「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
平成14年度採択研究代表者

小林　速男

（自然科学研究機構　分子科学研究所　教授）

「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」

1.研究実施の概要

分子は設可能な物質機能の最小単位であり、異なる機能を持つ複数の機能性分子を組み合わせて集積させることにより、異なる機能間の協奏的作用により実現する新規な機能をもつ分子システムを構築することが可能である。本研究では、機能性分子を設計・合成・集積することにより、新規な電子機能性分子物質の開発を行うとともに、分子物質の材料化、デバイス化を目指した研究を展開している。本年度行った主な研究は、①新しい有機超伝導体や磁性分子導体の開発、②光照射により誘起されるスピン転移を通して伝導性を制御出来る新しいタイプの磁性分子伝導体、新規な誘電特性を示すポーラス分子物質、および多核錯体分子のつくる伝導体の開発の検討、③昨年に続き、微小分子性伝導体結晶の磁気トルク測定を展開するとともに、マイクロSQUID磁束系の試作・検討を行った事、④サブミクロン結晶の電極間成長とその伝導度測定の実現、⑤分子磁性と超分子ローターの複合化、⑥０次元-1次元、分子ハイブリッドナノ構造の構築法の開拓、およびLBフィルムの相分離を利用した分子ナノパターニングの検討、などである。また、自己集積能を用いた高次な機能分子のネットワーク化にも努めている。

2.研究実施内容

<u>研究目的</u>

分子物質は分子を機能単位とするナノ構造システムである。本研究は、機能性分子を設計、合成、集積させることにより、新規なナノ構造材料となり得る機能性分子物質を開発するとともに、分子を集積し、デバイス化する事をも目指している。

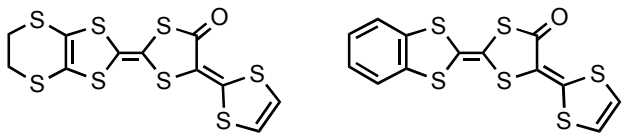
<u>具体的な研究の課題と成果</u>

本研究では、「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」を目指して、以下の主な３つの課題、（1）協奏的電子機能を持つ分子物質の開発、（2）微小分子物質系の物性評価技術の検討、（3）分子物質の材料化、デバイス化に向けた研究を遂行している。

(1)の課題に関しては、①新規な単一分子性金属の開発、②磁性金属・磁性超伝導体の開発と物性、③機能性ナノ分子の形成および置換による新規電子物性の創出、④超

分子相互作用を利用した電子状態制御による機能性分子システムの開発、⑤ナノポーラス分子物質を用いた新規機能性分子物質の開発、などの研究を行っている。

①に関しては、初めての単一分子性合金を作成した。研究代表者らはこれまで、初めての単一分子性金属結晶Ni(tmdt)$_2$や同型構造を持つ反強磁性伝導体Au(tmdt)$_2$などを報告してきた。小さいながら単結晶が得られるNi系とは異なり、Au系ではナノサイズの厚さを持つ板状ナノ結晶が得られる。本年度は一連の混晶系$Ni_{1-x}Au_x(tmdt)_2$の結晶の作成を行った。これらの合金ではフェルミ面の大きさがxと共に変わる筈であり、今後微結晶の４端子抵抗測定を試みる計画を進めている。②については新規な磁性伝導体として、低温で強磁性転移を示すD_2X型伝導体(D= πドナー分子、X=磁性アニオン)や安定有機ラジカル部位を持つ πドナー分子の作る伝導体を開発した。　例えば、新しいタイプのドナーとして、分子中央で大きく屈曲した分子**1**，**2**（図１）などを合成し、$FeBr_4^-$イオンとの２：１の電荷移動塩（$\mathbf{1}_2 \bullet FeBr_4$，$\mathbf{2}_2 \bullet FeBr_4$）の結晶を作成した（図２）。これらの結晶は、高温で金属伝導体であるが低温で半導体となり、$FeBr_4^-$イオンのdスピンは**1**や**2**のπスピンとの相互作用を通して前者では強磁性、後者では反強磁性にそれぞれ磁気秩序化する事を発見した。最近、類似物質で、低温まで金属状態を保つ系が見出されており、今後の展開を期待している。



1　　**2**

図１　磁性分子導体を構成する新規なπドナー分子

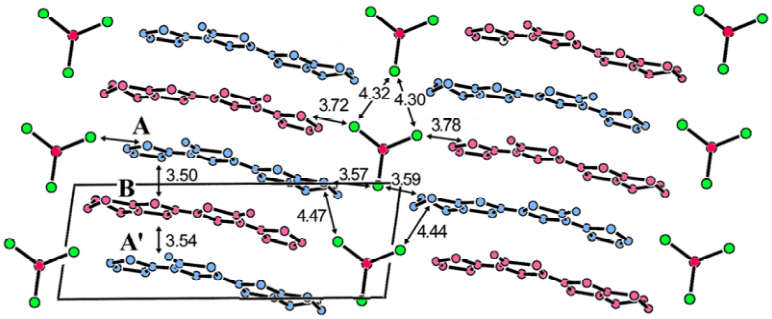


図２　$\mathbf{1}_2 \bullet FeBr_4$の結晶構造

これまでにない新しいタイプの磁性伝導体としては、スピンクロスオーバー転移および光誘起スピン転移を示すカチオン(C)とπアクセプター(A)を組み合わせた伝導体、A_2Cの開発を試み、その端緒を得た。また、分子内にd電子センターを複数個有する多核ジチオレン遷移金属錯体は分子性伝導体の新しいナノスケールのビルディングブロックと考えられるが、その汎用的な合成法、分離・精製法の開発を行い、単核のジチオレン錯体をtto^{2-} (=tetrathiooxalate)配位子および金属イオンと反応させる事によって２核あるいは３核の金属ジチオレン錯体を得て、HPLC（ODP）によって分離・精製した。

その他、有極性分子を導入したナノポーラス分子物質を作成し、特徴的な誘電特性

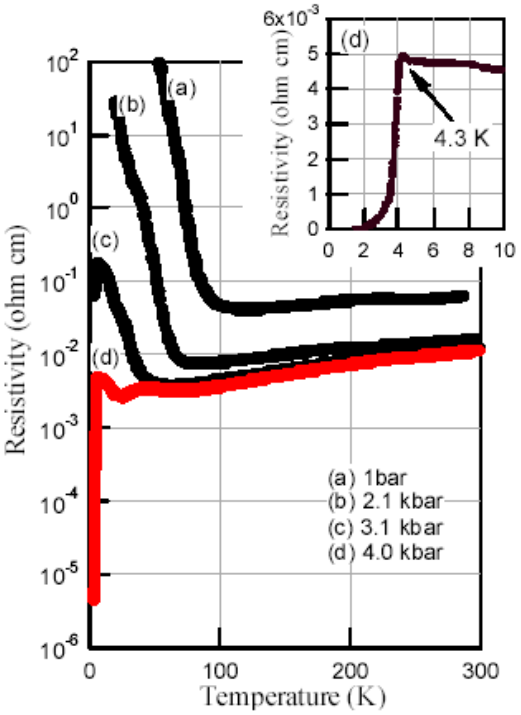


図３　β-(meso-DMBEDT-TTF)$_2$PF$_6$の電気伝導度の温度変化と超電導転移

の観測も行った。一方、$(Cs^+)_2$([18]crown-6)$_3$[Ni(dmit)$_2$]錯体は、$(Cs^+)_2$([18]crown-6)$_3$の組成を有する分子モーターユニットと[Ni(dmit)$_2$]ダイマーから成る磁性スピンユニットが共存している分子システムである。結晶構造の温度依存性、^{1}H-NMR、^{133}Cs-NMR及び比熱の測定により、結晶中での分子モーターの回転運動と磁性が密接に関係している事が判った。また、ブラウニアンラチェットモデルで必要な外部バイアス機構の導入（外部圧力）に関する検討を試みた結果、圧力付加により、分子ローターの回転運動が抑制される事が判明した。

本年度、新規有機超伝導体 β-(*meso*-DMBEDT-TTF)$_2$PF$_6$ を発見した［T_c = 4.3 K, P = 4 kbar下］（図３）。即ち、ナノ分子形成により、CH...O, CH...N分子間相互作用で電子構造を制御し、立体障害となるジメチル、シクロアルキレン環でバンド幅を制御することを目指して研究を推進し、絶縁相と金属相の境界で新規有機超伝導体 β-(*meso*-DMBEDT-TTF)$_2$PF$_6$を見出した。この伝導体は、90 Kで構造転移を伴う金属―絶縁体転移を起こすが、転移後もスピンの自由度は残り、絶縁相は電荷整列相である事が、低温構造およびラマン測定により示された。絶縁化後どのような電荷秩序相が形成されるのか、また、電荷秩序相と競合する超伝導相の特異性は何かということが今後の重要な研究課題である。

課題（2）に関しては、昨年に続き、微小結晶の磁気トルク測定をし、反強磁性有機伝導体の反強磁性容易軸とスピンフロップ磁場を決定した。また、高感度マイクロSQUID磁束計の試作を行い、SQUIDデバイスの特性を調査した。

ミクロスケールあるいはナノスケールの電極間を有機物でワイヤリングをする技術は分子デバイスを実現する上で不可欠の技術であるが、これまで、厳密な研究は充分になされていない。本年度、SiO$_2$/doped-Si 基板上にリソグラフィーで金属（金、白金）電極を作製し、このシリコン基板上で直接電気分解あるいは化学反応を行うことによって、その場で分子性導体の単結晶を成長させ、電極間を単結晶１つで橋渡しすることに成功し、２端子および４端子法による電気抵抗の温度依存性、IV特性の測定等を行った。

課題（３）に関しては、分子性導体・超分子化学・界面化学の観点から設計した両

親媒性ビスTTF マクロサイクル分子に着目した研究を行った。図４に記した電荷移動錯体を用い、マイカ基板上に配向分子集合体ナノワイヤを作成出来ることは以前に報告した。この様な１次元ナノワイヤを、直径13 nm の金ナノ粒子と複合化する事で、0D － 1D ハイブリッドナノ構造の作製が可能であることを発見した。即ち、下層水に金コロイドを含む溶液を用い、垂直浸積法によりマイカ基板にナノワイヤを移行し、ナノワイヤと金ナノ粒子が複合化した２次元ネットワーク構造を実現する事に成功した。金ナノ粒子は、配向性を維持したナノワイヤの上に選択的に配置する。また、下層水に導入する金コロイド濃度を変化させると、基板上の金ナノ粒子の占有率を制御する事が可能となる。

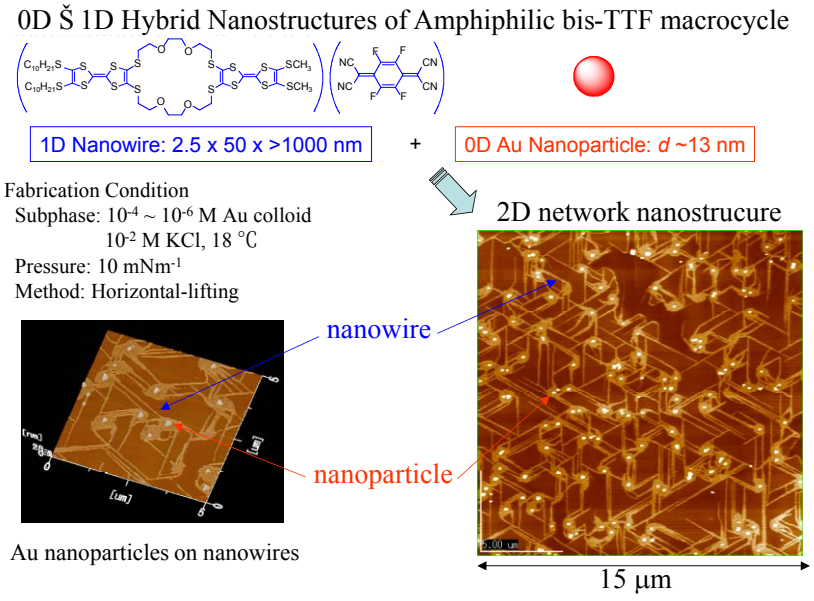


図４　マイカ基板上の分子集合体ナノワイヤと金ナノ粒子の複合化

多成分系のLB膜中での相分離を利用すると二次元のパターニングが可能であり、特に両親媒性シランカップリング剤を含むLB膜では、加熱処理、溶媒処理を施すことにより、テンプレートを作製することができる。これまではマイクロメートルスケールのドメイン形成が報告されてきたが、炭化水素鎖とフッ化炭素鎖が結合したハイブリッド型の分子を用いることにより、ナノスケールの相分離が実現する事が判った。実験条件を選択することにより、ナノワイヤ及びナノ螺旋などの形態を持つテンプレートを作製することに成功した。

3. 研究実施体制

小林グループ

① 研究代表者：小林　速男（自然科学研究機構、分子科学研究所、教授）

② 研究項目：新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築

(1) 多重機能を示す分子システムの構築

(2) 新規な単一分子性金属の開発

(3) 分子ナノポーラス構造を用いた機能性分子物質の開発

徳本グループ

① 研究分担グループ長：徳本　圓（産業技術総合研究所、ナノテクノロジー研究部門、研究グループ長）

② 研究項目：分子性金属の開発と物性評価

(1) ミクロ結晶試料の物性評価法およびナノギャップ電極の形成と単分子の伝導測定の可能性の検討

(2) 新規な機能性分子物質の開発

加藤グループ

① 研究分担グループ長：加藤　礼三（理化学研究所、中央研究所、分子物性化学研究部門、主任研究員）

② 研究項目：超分子性伝導体の構築と分子間相互作用の制御

(1) 超分子構造制御による分子電線構造の構築

(2) 超分子結合を利用した新規分子性伝導体の構築と物性制御

森グループ

① 研究分担グループ長：森　初果（東京大学物性研究所、助教授）

② 研究項目：機能性ナノ分子の形成および置換による新規電子物性の創出

(1) 電荷秩序相と競合する新規有機超伝導体の開発と構造・物性評価

(2) 動的水素結合系新規分子性誘電体および伝導体の開発

杉本グループ

① 研究分担グループ長：杉本　豊成（大阪府立大学先端科学研究所、教授）

② 研究項目：磁性分子性金属および新規高電導性金属錯体薄膜の創製

中村グループ

① 研究分担グループ長：中村　貴義（北海道大学電子科学研究所、教授）

② 研究項目：分子性ナノワイヤおよび分子メカニカルデバイスの構築

(1) 分子性ナノワイヤの構築とデバイス展開

(2) 分子ハイブリッドシステムの構築と機能開拓

(3) 表面三次元ナノ構造の構築とデバイス構築および新規自己組織化膜の構造と電気物性（分担者：松本睦良（産総研、研究グループ長））

(4) 集積型金属錯体デバイスの開発（分担者：武井文雄（富士通研究所）、主任研究員）

4.主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

○ 整理番号　160204021

著者氏名　Uji S, Terashima T, Terakura C, Yakabe T, Terai Y, Yasuzuka S, Imanaka Y, Tokumoto M, Kobayash A, Sakai F, Tanaka H, Kobayashi H, Balicas L, and Brooks JS

論文題目　Global phase diagram of the magnetic field-induced organic superconductors lambda-(BETS) 2FexGa1-xCl4

書誌事項　Journal of Physical Society Japan, Vol.72, No.2, P.369-373 (2003)

公表日付　20030201

○ 整理番号　160204022

著者氏名　Brooks JS, Balicas L, Storr K, Kobayashi H, Tanaka H, Kobayashi A, Uji S, and Tokumoto M

論文題目　Novel features of the newly discovered field-induced superconducting phase of lambda-BETS2FeCl4

書誌事項　Synthetic Metals, Vol.133, P.485-488 (2003)

公表日付　20030313

○ 整理番号　160204023

著者氏名　Uji S, Terakura C, Terashima T, Yakabe T, Imanaka Y, Terai Y, Yasuzuka S, Tokumoto M, Sakai F, Kobayash A, Tanaka H, Kobayashi H, Balicas L, and Brooks JS

論文題目　Novel electronic properties under magnetic fields in organic conductors lambda-(BETS) 2FexGa1-xCl4

書誌事項　Synthetic Metals, Vol.133, P.481-483 (2003)

公表日付　20030313

○ 整理番号　160204024

著者氏名　Mizutani T, Tokumoto M, Kinoshita T, Brooks JS, Uwatoko Y, Drozdova O, Yakushi K, Tamura I, Kobayashi H, G;; Mangetsu T, Yamada J, and Ishida K

論文題目　Effect of uniaxial strain in organic superconductor kappa-(BEDT-TTF) 2Cu(NCS) 2

書誌事項　Synthetic Metals, Vol.133, P.229-231 (2003)

公表日付　20030313

○ 整理番号　160204025

著者氏名　Mielke CH, Harrison N, Ardavan A, Goddard P, Singleton J, Narduzzo A, Montgomery LK, Balicas L, Brooks JS, and Tokumoto M

論文題目　Possible Frohlich superconductivity in strong magnetic fields

書誌事項　Synthetic Metals, Vol.133, P.99-102 (2003)

公表日付　20030313

○ 整理番号　160204026

著者氏名　Uji S, Terashima T, Terakura C, Yakabe T, Terai Y, Yasuzuka S, Imanaka Y, Takamasu T,　Tokumoto M, Sakai F, Kobayash A, Tanaka H, Kobayashi H, Balicas L, and Brooks JS

論文題目　Superconductivity in organic alloys lambda-(BETS) 2FexGa1-xCl4

書誌事項　Synthetic Metals, Vol.137, No.1-3, P.1183-1185 (2003)

公表日付　20030404

○ 整理番号　160204027

著者氏名　Uji S, Terakura C, Terashima T, Yakabe T, Terai Y, Imanaka Y, Yasuzuka S, Tokumoto M, Sakai F, Kobayash A, Tanaka H, Kobayashi H, Balicas L, and Brooks JS

論文題目　Large anisotropy in magnetic field induced superconductors lambda-(BETS)　2FexGa1-xCl4

書誌事項　Phycica C, Vol.388, P.611-612　(2003)

公表日付　20030501

○ 整理番号　160205017

著者氏名　Hideto Miyata, Yoko Tatewaki, Tomoyuki Akutagawa, Tatsuo Hasegawa, Takayoshi Nakamura, Christian A. Christensen, and Jan Becher

論文題目　Langmuir-Blodgett films of bis-tetrathiafulvalene substituted macrocycle and TCNQ derivatives

書誌事項　Thin Solid Films, Vol.438-439, P.1-6 (2003)

公表日付　20030822

○ 整理番号　160205015

著者氏名　Tomoyuki Akutagawa, Masanori Uchigata, Tatsuo Hassegawa, Takayoshi Nakamura, Kent A. Nielsen, Jan O. Jeppesen, Thomas Brimert, and Jan Becher

論文題目　Langmuir-Blodgett Films of Charge-Transfer Complexes between an Amphiphilic Monopyrrolo-TTF and TCNQ Derivatives

書誌事項　The Journal of Physical Chemistry B, Vol.107, No.50, P.13929-13938 (2003)

公表日付　20031119

○ 整理番号　160204028

著者氏名　Brooks JS, Uji S, Choi ES, Rutel IB, Kobayashi H, Kobayashi A, Tanaka H, and Tokumoto M

論文題目　High field alloy, thermoelectric, and mm wave studies of the field induced superconducting state in lambda-(BETS) 2FexGa1-xCl4

書誌事項　Brazikian Journal of　Pnysics, Vol.33, No.4, P.690-694 (2003)

公表日付　20031201

○ 整理番号　160205016

著者氏名　Tomoyuki Akutagawa, Sadamu Takeda, Tatsuo Hasegawa, and Takayoshi Nakamura

論文題目　Proton Transfer and a Dielectric Phase Transition in the Molecular Conductor (HDABCO+)2(TCNQ)3

書誌事項　Journal of the American Chemical Society , Vol.126, No.1, P.291-294 (2003)

公表日付　20031212

○ 整理番号　160206016

著者氏名　Hatsumi Mori, Miyuki Suto, Hideaki Suzuki, Yutaka Nishio, and Kohji Kajita

論文題目　Conductivity and Magnetism by Band Filling Control of Organic Conductors

書誌事項　Journal de Physique IV - Proceedings, Vol.114, No.12 P.467-470 (2004)

公表日付　20040400

○ 整理番号　160206017

著者氏名　Shinya Kimura, Hideaki Suzuki, Tomoko Maejima, Miyuki, Suto, Kazuki Yamashita, Shun Ichikawa, Hatsumi Mori, Hiroshi Moriyama, Tomoyuki Mochida, Yutaka Nishio, and Kohji Kajita

論文題目　Crystal Structures and Electrical Conductivities Controlled by CH/n interactions

書誌事項　Journal de Physique IV - Proceedings, Vol.114, No.12 P.521-522 (2004)

公表日付　20040400

○ 整理番号　160205020

著者氏名　芥川智行, 垣内慶子, 長谷川達生, 中村貴義, Christian A. Christensen, Jan Becher

論文題目　Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Bis(tetrathiafulvalene) Macrocycles with Four Alkyl Chains

書誌事項　Journal of the American Chemical Society, Vol.20, No.10, P.4187-4195 (2004)

公表日付　20040403

○ 整理番号　160206001

著者氏名　Hideaki Suzuki, Kazuki Yamashita, Miyuki Suto, Tomoko Maejima, Shinya Kimura, Hatsumi Mori, Yutaka Nishio, Kohji Kajita, and Hiroshi Moriyama

論文題目　Control of electronic state in the 2D hydrogen-bonded system: β''-(CnDT-EDO-TTF)2(PF6)x (n=5,6,7,8)

書誌事項　Synthetic Metals, Vol.144, P.88-96 (2004)
公表日付　20040415

○ 整理番号　160203008
著者氏名　Satoru Noguchi, Akinori Matsumoto, Takuya Matsumoto, Toyonari Sumimoto, and Takekazu Ishida
論文題目　Ferromagnetism in a π-d electron system at 1 K
書誌事項　Journal of Physica , No.346-347, P.397-401 (2004)
公表日付　20040430

○ 整理番号　160204038
著者氏名　J.S. Brooks, S. Uji, E.S. Choi, H. Kobayashi, A. Kobayashi, H. Tanaka, and M. Tokumoto
論文題目　Investigation of the field-induced phases in λ-(BETS)2FexGa1-xCl4
書誌事項　Journal de Physique IV France, Vol.114 , P.175-181 (2004)
公表日付　20040431

○ 整理番号　160204039
著者氏名　L. Balicas, V. Barzykin, K. Storr, J.S. Brooks, M. Tokumoto, S. Uji, H. Tanaka, H. Kobayashi, and A. Kobayashi
論文題目　The effect of pressure on the phase diagram of the magnetic field-induced superconducting state of λ-(BETS) 2FeCl4
書誌事項　Journal de Physique IV France, Vol.114 , P.199-203 (2004)
公表日付　20040431

○ 整理番号　160204040
著者氏名　Choi E., Graf D., Brooks J., Yamada J., and Tokumoto M.
論文題目　The pressure-temperature phase diagram of pressure induced superconductors β-(BDA-TTP)2MCl4 (M=Ga, Fe)
書誌事項　Journal de Physique IV France, Vol.114 , P.297-299 (2004)
公表日付　20040431

○ 整理番号　160204041
著者氏名　Y.J. Jo, H. Kang, H. Tanaka, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Kobayashi, S. Uji, and W. Kang
論文題目　H-T phase diagram of λ-(BETS) 2FeCl4 under pressure
書誌事項　Journal de Physique IV France, Vol.114 , P.323-325 (2004)
公表日付　20040431

○ 整理番号　160204042
著者氏名　Tokumoto M., Ishii K., Tanaka H., Akutsu H., Yamada J., Choi E., Brooks J., and Ishida K.
論文題目　Magnetic Properties of the New π-d Organic Superconductor β

-(BDA-TTP)2FeCl4
書誌事項　Journal de Physique IV France, Vol.114 , P.385-386 (2004)
公表日付　20040431

○ 整理番号　160204043
著者氏名　S. Uji, S. Yasuzuka, H. Tanaka, M. Tokumoto, B. Zhang, H. Kobayashi, E.S. Choi, D. Graf, and J.S. Brooks
論文題目　Phase diagram of magnetic-field-induced superconductor λ-(BETS)2FeCl4-xBrx
書誌事項　Journal de Physique IV France, Vol.114 , P.385-386 (2004)
公表日付　20040431

○ 整理番号　160203017
著者氏名　Takuya Matsumoto, Toyonari Sugimoto, Hiroko Aruga Katori, Satoru Noguchi, and Takekazu Ishida
論文題目　Ferrimagnetic Ordering due to Fe(III) d and Donor π Spins in (Ethylenedithiotetrathiafulvalenoquinone-1,3-dithiolemethide)2・FeBr4
書誌事項　Inorganic Chemistry, Vol.43, No.13, PO.3780-3782 (2004)
公表日付　20040628

○ 整理番号　160204018
著者氏名　E.S. Choi, D. Graf, J.S. Brooks, J. Yamada, H. Akutsu, K. Kikuchi, and M. Tokumoto
論文題目　Pressure-dependent ground states and Fermiology in β-(BDA-TTP)2MCl4 (M=Fe, Ga)
書誌事項　Physical Review B, Vol.70, P.024517_1-8 (2004)
公表日付　20040726

○ 整理番号　160204054
著者氏名　E. S. Choi, D. Graf, J. S. Brooks, J. Yamada, H. Akutsu, K. Kikuchi, and M. Tokumoto
論文題目　Pressure-dependent ground states and fermiology in beta-(BDA-TTP)2MCl4 (M=Fe,Ga)
書誌事項　Physical Review B, Vol.70, NO.2, P. 024517 (2004)
公表日付　20040726

○ 整理番号　160206018
著者氏名　S.Kimura, T.Maejima, H.Suzuki, R.Chiba, H.Mori, T.Kawamoto, T.Mori, H.Moriyama, Y.Nishio, and K.Kajita
論文題目　A new organic superconductor β-(meso-DMBEDT-TTF)2PF6
書誌事項　Chemical Communication, P.2454-2455 (2004)
公表日付　20040921

○ 整理番号　160204050

著者氏名　L. Balicas, V. Barzykin, K. Storr, S. Brooks, M. Tokumoto, S. Uji, H. Tanaka, H. Kobayashi, and A. Kobayashi

論文題目　Pressure-induced enhancement of the transition temperature of the magnetic field-induced superconducting state of λ-(BETS) 2FeCl4

書誌事項　Physical Review B, Vol. 70 092508-1-4 (2004)

公表日付　20040930

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：２件（CREST研究期間累積件数：５件）