geometrical Frustration based on Dimer Structure”,

*International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM2012)*, Atlanta, USA, July 8-13, 2012

3. S. Horiuchi, "Ferroelectricity in donor-acceptor molecular crystals", *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM2012)*, Atlanta, USA, July 8-13, 2012
4. A. Kobayashi, Y. Idobata, B. Zhou, and H. Kobayashi, "Single-component Multifrontier  $\pi$ - $d$  System, [Cu(dmdt)<sub>2</sub>] with Twisted Molecular Structure and Magnetic Phase Transition around 100 K", *The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September 25-30, 2011
5. H. Sawa, "Direct observation of electronic state of (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> using synchrotron radiation X-ray analysis", *International Research School And Workshop On Electronic Crystals ECRYS 2011*, Corsica, France, August 15-17, 2011
6. E. Nishibori, "Ultra-high Resolution Charge Density Study from Powder Diffraction Data", *Gordon Research Conference 2010 on Electron Distributions and Chemical Bonding*, Massachusetts, USA, July 11-16, 2010

[図書] (計4件)

1. 澤博、東京化学同人、「大学院講義 物理化学第2版」、2012、61-172、ISBN 978-4-8079-0771-7
2. 那須奎一郎、澤博、門野良典、共立出版、「物質科学の基礎」、2012、175、ISBN 978-4-320-03488-4
3. H. Sawa, T. Kakiuchi, Transworld Research Network, "Molecular Electronic and Related Materials-Control and Probe with Light 2010 (5. Study of the novel charge ordering state in molecular conductors using synchrotron radiation X-ray diffraction)", 2010, 117-134, ISBN 978-81-7895-460-8
4. R. Kato and T. Itou, CRC Press, "Molecular Quasi-triangular Lattice Antiferromagnets. In Understanding Quantum Phase Transitions", 2010 419-443

[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：4482662号

取得年月日：2010年4月2日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

加藤 礼三 (KATO REIZO)

独立行政法人理化学研究所 加藤分子物性研究室 主任研究員

研究者番号：80169531

堀内 佐智雄 (HORIUCHI SACHIO)

独立行政法人産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター チーム長

研究者番号：30371074

石橋 章司 (ISHIBASHI SHOJI)

独立行政法人産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 研究グループ長

研究者番号：30356448

西堀 英治 (NISHIBORI EIJI)

独立行政法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター 連携センター長

研究者番号：10293672

澤 博 (SAWA HIROSHI)

名古屋大学 大学院工学研究科 教授

研究者番号：50215901

(3)連携研究者

寺倉 清之 (TERAKURA KIYOYUKI)

北陸先端科学技術大学院大学 特別招聘教授

研究者番号：40028212

熊井 玲児 (KUMAI REIJI)

独立行政法人産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター 主任研究員

研究者番号：00356924

周 彪 (ZHOU BIAO)

日本大学 文理学部 助教

研究者番号：80434067

吉見 一慶 (YUSHIMI KAZUYOSHI)

東京大学大学院 理学系研究科 特任研究員

研究者番号：10586910