

機関番号：12601

研究種目：新進学術領域研究（領域型）

研究期間：2008-2012

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 to aim for new functionality

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

研究分野：数物系分野

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：分子性物質、分子の自由度、外場応答、新物質開拓

## 1. 研究計画の概要

本研究の目的は、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い、外場応答により動的な新電子機能を示す分子性物質を開拓することである。特に本課題では分子間相互作用自由度開拓に重点を置いた分子性物質開発を行う。具体的には、以下である。

(1) ドナー分子に多様な立体配座を導入し、 $\pi$ 電子系を拡大・縮小して、分子間の距離、二量化の程度を系統的に変化させ、結晶中の電子相関を制御し、反強磁性相、電荷秩序相、超伝導相、金属相、誘電相と複数の相が競合し、電場、磁場、温度、圧力、光などの外場応答により、超伝導、非線形伝導、巨大磁気抵抗、強誘電性、強磁性など、興味深い静的・動的機能性を発現する分子性物質を開拓する。

(2) 多様な機能性を有する有機配位子を開発し、伝導性、誘電性、磁性を担う有機配位子サイトと、d、f電子により磁性を担う金属イオンサイトの相互作用を構造的に制御して、新しい多重機能性分子性金属錯体を開拓する。

(3) さらに、特徴的なことは物性理論家が加わり、この計画研究で開発した分子性物質における超伝導、電荷秩序、モット転移、熱電効果などの物性を理論的に調べ、そこで得られた知見を物質合成にフィードバックして、より興味深い物質開拓への道を切り開く。

## 2. 研究の進捗状況

研究計画に基づき、分子間相互作用を制御して、新物質、新物性開拓を行った。具体的には以下である。

(1) 強相関係分子性物質の開拓と外場応答

①電荷秩序分子性物質において、電場応答を調べたところ、数ミリ秒 [ $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>] から、数日 [ $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>], ひいては数ヶ月 [ $\alpha'$ -(BED-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>]におよぶ緩和時間をもつ特異な準安定状態を見出した。これは、電荷フラストレーションにより、複数の電荷秩序が競合、共存していることに起因すると考えられ、電子状態を解明している。

②TTP系ドナーに異なる立体配座を持つジメチル基を系統的に化学修飾した時、どのように分子配列および物性が変化するかを明らかにすることを目的としている。これまで、*meso*-ジメチル基を有する *meso*-DMDH-TTP の TaF<sub>6</sub> 塩は 4.2 K まで金属的性質を示すのに対し、トランス-ジメチル基を有するキラルな (*S,S*)-DMDH-TTP およびラセミ体の ( $\pm$ )-DMDH-TTP からは半金属的な伝導挙動を示す TaF<sub>6</sub> 塩が得られることを明らかにした。さらに、 $\alpha$ -[(*S,S*)-DMDH-TTP]<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub> は、*c* 軸方向に一軸圧 (0.5 GPa) をかけると完全に温度依存性のない電気抵抗（ゼロギャップ伝導）を示すことを見出した。

(2) 磁性と伝導性を有する分子性物質の開発  
常磁性金属イオンへの配位部位としてシッフ塩基配位子を導入した TTF-配位子の合成法を確立し、4座および6座配位の TTF-配位子を合成し、TTF 部位が酸化された錯体の合成に成功し、それらの物性を明らかにした。また、ピラゾール基を導入した TTF-配位子を合成し、極低温で単分子磁石として振る舞う多核金属錯体の合成も行った。

## (3) 機能性分子性物質の理論計算

第一原理バンド計算を用いて (BDH-TTP)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>, [(*S,S*)-DMDH-TTP]<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>, および圧力誘起超伝導体 (BDA-TTP)<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (M = Fe, Ga) の常圧下に

おけるバンド構造を計算し、比較した。さらに第一原理計算で得たバンドを基にオン・サイトの相互作用のみを考慮した有効模型を考え、乱雑位相近似により磁性と超伝導の競合関係を調べた。また、 $\pi$ -型有機導体の熱電効果がプリン型バンドに起因することを説明し、さらに有効模型を平均場近似により解析して磁性の起源を調べた。

### 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。強相関分子性物質の開拓と外場応答、磁性伝導体の開発、第一原理計算による物性理解と提言について、予定通り行われている。

### 4. 今後の研究の推進方策

(1)-(3)を発展させるのに加え、新たにプロトン-電子相関系伝導体、キラル伝導体など、分子の自由度を利用した分子性物質について広範な開拓を行っている。

### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 56 件)

- ① 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(DCl)<sub>0.2</sub>Br<sub>1.3</sub>(pyra-TTF)<sup>0.5+</sup>]", *J. Mater. Chem.*, 20 (45), 10130 – 10134 (2010). (査読有)
- ② H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi, and S. S. Turner “A Pure Organic Paramagnetic Metal,  $\kappa$ - $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(PO-CONHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>), Where PO = 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl Free Radical”, *Chem. Mater. (Special Issue on  $\pi$ -Functional Materials)*, 23, 762-764 (2010). (査読有)
- ③ 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 *beta*-(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>”, *Phys. Rev. B*, 80, 092508(1-4), (2009). (査読有)
- ④ H. Nishikawa, W. Yasuoka, K. Sakairi, and H. Oshio “Synthesis and physical properties of a new single-component molecular conductor [Au(dhdt)<sub>2</sub>]", *Polyhedron*, 28, 1634-1637(2009). (査読有)
- ⑤ H. Aizawa, K. Kuroki, Y. Tanaka,

“Pairing Competition in a Quasi-One-Dimensional Model of Organic Superconductors (TMTSF)<sub>2</sub>X in Magnetic Field”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78, 124711/1-10 (2009). (査読有)

[学会発表] (計 177 件)

- ① H. Mori, “Electric and Magnetic Field Responses of Charge ordered Molecular Materials”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), July 4-9, 2010, Kyoto International Conference Center (Kyoto).
- ② K. Takahashi, “Development of Bistable Molecular Materials Based on a Spin Crossover Phenomenon”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), July 4-9, 2010, Kyoto International Conference Center (Kyoto).
- ③ 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 (ICSM2010), July 4-9, 2010, Kyoto International Conference Center (Kyoto).
- ④ H. Nishikawa, “Electrical and magnetic properties of new TTF-based metal complexes”, *ISSP-MDF Joint International Workshop—Spin-related Phenomena in Organic Materials—*, July 2, 2010, ISSP (Kashiwa).
- ⑤ 黒木和彦, “有機超伝導体の理論”, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日、大阪府立大学。

[図書] (計 2 件)

- ① H. Mori, “Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices”, CRC Press, Taylor and Francis Group, pp263-287 (2008).
- ② 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]