

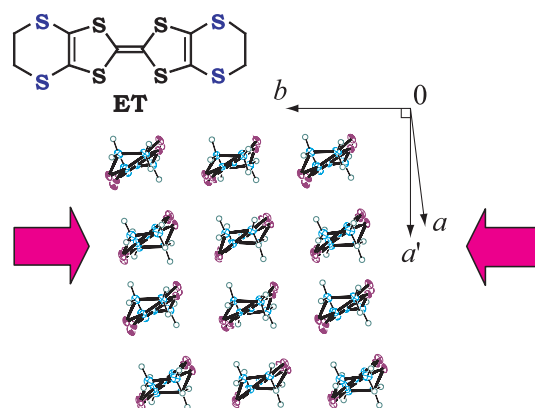
理学研究科 化学専攻 齋藤 軍治



齋藤 軍治 (さいとう ぐんじ)

昭和 20 年生。昭和 47 年北海道大学理学研究科博士課程修了、昭和 48-53 年アメリカ、カナダで博士研究員、昭和 54 年分子科学研究所助手及び昭和 59 年東京大学物性研究所助教授を経て、平成元年京都大学理学部化学科教授、平成 6 年より現職。日本化学会賞 (平成 15 年度)・井上學術賞・仁科記念賞・日本表面科学論文賞、BCSJ 論文賞、客員教授 Rennes I 大学 (フランス) 1998・2002・2003、ISSP- 国際会議議長 (平成元年)、第 4 回 ISCOM 国際会議議長 (平成 13 年)、一貫してエキゾチックな機能を示す π 系分子性化合物の開発を展開している。

(1) 有機超伝導体の物性制御：純有機超伝導体である β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ について、一軸性歪み下における電気伝導度測定を行った。この物質は、常圧下で約 5K の超伝導転移温度 (T_c) をもつ。一軸性歪みを伝導面内の b 軸方向へ加えると、低圧側では T_c が一旦上昇し、さらに歪みを加えると減少する事が分かった。一方、伝導面内の a' 軸方向 ($\perp b$ 軸方向) に一軸性歪みを加えると、低圧側では T_c はほとんど変化しない事が分かった。高压下では超伝導が抑制され、低温で半導体的な振る舞いが観測された。この結果から、超伝導相の近傍に非金属相が存在する事が示唆された。さらに、面間方向の歪みにより T_c が急速に減少し、金属相が安定化する事が分かった。我々の結果は、他のグループが熱膨張の実験から導出した T_c の一軸圧力係数と定性的によく一致している。(米国アルゴンヌ国立研究所の Schlueter 博士との共同研究)

Fig. 1 Molecular structure of ET and donor layer of β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃.

(2) エチレンジオキシ-1,3-ジチオール誘導体：平成 14 年度報告書に記載した、特異な金属 - 絶縁体転移を示す (EDO-TTF)₂PF₆ について、絶縁相にある単結晶試料に 120 fs 幅のパルスレーザーを照射することにより、1.5 ps 程度の時間内に、1 光子あたり 500-1500 分子の EDO-TTF が金属相に転移する事が判った。この超高速・高効率の光誘起相転移 (PIPT) の発現に関連して、本錯体の詳細な検討を行った。その結果、絶縁相におい

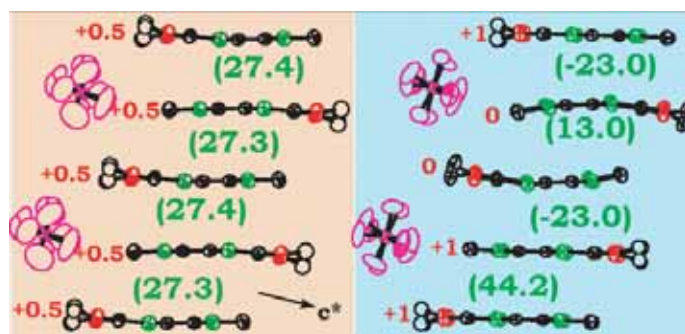
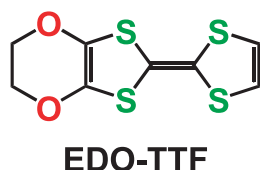


Fig. 2 Crystal structures of (EDO-TTF)₂PF₆ at room temperature (left) and at 260 K (right). The approximated charge on each donor molecule and intermolecular overlap integrals (in 10⁻³ unit) are shown by red and green letters, respectively.

て、隣接分子間の静電反発からは不利と考えられる $[0, +1, +1, 0]$ 型の電荷整列が、EDO-TTF 自身のオンサイトクーロンエネルギーと強い振電相互作用により安定化されていることが判った。熱学的測定からは、上記 PIPT の実験で使われたレーザー光による試料加熱の影響が無視できることが判明し、更に、従来、金属相において陰イオンは対称心上で自由回転を行うディスオーダーを持つと考えられていたが、回転運動に束縛があることを見出した。精密構造解析の結果からは、ドナー-陰イオン間の静電相互作用が、転移発現に重要な役割を果たしている事が推定された。本錯体は、金属状態から絶縁相への転移に伴い、 c^* -軸方向に沿った結晶格子の収縮を起こす。輸送特性測定から、この方向に沿った一軸性歪が転移温度を大きく上昇させることを見出した (2 kbar の加圧で約 20 K の上昇)。ただし、何れの方法に加圧した場合でも、12 kbar 以上の一軸性歪は、金属相を 150 K 程度まで安定化させることも判った。

(3) インドリンと TCNQ を用いた分子内電荷移動化合物：インドリンと TCNQ の間で得られる $D^{\delta+}-\pi-A^{\delta-}$ 型分子内電荷移動化合物の電子分極と電子物性について研究を進めている。融点の低下および構造制御を目的として、D 部分に各種アルキル基を導入した化合物 (C_n-H) を合成した。 C_n-H 化合物のうち、 $n = 6, 7, 8, 10, 20$ のものを緑色あるいは金色の単結晶として得た。それらの結晶構造は paired-3CNQ 型 ($n = 6, 7, 8$)、non-paired-3CNQ 型 ($n = 10$)、sheet-like 型 ($n = 20$) の 3 つに分類される。3CNQ 部分の二量化 (paired) とアルキル基の自己凝集能の兼ね合いにより、結晶構造のアルキル鎖長依存性を説明できる。

また、アルキル鎖長 n の増大に伴い融点が減少し、 $n = 18$ で最小値 95°C を示す。融解に伴う相変化を DSC により調べた。例えば、 $C_{20}-H$ (融点 105°C) は、融解に伴い金色の板状晶から紫色のタールに変化するが、融解後に冷却しても室温まで凝固によるピークを示さず、過冷却液体のままであった。この過冷却液体を徐熱したとき、 70°C 付近で発熱を示すと同時に金色光沢が復活する。粉末 X 線回折により、最初とは別の結晶相 (融点 86°C) への転移であることが判った。

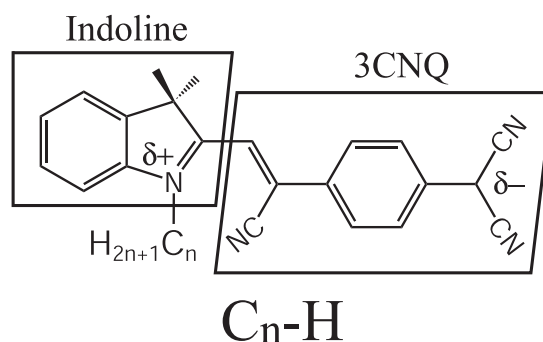


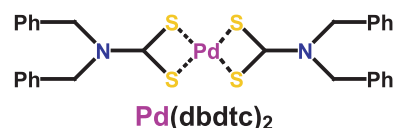
Fig. 3 Molecular structure of C_n-H .

(4) 複合機能性イオン液体の開発：EMI 陽イオン (図 4) を用いて室温溶融塩 $[\text{EMI}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ を作製した。室温磁化率 ($1.6 \times 10^{-2} \text{ emu mol}^{-1}$) より、鉄 (III) イオンは高スピン状態 ($S = 5/2$) をとることが予想され、室温溶融常磁性液体であることが判る。融解による磁化率変化は見られず、凝固後、4.2 K 以下で反強磁性転移を示す。室温イオン伝導度は $1.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ と高く、これまで報告例のない高導電性-常磁性有機液体の開発に成功したと言える。 $[\text{BMI}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ も室温溶融常磁性液体であることを見出した。また、EMI よりも小さな分子量ならびに高い対称性を有する DMI 陽イオンを用いて作製した $[\text{DMI}][\text{N}(\text{CN})_2]$ が、二成分系イオン液体としては最も高い室温イオン伝導度 ($3.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) を示すことを見出した。



Fig. 4 Molecular structure of imidazolium cation (R=Me:DMI, Et:EMI, n -Bu:BMI).

(5) 新規イオンのフラーレン錯体 $[\text{Pd}(\text{dbdtc})_2](\text{C}_{60}^+)[(\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+)]$ ：中性の金属錯体 $\text{Pd}(\text{dbdtc})_2$ 、フラーレンアニオンラジカル $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ 、ビスベンゼンクロミウムカチオンラジカル $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\bullet+}$ から成



る三成分錯体単結晶を拡散法により得た。80 K (急冷条件) における結晶構造解析から、 C_{60} アニオンラジカル及び $Cr(C_6H_6)_2^{2+}$ から成る層と、 $Pd(dbdtc)_2$ 及び $Cr(C_6H_6)_2^{2+}$ から成る層が、交互に積み重なっていることがわかった。 $C_{60}^{\cdot-}$ を含む層内では、C-C ファンデルワールス距離 (3.42 Å) 未満のボール間距離 (3.102 Å) が存在し、 C_{60} アニオンラジカル同士がペアを形成しているものの、この冷却条件ではボール間共有結合までは観測されなかった。一方、EPR 及び SQUID による磁気測定から、通常の温度変化速度の場合、140 K 以下の温度で $(C_{60})_2$ ダイマーが生成することが判った。また、磁気測定で降温時 250-100 K の温度領域を 10 分以内で通過させると、ダイマー化は 40 K 以下まで起こらなかった。既知のイオンのフラーレン錯体と比べてダイマー化温度が低いのは、フラーレンイオン層内に取り込まれている $Cr(C_6H_6)_2^{2+}$ がダイマー化を抑制しているからと考えられる。

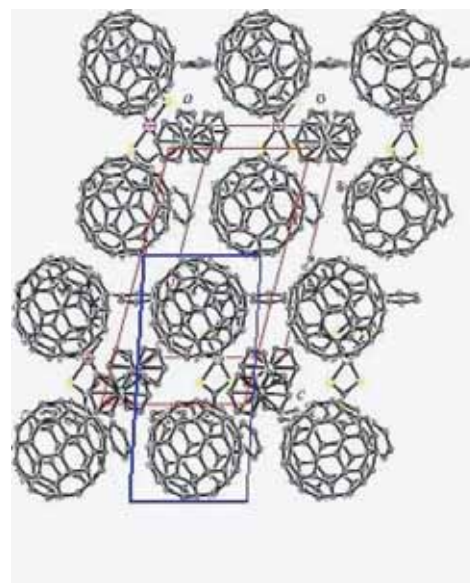


Fig. 5 b -axis projection of $[Pd(dbdtc)_2](C_{60}^{\cdot-})[Cr(C_6H_6)_2^{2+}]$ at 80 K.

Research of functional organic materials (conductors, superconductors, etc.) in the π -system

Gunzi Saito

Born in 1945. He received his Ph.D. degree from Hokkaido University. He was a postdoctoral fellow in USA and Canada (1973-1979), a research associate in the Institute for Molecular Science (1979-1984), an associate professor in the Institute for Solid State Physics of University of Tokyo (1984-1989) and a professor in the department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1989-1994). Now he has been a professor in the Chemistry Division, Graduate School of Science, Kyoto University (1994-). He was also a visiting professor in Université de Rennes I (1998, 2002, 2003). He got the CSJ award (FY2003), the Inoue Prize for science, the Nishina Memorial Prize, the SSSJ Paper Award and the BCSJ Paper Award. He was a chairman of the ISSP international conference (1989) and the fourth ISCOM (2001). He has been devoted in the development of molecular compounds in the π -system with exotic functionality.

(1) Control of electronic properties of organic superconductor: The electrical transport properties of the all-organic superconductor $\beta''-(ET)_2SF_5CH_2CF_2SO_3$ have been investigated under the uniaxial strain. At ambient pressure, this salt shows a superconducting transition with critical temperature T_c of 5.2 K. The application of the uniaxial strain along the in-plane b -axis was found to increase the T_c at the initial compression stage, while the T_c is nearly unchanged by the in-plane strain along the a' -axis, which is perpendicular to the b -axis. Under the large strain, the T_c starts to decrease with increasing the pressure in both cases. In addition, the semiconducting behavior was observed at the low temperatures under the large strain along the a' -axis. It suggests that a non-metallic phase exists in close proximity to the superconducting phase. On the other hand, the uniaxial strain along the inter-plane c^* -axis rapidly suppressed the T_c and stabilized a metallic state. The present results are qualitatively consistent with the results of the uniaxial pressure coefficients of T_c deduced from the thermal-expansion study.

(2) Ethylenedioxy-1,3-dithiole derivative: $(EDO-TTF)_2PF_6$, which had been reported in the previous

report as a novel metal-insulator (MI) transition system, is proved to show a photo-induced phase transition (PIPT). The 120 fs width laser pulse converted 500-1,500 donor molecules per one photon in the insulating state to the metallic state. This ultra-fast and highly efficient PIPT stimulated the detailed investigation on this complex. As a result, the importance of the strong on-site Coulomb repulsion and the electron-molecular vibration coupling are assigned to the origin of the charge ordering pattern of [0, +1, +1, 0] in the insulating phase, which is not favored from the view point of the Coulombic repulsion between the neighboring sites. Thermal analysis proved that the sample heating effect during above mentioned PIPT experiments can be neglected. Further, the disorder of the anion in the metallic state is suggested to be a restricted rotational one, while the free rotation had been assumed in the early stage of the investigation on this complex. From the results of accurate structure analysis, the Coulombic attractive interaction between the donor and anion is suggested to play an important role to emerge the MI transition. It had been revealed that the unit cell shrinks along the c^* -axis when the metal to insulator transition takes place. The transport measurements showed the abrupt raising of the transition temperature when the uniaxial strain was applied along this direction (ca. 20 K under 2 kbar). On the other hand, the larger strain than 12 kbar stabilized the metallic state down to 150 K independently on the direction of the uniaxial strain.

(3) Intramolecular charge transfer compounds based on indoline and TCNQ: Indoline and TCNQ provide a series of intramolecular charge transfer compounds of $D^{\delta+}-\pi-A^{\delta-}$ type with a long alkyl chain ($n-C_nH_{2n+1}$) by a Stork enamine-type reaction between 1-alkyl-2-methylene-3,3-dimethylindolenine and TCNQ. Among them, green or golden single crystals were obtained for $n = 6, 7, 8, 10$ and 20. The crystal structures are classified into three categories, namely paired-3CNQ type ($n=6,7,8$), non-paired-3CNQ type ($n = 10$) and sheet-like type ($n = 20$). The dependence of crystal structures on the alkyl chain length was explained as the balance of dimerization energy of 3CNQ moieties and self-assembling ability of alkyl chains. The minimum value (95°C) of melting point was found when an alkyl chain length n is 18. These low melting points allow us to investigate them in a liquid state. Thermal properties were investigated by DSC measurement. For example, the compound of $n=20$ was obtained as golden plates and melted at 105°C then turned to purple liquid. No exothermic peaks were observed in a cooling process of liquid sample and its appearance did not change down to room temperature (RT). On heating again slowly, a broad exothermic peak was observed around 70°C , and then golden luster was recovered. This peak was assigned to a phase transition from supercooled liquid to crystalline solid based on powder X-ray diffraction. The solid melted again at 86°C .

(4) Multifunctional ionic liquids: An EMI-based RT ionic liquid containing trivalent iron (III) ions $[\text{EMI}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ was prepared. AC susceptibility can be explained by the paramagnetic $S = 5/2$ spins on iron (III) ions regardless of its forms. Ionic conductivity is as high as $1.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 20°C , leading to the first conductive-paramagnetic bifunctional organic liquid. It was also found that $[\text{BMI}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ is a paramagnetic RT ionic liquid. A dicyanamide melt formed with DMI cation $[\text{DMI}][\text{N}(\text{CN})_2]$ shows a RT ionic conductivity of $3.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, which is the highest value among the two component ionic liquids.

(5) New ionic multicomponent C_{60} complex $[\text{Pd}(\text{dbdtc})_2](\text{C}_{60}^{\cdot-})[(\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+})]$: New complex $[\text{Pd}(\text{dbdtc})_2] \cdot (\text{C}_{60}^{\cdot-}) \cdot (\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+})$ (**1**) ($\text{Pd}(\text{dbdtc})_2$: palladium dibenzylthiocarbamate); $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$: bis(benzene)chromium) was obtained by the diffusion method. Crystal structure of **1** solved at 80 K reveals a layered packing with alternation of strongly puckered $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ layers with those composed of $\text{Pd}(\text{dbdtc})_2$ and $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\cdot+}$. Within fullerene layers pairs of $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ can be distinguishable with the

shortest interfullerene C \cdots C contact of 3.102 Å (the sum of van der Waals radii of two carbon atoms is 3.42 Å). This contact is essentially longer than the length of the intercage C-C bond in the (C₆₀)₂ dimer (1.597 Å) indicating that C₆₀^{•-} molecules are monomeric at 80 K. In contrast to X-ray diffraction data SQUID and EPR evidence the formation of the (C₆₀)₂ dimers below 140 K. Fast cooling from 250 down to 100 K (within 10 minutes) completely suppresses dimerization and according to EPR in this case the dimerization is observed only below 40 K. The observed dissociation temperature for the (C₆₀)₂ dimers is the lowest among ionic complexes of C₆₀ (160-250 K) showing that sterical factors hinder the formation of the (C₆₀)₂ dimers in **1** probably due to incorporation of Cr(C₆H₆)₂^{•+} into the C₆₀^{•-} layers.

Publications

1. The Formation of σ -Bonded (Fullerene)₂ Dimers and (Co^{III}TPP•Fullerene⁻) Anions in Ionic Complexes of C₆₀, C₇₀, and C₆₀(CN)₂, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Recent Res. Devel. Chem.*, **2**, 105-140 (2004).
2. Gigantic Photoresponse in 1/4-Filled-Band Organic Salt, (EDO-TTF)₂PF₆, M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, *Science*, **307**, 86-89 (2005)
3. Entropic Evidence for Cooperation of Multiple Instabilities upon a Metal-Insulator Transition in (EDO-TTF)₂PF₆, K. Saito, S. Ikeuchi, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 76-79 (2005)
4. Synthesis, Crystal Structure and Photoconductivity of New Molecular Complex of C₆₀ with Tetrabenzo(1,2-bis [4H-thiopyran-4-ylidene]ethene): Bz₄BTPE C₆₀, D. V. Konarev, D. V. Lopatin, V. V. Rodaev, A. V. Umrikhim, S. S. Khasanov, G. Saito, K. Nakasuji, A. L. Litvinov, R. N. Lyubovskaya, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 711-715 (2005)
5. Hydrogen-Bonded Networks in Organic Conductors: Crystal Structures and Electronic Properties of Charge-Transfer Salts of Tetracyanoquinodimethane with 4,4'-Biimidazolium Having Multiprotonated States, T. Morita, T. Murata, K. Fukui, S. Yamada, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, H. Kitagawa, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, *J. Org. Chem.*, **70**(7), 2739-2744 (2005)
6. Paramagnetic Transition Metal Complexes with a Redox-Active Ligand: M(hfac)₂(EDO-EDT-TTF-py)_n; [M = Cu^{II}, n = 1,2; M = Mn^{II}, n = 2], A. Ota, L. Ouahab, S. Golhen, O. Cador, Y. Yoshida, G. Saito, *New J. Chem.*, **29**, 1135-1140 (2005)
7. Tuning of Electron Injections for n-type Organic Transistor Based on Charge-Transfer Compounds, Y. Takahashi, T. Hasegawa, Y. Abe, Y. Tokura, K. Nishimura, G. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 063504/1-063504/3 (2005)
8. Ultrafast Infrared Spectroscopic Study of the Photo-Induced Phase Transition in (EDOTTF)₂PF₆, K. Onda, T. Ishikawa, M. Chollet, X. Shao, H. Yamochi, G. Saito, S. Koshihara, *J. Phys. Conference Series*, **21**, 216-220 (2005).
9. Mott Transition from Spin Liquid in the Spin-Frustrated Organic Conductor κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃, Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 177001-1/177001-4 (2005)
10. Ultra-Fast and Sensitive Photo-Induced Phase Switching in (EDO-TTF)₂PF₆, M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, T. Ishikawa, S. Koshihara, K. Matsuda, H. Yamochi, A. Ota, G. Saito, *J. of Luminescence*, **112**, 275-278 (2005)
11. Soft X-ray Photoemission Study of Organic Conductors BEDT-TTF and BEDO-TTF Salts, M. Tsunekawa, A. Sekiyama, S. Imada, T. Saita, M. Maesato, H. Yamochi, G. Saito, S. Suga, *J. of Elect. Spect. and Related Phen.*, **114-147**, 275-277 (2005)
12. Changes of Physical Properties of Anion Radical Salts Having Low Melting Points in the TCNQ System, K. Nishimura, G. Saito, *Synthetic Metals*, **153**, 385-388 (2005)
13. Conducting and Magnetic Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI) Salts Containing Paramagnetic Irons: Liquids [EMI][M^{III}Cl₄](M = Fe and Fe_{0.5}Ga_{0.5}) and Solid [EMI]₂[Fe^{III}Cl₄], Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nashibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1921-1928 (2005)

化学研究所 高野 幹夫



高野 幹夫 (たかの みきお)

昭和 19 年生まれ。昭和 41 年京都大学理学化学科卒業、昭和 47 年理学博士(京都大学)。甲南大学助教授、京都大学化学研究所助教授を経て、平成 5 年京都大学化学研究所教授就任。ボルドー大学・グルノーブル大学招聘教授。平成 14 年度より京都大学化学研究所長。3d 遷移金属酸化物の合成、構造解析、電気的・磁気的物性の測定に従事。平成 8 年～13 年の間、戦略的基礎研究推進事業「反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性」の研究代表者。

(1) 微細加工を施した SrTiO_3 の室温青色発光：ペロブスカイト型酸化物 SrTiO_3 に Ar^+ イオンを照射すると表面層に酸素欠損領域が形成され、この領域が室温で青色発光を示すことを見出した。 Ar^+ イオンを照射した試料は金属的な伝導を示すことから、酸素欠損によって生じた伝送電子がバンドギャップ内のホールと再結合する過程で青色発光が起こると考えている。フォトリソグラフィと Ar^+ イオン照射を組み合わせると簡単に局所的な還元構造を作ることができ、任意の大きさ・形の青色発光素子を作成することが可能になる。酸化物材料の示す多彩な物性はシリコンを中心とする半導体では実現不可能な将来の新しいエレクトロニクスを生み出すものとして期待されているが、 SrTiO_3 での青色発光現象の発見は、このような酸化物エレクトロニクスに新しい特性を加えるものであると言える。

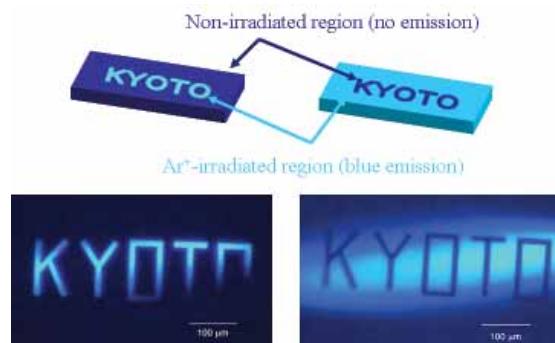


Fig. 1 Examples of blue-light emission from a local engineered region of oxygen vacancies.

(2) “ SiO_2 -Nanoreactor 法” による $L1_0$ -FePt ナノ微粒子の合成： $L1_0$ 規則構造を有する FePt は現行の CoCr 系合金の 10 倍以上も高い磁気異方性定数 K_u (約 $7 \times 10^7 \text{ erg/cc}$) を有することが知られており、そのナノ微粒子は 1 Tbit/inch^2 を超える将来の超高密度記録媒体の有力な候補である。我々は“ SiO_2 -Nanoreactor 法”と呼ばれる全く新しい合成ルートを用いて、十分に結晶化した $L1_0$ -FePt ナノ微粒子を溶液中に安定に分散した状態で取り出すことに成功した。合成された $L1_0$ -FePt ナノ微粒子は、直径約 6nm という極めて小さなサイズにもかかわらず室温で約 1.8T にも及ぶ巨大な保磁力を示した。また、溶液中に安定に分散しているため、微粒子の磁気容易軸の配向を外部磁場で制御できることも分かった。

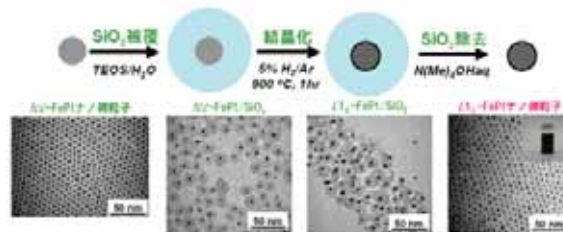


Fig. 2 Synthesis of $L1_0$ -FePt nanoparticles by the “ SiO_2 -Nanoreactor” method.

(3) オキシクロライド超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の合成：銅酸化物における高温超伝導は、 CuO_2 面を含む反強磁性絶縁体の母物質に、ホールか電子をキャリアーとしてドーピングすることで生じる。例えばオキシクロライド $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ では、2 価の La イオンを 1 価の Na イオンで置換することで超伝導体が得られる。われわれは、この元素置換を行う代わりに、Ca を一部欠損させた $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ がやはり超伝導を示し、しかもその転移温度 (T_c) が $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ よりも高く、最高で 43K に達することを見いだした。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ との詳細な結晶構造の比較を行うことで、銅酸化物超伝導体の T_c を決定している要因を突き止められると期待している。

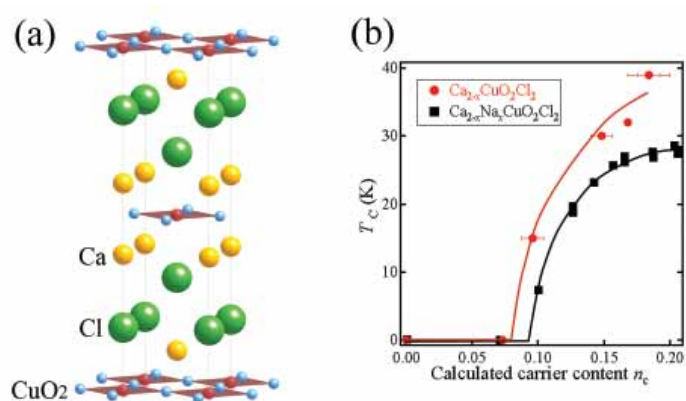


Fig. 3 (a) Crystal structure of $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. (b) Carrier number dependence of T_c in $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ and $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

(4) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) における、圧力・温度・組成誘起絶縁体－金属転移：ペロブスカイト構造を持つ BiNiO_3 は、ビスマスが 3 価と 5 価に不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という、特異な酸化状態を持つ。 Ni^{2+} の性質を反映して、系は反強磁性絶縁体である。加圧、昇温、Bi サイトの La 置換によって、絶縁体から金属への転移が起こることを見いだした。放射光 X 回折による構造解析と光電子分光の測定から、この金属化はビスマスの電荷不均化が融け、 $\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+} \rightarrow 2\text{Bi}^{4+}$ の電子状態変化が起こるためであることが分かった。

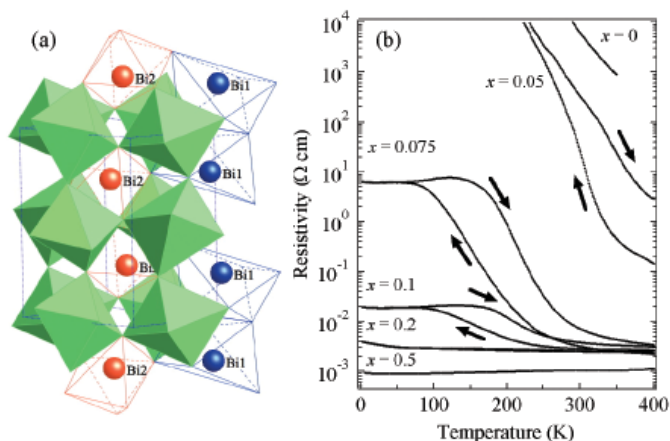


Fig. 4 (a) Crystal structure of BiNiO_3 . (b) Temperature dependence of resistivity of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$.

(5) 層状コバルト酸化物 $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ ：本研究グループにおいて高圧合成法を用いて発見した $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ は、低温で c 軸方向に飽和磁化の 1/3 の磁化プラトーを示す特異な磁性と、高い電気伝導特性を併せ持つ。 $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ 及びその Ba 置換体 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) Co_6O_{11} について、放射光を利用した粉末 X 線回折によって高圧下での反応解析を行い、その結果を基に約 $0.4 \times 0.4 \times 0.1\text{mm}^3$ 大の単結晶育成に成功した。その磁気構造及び磁気輸送特性を明らかにするために、中性子・X 線回折実験並びに磁性・電気伝導性・比熱などの各種物性測定が進行中である。

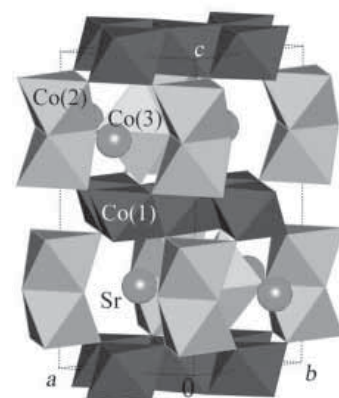


Fig. 5 Crystal structure of $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$.

Search for novel 3d transition metal oxides

Mikio Takano

Born in 1944. He received his Ph.D. degree from Kyoto University in 1973. After having served as an associate professor in Konan University and Kyoto University, he became a professor of the Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University in 1993. He has been the director of the ICR since 2002. He also served as a visiting professor of Université de Bordeaux I (1983, 1999) and Université de Grenoble I (1998). He has devoted himself to the development of solid state chemistry of 3d transition metal oxides.

(1) Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃: We have found blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated, metallic SrTiO₃. The irradiation introduces oxygen deficiencies to the crystal surface, and the deficiencies generate conduction carriers and stabilize a hole level in a self-trapped state. We propose a model by which the doped conduction electrons and the in-gap state produce a new radiative process that emits blue light. The emitting region could be patterned into any size and shape with conventional microscopic fabrication techniques. These fascinating features of SrTiO₃ will open up new possibilities for the oxide-based electronic devices.

(2) Synthesis of L1₀-FePt nanoparticles by the “SiO₂-Nanoreactor” method: We report a successful synthesis of monodisperse L1₀-FePt nanocrystals which are not only superior in magnetism but also easy to handle through being dispersible in solvents. Thanks to a thick SiO₂-coating, the thermal treatment needed to form the L1₀ structure can be done even at 900 °C without inducing coalescence and coarsening. The protecting shell was thereafter removed in a specific way that enabled us to recover the L1₀-FePt nanocrystals in a water-dispersion. The SiO₂-coated nanocrystals show a high coercivity of 18.5 kOe at room temperature in spite of their core size of only 6.5 nm in diameter, and the hysteresis loop of the water-dispersed nanocrystals, which were frozen under an external field, was almost rectangular indicating that their magnetic and structural orientation could be attained.

(3) Single-layer oxychloride superconductor Ca_{2-x}CuO₂Cl₂ with A-site cation deficiency: We have found new oxychloride superconductor Ca_{2-x}CuO₂Cl₂ without cation substitution by using high-pressure synthesis. The highest T_C was 38 K, 10 K higher than that of Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂. Structure analysis based on synchrotron X-ray and neutron powder diffractions revealed that the Ca deficiency was the origin of the hole carrier. This compound has two structural features as compared to Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂; fewer defects and a shorter Cu-Cl bond length. Postannealing at 773 K led to a further increase of the T_C to 43 K. This superconductor with a flat CuO₂ plane might form the basis for future discussions about the factors that determine the T_C of single-layer cuprates.

(4) Pressure/temperature/substitution-induced melting of A-site charge disproportionation in Bi_{1-x}La_xNiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.5): BiNiO₃ (x=0) is a triclinic perovskite with a unique valence state of Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃. This is the only known compound with A-site charge disproportionation. Synchrotron X-ray powder diffraction and photoemission studies revealed that pressure ($P \sim 3$ GPa, $T = 300$ K), temperature ($T \sim 340$ K, $x = 0.05$), and La substitution ($x = 0.075$, $T = 300$ K) caused the structural change from a triclinic (insulating) to an orthorhombic (metallic) phase, suggesting melting of the A-site charge disproportionation ($\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+} \rightarrow 2\text{Bi}^{4+}$).

(5) Layered cobalt oxide SrCo₆O₁₁: SrCo₆O₁₁ is a novel cobalt oxide first synthesized in our group by high pressure technique. It has a unique magnetism characterized by the stepwise change of the

magnetization along the c axis, $0 \leftrightarrow 1/3 \leftrightarrow 1$ in unit of the saturation magnetization below 20 K, together with high electric conductivity. We analyzed the reaction process of $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ under high pressure through in-situ observation of the reaction by synchrotron X-ray powder diffraction. Based on the analyses, we succeeded in growing single crystals of $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ and Ba-substituted ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$) Co_6O_{11} , with typical size of $0.4 \times 0.4 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Their magnetic & crystal structure studies as well as magnetic and transport property studies are under way.

Publications

1. Current-Induced Electroresistive Effect in Mixed-Phase $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Thin Films, A. Masuno, T. Terashima, Y. Shimakawa, M. Takano, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6194-6196 (2004).
2. Crystal Structure and Dielectric and Magnetic Properties of BiCrO_3 as a Ferroelectromagnet, S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *Solid State Ionics*, **172**, 557-559 (2004).
3. Preparation and Optical Properties of Single-Crystalline CaCuO_2 Thin Films with Infinite Layer Structure, D. Kan, A. Yamanaka, T. Terashima, M. Takano, *Physica C*, **412-414**, 298-302 (2004).
4. Magnetically Superior and Easy to Handle $\text{L1}_0\text{-FePt}$ Nanocrystals, S. Yamamoto, Y. Morimoto, T. Ono, M. Takano, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 032503-1-032503-3 (2005).
5. Crystallographic Features and Tetragonal Phase Stability of PbVO_3 , a New Member of PbTiO_3 Family, A.A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, M. Takano, *Chem. Mater.*, **17**, 269-273 (2005).
6. High-Pressure Synthesis and Structure of $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$: Pillared Kagomé Lattice System with a $1/3$ Magnetization Plateau, S. Ishiwata, D. Wang, T. Saito, M. Takano, *Chem. Mater.*, **17**, 2789-2791 (2005).
7. Effect of Explicit Cationic Size and Valence Constraints on the Phase Stability of 1:2 B-Site-Ordered Perovskite Ruthenates, J.T. Rijnssenbeek, T. Saito, S. Malo, M. Azuma, M. Takano, K.R. Poeppelmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 675-681 (2005).
8. Designed Ferromagnetic, Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$, M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, M. Takano, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8889-8892 (2005).
9. Low-Dimensional Ferromagnetic Properties of SrCuV_2O_7 and BaCuV_2O_7 , A.A. Belik, M. Azuma, A. Matsuo, K. Kindo, M. Takano, *Inorg. Chem.*, **44**, 3762-3766 (2005).
10. Synthesis of Submicron-Sized, Monodisperse Spherical V_2O_5 Particles, S. Yamamoto, M. Takano, Y. Shimakawa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **879E**, Z7.14.1-Z7.14.6 (2005).
11. Pressure/Temperature/Substitution-Induced Melting of A -Site Charge Disproportionation in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Morimoto, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, I. Terasaki, M. Takano, *Phys. Rev. B*, **72**, 045104-1-045104-7 (2005).
12. Spin-Trimer Antiferromagnetism in $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$, Y. Qiu, C. Broholm, S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, R. Bewley, W.J.L. Buyers, *Phys. Rev. B*, **71**, 214439-1-214439-8 (2005).
13. Nodal Quasiparticles and Antinodal Charge Ordering in $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, K.M. Shen, F. Ronning, D.H. Lu, F. Baumberger, N.J.C. Ingle, W.S. Lee, W. Meevasana, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, M. Takagi, Z.-X. Shen, *Science*, **307**, 901-904 (2005).
14. A Novel Organically Templated Hybrid Open-Framework Manganese Phosphate-Oxalate, R. Yu, X. Xing, T. Saito, M. Azuma, M. Takano, D. Wang, Y. Chen, N. Kumada, N. Kinomura, *Solid State Sciences*, **7**, 221-226 (2005).
15. Fabrication and I - V Characteristics of p - n Junctions Composed of High- T_c Superconductors and La-Doped SrTiO_3 , D. Kan, T. Terashima, Y. Shimakawa, M. Takano, *Thin Solid Films*, **486**, 71-74 (2005).
16. Blue-light emission at room temperature from Ar^+ -irradiated SrTiO_3 , D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa and M. Takano, *Nature Materials*, **4**, 816-819 (2005).



磯田 正二 (いそだ せいじ)

昭和 22 年生まれ。昭和 44 年東北大学理学部物理学科卒業。昭和 49 年京都大学理学研究科物理学第一専攻博士課程退学。京大理博。京都大学化学研究所教務職員、助手、助教授を経て、平成 13 年より教授。この間、昭和 60 年に西独フンボルト奨励研究員としてマックスプランク高分子研究所。顕微鏡学会、化学会、応用物理学会、高分子学会、結晶学会。顕微鏡分析、機能性有機超薄膜構造、有機薄膜反応、結晶成長、超微粒子。平成 14 年より 5 年間のナノテクノロジー総合支援プロジェクトを遂行。

(1) 機能性分子薄膜の構造多形：さまざまな 1, 2-dionedioxime からなる d^8 金属一次元化合物は興味ある電気的光学的特性を示し、これらの特性は低次元電子系に起因する。これらの特性は結晶構造を反映したものであるが、有機分子の特有な構造多形が十分に解析されていない。ここでは、Bis (1, 2-benzoquinonedioximato) platinum (II) (以下 Pt (bqd)₂ と略記) についてその構造多形の解析を行った。この分子は斜方晶である α 型構造 ($a=2.06$ nm, $b=0.974$ nm, $c=0.635$ nm) において、類似化合物中で最小の Pt-Pt 距離として 0.318 nm を有し、d-p 遷移によると考えられる長波長領域の 1250 nm に光学吸収を示す。しかし、当該分子を薄膜として作製すると構造多形が出現し、光学特性に大きな変化が現れることが知られていた。この場合には、分子間の相互作用のみでなく基板との相互作用も多形構造に重要な役割を持っていると考えられるし、構造間の転移の詳細を理解するためにも各構造の結晶構造解析が望まれていた。我々はアルカリハライド基板上 (NaCl, KCl, KBr, KI) にエピタキシャル薄膜を作製した場合、不安定な β 型と γ 型と呼ぶ構造多形が出現することを明らかにした。Pt (bqd)₂ は NaCl, KCl, KBr 基板上では斜方晶 β 型 ($a=2.57$ nm, $b=0.66$ nm and $c=0.37$ nm.) として生成するが、この構造は不安定で、熱的に安定な α 型に転移する。この際、基板との格子整合性が大きくその安定性に関係する。また、KI 上に作製した Pt (bqd)₂ 薄膜では若干の α 型に加え正方晶 γ 型 ($a=1.42$ nm, $c=0.656$ nm) が生成する。これら β 型と γ 型における Pt (bqd)₂ 分子のパッキングについて高分解能電子顕微鏡法で解析することを試みた。高分解能像を撮影し、その画像に対応する構造モデルを作製し、計算機シミュレーションによる像を計算し元画像と比較し構造を精密化する。このプロセスの間に分子間の重なりや接触の可能性をチェックする。結果、 β 型や γ 型では、 α 型ほど Pt-Pt 間距離は短くなく、光学特性を説明できた。また、KI 基板上では図 1 に示したように α 型と γ 型の粒界が観察され、構造解析の結果からその界面構造の詳細を図 2 に示すように同定できた。

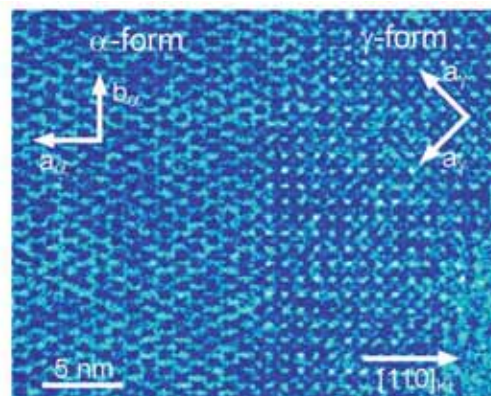
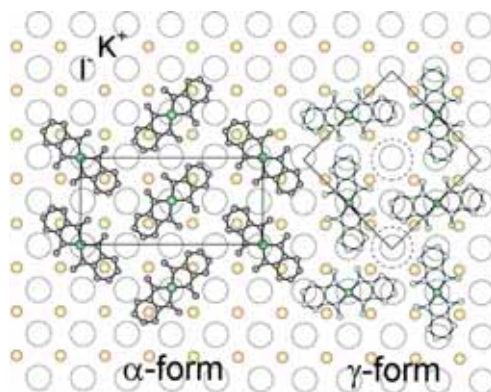
Fig. 1 Grain boundary between α and γ crystals on KI substrate.

Fig. 2 Schematic model of grain boundary.

(2) 有機電界効果型トランジスタの伝導機構：有機電界効果型トランジスタ (OFET) でのキャリアの伝導機構は大きな問題として残されている。通常、OFET は微粒子結晶からなる多結晶デバイスとして作製されるが、このことで結晶粒界のトラップの効果が大きく有機結晶本来の伝導機構が隠されている。そこで、単一粒子を OFET のチャンネル層とするデバイスを作製し本質的な伝導機構を解明することを試みた。図 3 に示すようなチャンネル幅が $1\mu\text{m}$ のデバイスを作製し、特に高移動度を示すペンタセン薄膜相を対象とした。移動度の温度依存性と電場依存性を精査した。飽和移動度としては、300K で $1.11\text{cm}^2/\text{Vs}$ を得、図 4 に示すように、多結晶デバイスと比較すると移動度の温度依存性は単調ではなく、いくつかの温度領域に区分できることが分かった。温度の低下と共に、移動度は僅かに上昇し 210K で最大値 $1.22\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示し、バンド伝導的な挙動をみせる。それより低温では、移動度は小さな活性化エネルギー 4.6meV を持つ熱活性 Arrhenius 型の温度依存性を示す。多結晶デバイスとは異なって、有機層と電極の界面に存在する浅いトラップにより伝導が制御される。更に低温、 $45\text{K} < T < 5.8\text{K}$ では移動度は一定になり、電極界面でのトンネリング機構が推定される。一方、バイアス電位依存性は、これまで主張されてきた Poole-Frenkel 型の挙動は示さず、多結晶での粒界が Poole-Frenkel 型挙動に第一義的に関係していることを示すことができた。単一粒子デバイスはそのような粒界が存在しないことがその理由であろう。

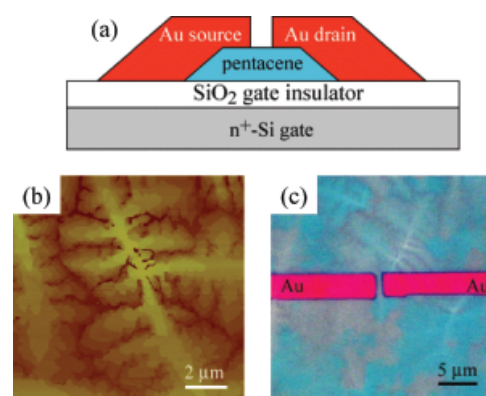


Fig. 3 (a) Schematic cross section, (b) AFM image, (c) Optical microscope image around a channel region.

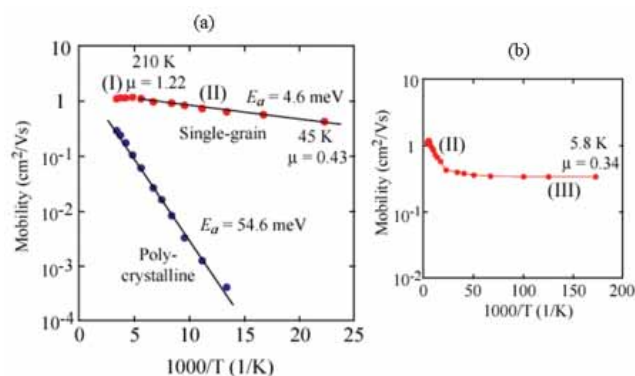


Fig. 4 Arrhenius plots of the saturation mobilities of single-grain and polycrystalline OFETs obtained from the temperature range $300\text{ K} > T > 45\text{ K}$ (a) and $300\text{ K} > T > 5.8\text{ K}$ (b). Red circles show the mobility of single-grain device and blue circles of polycrystalline one.

Fabrication of Nano-scale Structures and Local Analysis of Their Properties

Seiji Isoda

Born in 1947. He received D.Sci. degree from Kyoto University. He was a research associate (1975-1983) and an assistant professor (1983-1989) in the Institute for Chemical Research, Kyoto University. Meanwhile he was a Humboldt fellow at Max-Planck-Institute of Polymer Science (1985-1986). After served as an associate professor (1989-2001) in the Institute for Chemical Research, Kyoto University, he has been a professor in the same Institute. His scientific field of interest is microscopic analysis on organic crystals, thin films and fine particles in relation with their structural transformations.

(1) Structural analysis of bis (1,2-benzoquinonedioximato) platinum (II) polymorphs formed epitaxially on alkali halides: One-dimensionally stacked square planar d^8 -metal complexes with various kinds of 1,2-dionedioxime show interesting electronic and optical properties. Bis (1,2-benzoquinonedioximato) platinum (II) ($\text{Pt}(\text{bqd})_2$) is known to have an orthorhombic unit cell (α -form; $a=2.06$ nm, $b=0.974$ nm, $c=0.635$ nm) with the shortest Pt-Pt distance of 0.318 nm in the bis (1,2-dionedioximato) Pt (II) family, which leads the absorption of the d-p transition to the longest wavelength of 1250 nm. For thin films of $\text{Pt}(\text{bqd})_2$, it has been reported that absorption spectra of the thin films vary depending on the substrates used for vacuum deposition. This has suggested the existence of a polymorphic structure on NaCl based on their X-ray powder diffraction patterns. Recently, we have reported about two polymorphs observed on various alkali halides; the β -form structure and the γ -form. However the packing of $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ molecules in these phases have not been analyzed. These polymorphs of $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ grow on the alkali halide substrates epitaxially. In such a case, not only intermolecular interaction but also an additional interaction should be considered at the interface in the case of epitaxy. For this purpose, we employed the molecular imaging method using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), since HRTEM is a powerful technique for straightforward analysis of defects or domain boundaries as well as regular structures in comparison with the diffraction method. By using this method, we analyzed the crystal structures of $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ thin films fabricated by vacuum deposition on the (001) surfaces of NaCl, KCl, KBr and KI substrates at room temperature. $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ thin films exhibited some polymorphs. These structures and crystallographic orientations were studied by TEM. On NaCl, KCl and KBr, $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ grows in the orthorhombic β -form; unit cell dimensions are $a=2.57$ nm, $b=0.66$ nm and $c=0.37$ nm. The β -polymorph transforms into the ordinary orthorhombic α -form by heating at different rates depending on the substrate. The instability of the β -form was influenced by lattice-matching between the β -form and substrate used. On KI, $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ grows as the polymorphic tetragonal form (γ -form: $a=1.42$ nm and $c=0.656$ nm). From the result of high-resolution TEM observations, many domain boundaries in this film were observed, which are related to the structural change during the growth. From the structures analyzed by HRTEM, detailed structural aspect of the boundary has been made clear (Figs.1 and 2).

(2) Transport properties of single-grain organic field-effect transistor: Organic Field-Effect Transistor (OFETs) are gaining much attention from both technological and academic points of view. The transport mechanism of field-induced carriers in organic materials is one of particular interest. Because OFETs are fabricated conventionally from polycrystalline or amorphous films, the structural imperfections present in these films may mask the intrinsic transport properties of organic materials. Furthermore, even when highly ordered thin films are used, some structural defects localized at grain boundaries operate as deep and shallow traps for the carrier transport. Therefore, we tried to fabricate single-grain OFET of pentacene “thin film phase” with top-contact structure, and investigated temperature and electric field dependence of the mobility. The saturation mobility of $1.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 300 K is obtained in the single-grain device with $1 \text{ }\mu\text{m}$ of channel length (Fig.3). As shown in Fig.4, the device shows non-monotonous temperature dependence of the saturation mobility, which increases with a decrease in temperature, and reaches a maximum of $1.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 210 K. This increase of mobility with a decrease of temperature would be an evidence of band-like transport. At lower than 210 K, the mobility obeys thermally activated transport with activation energy of 4.6 meV due to the effect of shallow traps present at the metal/organic interface. In the temperature range $45 \text{ K} < T < 5.8 \text{ K}$, the mobility becomes constant with varying temperature. This constant mobility can be explained

by the dominance of tunneling transport through metal/organic interface. The obtained electric field dependence of the linear mobility is not consistent with Poole-Frenkel law, although Poole-Frenkel behavior of the mobility has been reported in several polycrystalline OFETs. This indicates that the origin of the Poole-Frenkel behavior is disorders of molecules at grain boundary, and our single-grain device is free from the disorders.

Presentation & Lectures

1. S.Isoda and H.Kurata: "Electron microscope as a nano-beam analyzer", NANOBEAM 2005, Uji, 2005/10/18-21, Uji, Japan (plenary).
2. M.Koshino, H.Kurata, and S.Isoda: "Radiation Damage of Halogenated Phthalocyanine Complexes Correlated to Molecular Occupancy", Microscopy & Microanalysis 2005, 2005/08/01-05, Honolulu, USA.
3. T.Minari, M.Terayama, Y.Miyata, T.Nishinaga, T.Nemoto, K.Komatsu and S.Isoda: "Organic Field-effect transistors based on Thienyl-Furan Oligomers", 8th Euro. Conf. on Molecular Electronics, 2005/06/29-07/03, Bologna, Italy.
4. T.Kiyomura, T.Nemoto, T.Ogawa, T.Minari, K.Yoshida, H.Kurata and S.Isoda: "Epitaxial Growth of Pentacen Thin-Film Phase with 1.54 nm Spacing on Alkali-Halides", 13th Intern. Cong. on Thin Films / 8th Intern. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2005/06/19-23, Stockholm, Sweden.
5. H.Kurata, M.Tsujimoto, T.Nemoto and S.Isoda: "Core-hole effects on oxygen K-ELNES of transition metal oxides", International EELS Workshop EDGE 2005, 2005/05/01-05, Grunlsee, Austria.

Publications

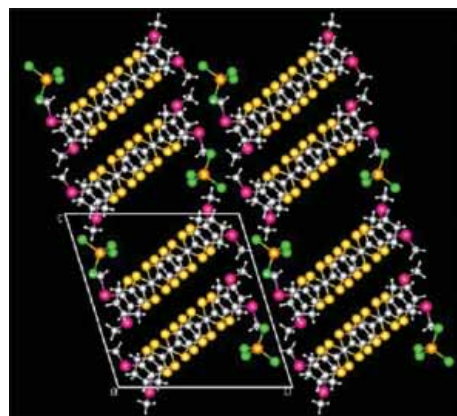
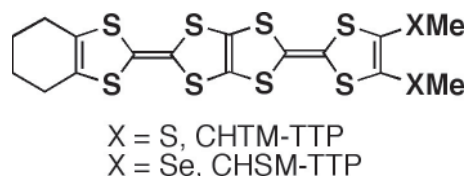
1. "Influence of nitrogen vacancies on the N K-ELNES spectrum of titanium nitride", M.Tsujimoto, H.Kurata, T.Nemoto, S.Isoda, S.Terada and K.Kaji; J. Electron Spectro. and Related Phenom., **143**, 159-165 (2005).
2. "Structural analysis of bis(1,2-benzoquinonedioximato)platinum(II) polymorphs formed epitaxially on alkali halides", K.Yoshida, T.Yaji, M.Koshino and S.Isoda; Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 491-494 (2005).
3. "Radiation damage analysis of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ) by electron diffraction and electron energy loss spectroscopy", M.Koshino, Y.M.-Hasegawa, T.Nemoto, H.Kurata and S.Isoda; Micron, **36**, 271-279 (2005).
4. "Aggregated structure analysis of polymer-protected platinum/ruthenium colloidal dispersions using EXAFS, HRTEM, and electron diffraction measurements", M.Harada, N.Toshima, K.Yoshida and S.Isoda; J. Colloid and Interface Sci., **283**, 64-78 (2005).
5. "Reconstruction of Lepidocrocite Nanosheets into Anatase TiO₂ by Rolling in Low Temperature", F.Wang, J.Jiu, L.Pei, K.Nakagawa, S.Isoda and M.Adachi; Chemistry Letters, **34**, 1238-1239 (2005).
6. "Molecular Photoelectrochemical Devices: Supramolecular Incorporation of C₆₀ Molecules into Tailored Holes on Porphyrin-Modified Gold Nanoclusters", H.Imahori, A.Fujimoto, S.Kang, H.Hotta, K.Yoshida, T.Umeyama, Y.Matano and S.Isoda; Advanced Materials, **17**, 1727-1730 (2005).
7. "Transport properties of single-grain organic field-effect transistor", T.Minari, T.Nemoto and S.Isoda; Proc. Int. Symp. on Super-Functionality Organic Devices, IPAP Conference Series **6**, 136-139, (2005).
8. "Hydrothermal synthesis of highly crystallized lepidocrocite nanosheets of TiO₂ under low temperature", F.Wang, J.Jiu, L.Pei, K.Nakagawa, S.Isoda and M.Adachi; Chemistry Letters, **34**, 418-419 (2005).
9. "Effects of Fullerene Substituents on Structure and Photoelectrochemical Properties of Fullerene Nanoclusters Electrophoretically Deposited on Nanostructured SnO₂ Electrodes", H.Hotta, S.Kang, T.Umeyama, Y.Matano, K. Oshida, S.Isoda and H.Imahori; J. Phys. Chem. B, **109**, 5700-5706 (2005).



田中 一義 (たなか かずよし)

昭和 25 年生。昭和 53 年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了、昭和 53-54 年日本学術振興会奨励研究員、昭和 54-56 年米国エネルギー・コンバージョン・デバイス社勤務、昭和 56 年京都大学工学部助手、昭和 63 年京都大学工学部助教授を経て平成 8 年より京都大学工学研究科教授(分子工学専攻)。工学研究科ナノ工学高等研究院にも属する。平成 14 年度から、科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)、福山領域の「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」研究代表者を務めている。また、平成 16 年度文部科学省知的クラスター創成事業「京都ナノテククラスター」のナノテク共同研究テーマ「mRNA の数理学的特異性抽出ソフトの開発と解析サービスの事業化展開」研究代表者。研究テーマは量子機能材料、分子ナノ工学。

(1) $(\text{CHSM-TTP})_2 \text{MCl}_4 (\text{PhCl})_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}$) の構造と物性：テトラチアペンタレン(TTP)系ドナーの一種である CHTM-TTP は、対イオンの形状により、様々な分子配列をとるばかりか、 GaCl_4 塩は 2 種の半導体と 1 種の金属が同じバッチから生成することがわかっている。今回、そのセレン類縁体である CHSM-TTP を用いた GaCl_4 ならびに FeCl_4 塩の単結晶育成を行い、その構造と性質について検討した。電解法により単結晶育成を行った結果、CHTM-TTP と異なり、いずれの場合も単一の物質 $(\text{CHSM-TTP})_2 \text{MCl}_4 (\text{PhCl})_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}$) が得られた。Figure 1 に FeCl_4 塩の結晶構造を示す。ドナー分子は face-to-face 型に積層してカラムを形成しており、そのカラムが分子短軸方向に 2 本並んだラダー構造をとっている。隣り合ったラダー間には対アニオンと disorder した溶媒が存在し、この方向の電気伝導は遮断されている。カラム内においてドナー分子は若干二量化しており、隣接した 2 本のカラム間にはカラム内の数分の一程度の相互作用が存在する。これらの塩は室温で 10 Scm^{-1} 程度の伝導性を示し、180-190K まで金属的な挙動を示した後、半導体へ転移する。 $(\text{CHSM-TTP})_2 \text{GaCl}_4 (\text{PhCl})_x$ の磁気物性を磁化率測定により検討したところ、金属-絶縁体転移に伴う磁化率の変化は見られず、低温までパウリ常磁性的な挙動を示した。一方、 $(\text{CHSM-TTP})_2 \text{FeCl}_4 (\text{PhCl})_x$ の磁化率はキュリー・ワイス則に従い、弱い反強磁性的相互作用が認められた ($\Theta = -3.1 \text{ K}$)。

Fig. 1 Crystal structure of $(\text{CHSM-TTP})_2 \text{FeCl}_4 (\text{PhCl})_x$.

(2) TTP 誘導体の単一分子電気伝導特性に関する理論的研究：近年、ボトムアップ・アプローチによる電子デバイス開発の一環として電極に挟まれた単一分子の電気伝導特性に関する研究が実験、理論の両方の立場から盛んに行われている。本研究では、テトラチアペンタレン(tetrathiapentalene, TTP) 誘導体を分子ワイヤーとし、電気伝導特性を第一原理計算により理論的に検討した。電極へのアンカーとして、TTP の両末端

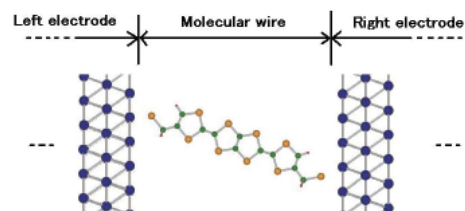


Fig. 2 Two-probe system of TTP derivative 1 and gold electrodes.

を CH_2S 基で *cis* 型 (**1**)、*trans* 型 (**2**) に置換し、これらの TTP 誘導体 **1**、**2** を金電極に挟んだ系 (Fig. 2) において、左右電極間のバイアス電圧 (V_{sd}) とゲート電圧 (V_g) を変化させ電流値 (I) を評価した。電気伝導特性計算は密度汎関数法に基づく非平衡 Green 関数法により行い、TranSIESTA-C プログラムを用いた。TTP 誘導体 **1**、**2** の分子軌道は、アンカーにアルキル基 ($-\text{CH}_2-$) を挟むため左右アンカー部位に局在化したものと TTP 部位に非局在化したものの 3 種類に分類でき、導電性に寄与できるのは TTP 部位に非局在化した軌道のみであることがわかった。誘導体 **1**、**2** の I - V_{sd} 曲線 (Fig. 3) では V_{sd} が 1.4V 付近から急激な電流値の立ち上がりが見られる。このことは、 $V_{sd} < 1.4\text{V}$ においては、導電性に寄与する TTP 部位に非局在化した軌道が左右電極の電位差のエネルギー範囲には現れないということに対応する。

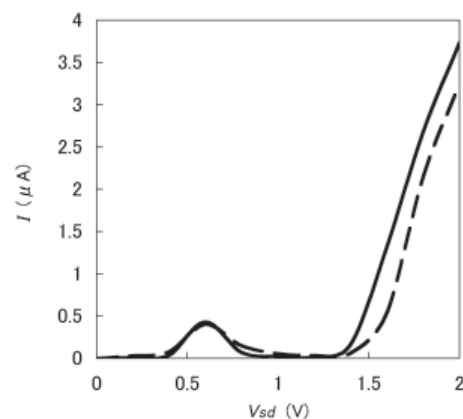
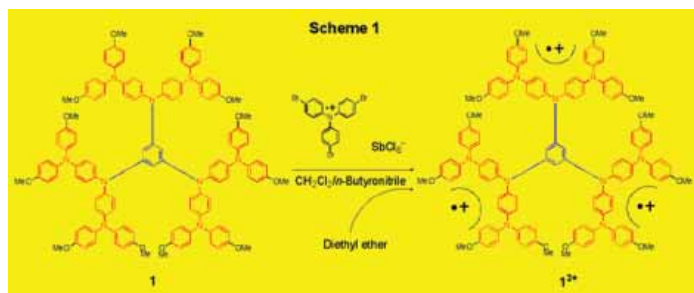


Fig. 3 The I - V_{sd} curves of the system at $V_g = 0.0\text{ V}$. The solid and broken lines show the amount of TTP derivatives **1** and **2**, respectively.

(3) シクロペンタジエニルラジカルおよび ベンゼンカチオンにおける振電相互作用：振電相互作用は Jahn-Teller 効果・超伝導・電子移動などの様々な興味深い現象を引き起こすことから、その因子となる振電相互作用積分 (VCI) の適切な評価は重要である。本研究では、レーザー誘起蛍光 (LIF) スペクトルによって実験値が報告されている C_5H_5 と C_6H_6^+ について、CASSCF 波動関数の振電相互作用演算子 (ハミルトニアンの基準座標微分) に対する行列要素として VCI を計算した。さらに、軌道相と基準振動モードに基づき、振電相互作用についての解析を行った。CASSCF 波動関数の活性電子には全ての π 電子 (C_5H_5 、 C_6H_6^+ とともに 5 電子) を含めた。また、活性空間には C_5H_5 で 8 軌道、 C_6H_6^+ で 7 軌道を取り、この中に全ての π 軌道 (C_5H_5 で 5 軌道、 C_6H_6^+ で 6 軌道) を含めた。この結果、 C_5H_5 では e_2' (2) が、 C_6H_6^+ では e_{2g} (1) が大きな相互作用を有し、実験値をほぼ再現することができた。さらに、VCI について、基準振動モードの各原子の変位への分割・分子軌道の各原子軌道への分割、という 2 つの解析を行い、SOMO の結合性を大きく変化させる核の変位が振電相互作用に大きく寄与することが明らかになった。

(4) デンドリマー型芳香族アミンを用いた超安定高スピンラジカルカチオンの開発：大気中、室温での取り扱いが可能な超安定高スピン有機分子の開発を目指して、Scheme 1 に示したようなデンドリマー型芳香族アミン分子 (**1**) の合成ならびに酸化反応による多価カチオンの発生を検討し、磁気物性解析を行った。今回合成した分子 **1** のトリカチオン ($\mathbf{1}^{3+}$) は、分子末端部分の π 共役の拡張の結果として、六塩化アンチモネートの塩として安定に単離可能であることが明らかとなった (Scheme 1)。単離したトリカチオン塩の溶液試料の CW-ESR スペクトルはスピン四重項種に特徴的な 5 本線からなる微細構造を示すとともに、極低温下パルス ESR 測定も、四重項種の存在を明確に示した。またスペクトルの温度依存性から高スピン状態が基底状態であることもわかった。この事は SQUID を用いた $\mathbf{1}^{3+}$ 塩の磁化率の温度変化測定からも支持された。



Design of high order arrangement and development of novel physical properties and functions: Control of structures and physical properties in organic molecular conductors and magnets

Kazuyoshi Tanaka

Born in 1950. Received Dr. of Engineering degree from Kyoto University. A postdoctoral fellow of JSPS (1978-1979) and had joined in a US company (Energy Conversion Devices, Inc. in Michigan) from 1979 until 1981. Returned to Faculty of Engineering, Kyoto University in 1981 as a Research Associate (1981-1988), Associate Professor (1988-1996) and Professor in the Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University from 1996. Now is a leader of the CREST team, JST, with the research theme of Nanoelectronic-Device Fabrication Based on the Fine Molecular Design. Majoring in quantum function materials and molecular nanotechnology.

(1) Structures and Properties of $(\text{CHSM-TTP})_2\text{MCl}_4(\text{PhCl})_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}$): The FeCl_4^- and GaCl_4^- salts of CHSM-TTP, $(\text{CHSM-TTP})_2\text{MCl}_4(\text{PhCl})_x$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}$) have been prepared. The donors form face-to-face stacked columns along the a axis. The two neighboring columns along the c direction are divided by the insulating MCl_4^- anions and the solvents used for crystallization. The present salts exhibited relatively high conductivity of $\sigma_{\text{rt}} = 10 \text{ S cm}^{-1}$ on a single crystal. They showed metallic temperature dependence down to 180-190 K, below which the resistivity gradually increased. The magnetic susceptibility of the GaCl_4^- salt has revealed that it exhibits temperature-independent susceptibility and that there is no anomaly around the metal-to-insulator transition. On the other hand, the FeCl_4^- salt showed weak antiferromagnetic interaction of $\Theta = -3.1 \text{ K}$.

(2) Theoretical study of the electronic transport properties of TTP molecular wires: The electronic transport in the molecular wires of TTP(tetrathiapentalene) derivatives coupled to the Au(111) surface have been studied theoretically. TTP was substituted by two CH_2S groups at *cis* (**1**) and *trans* (**2**) positions as anchors. We performed the nonequilibrium Green's function formalism based on the density functional theory by the use of the TranSIESTA-C program package to investigate the quantum transport properties of the molecular wires. The current (I) was estimated with the change of the bias voltage between the source and drain electrodes (V_{sd}) and the gate voltage (V_{g}). The calculated current-voltage (I - V_{sd}) characteristics of TTP derivatives **1** and **2** in the range of the bias voltage, 0.0 ~ 2.0 V, at $V_{\text{g}} = 0.0 \text{ V}$ shows the sudden increase of current at the bias voltage of 1.4 V. The orbitals of molecular wires can be classified into three categories, the orbitals localized on the left and the right anchor parts and that delocalized over the TTP moiety. The orbitals delocalized over the TTP moiety are contributed to the transmission and they are not found in the energy region between the potentials of the left and right electrodes at the bias voltage below 1.4 V.

(3) Vibronic coupling in cyclopentadienyl radical and benzene cation: Vibronic coupling, the interaction between the motion of electrons in a polyatomic molecule and the motion of nuclei, leads to many interesting phenomena such as Jahn-Teller effect, superconductivity, electron transfer and so on. The coupling between a degenerate electronic state and a degenerate vibrational state removes the degeneracy, and the lower state is stabilized (Jahn-Teller effect). Especially in the case that the stabilization energy is not much greater than the vibrational energy, kinetic energy of the nuclei must be considered (*dynamic* Jahn-Teller effect). Cyclopentadienyl radical and benzene cation are the largest dynamic Jahn-Teller systems in which vibronic eigenstates are experimentally observed. In this work, vibronic coupling constants of C_5H_5 and C_6H_6^+ are calculated as matrix elements of vibronic

operator (differentiation of Hamiltonian about normal coordinate). e_2' (3) mode in C_5H_5 and e_{2g} (3) mode in $C_6H_6^+$ has the largest vibronic coupling, and these results are qualitatively consistent with the experimental data. From an analysis in terms of molecular orbital pattern and vibrational modes, it is found that the normal modes with large change in bonding character have a strong vibronic coupling. This analysis is useful in the control of vibronic coupling and molecular design.

(4) Stable high-spin radical cations of a dendritic oligoarylamine: New dendritic oligoarylamine **1**, which contain a 1,3,5-benzenetriamine (BTA) molecular unit as an potential precursor of high-spin molecule and three oligoarylamine moieties as spin-carrying units surrounding the core BTA, was prepared by the sequential palladium-catalyzed amination reactions. The redox property was investigated by cyclic voltammetry. The tricationic high-spin species was generated by chemical oxidation, and the electronic structures were examined in detail by the ESR spectroscopy. The pulsed ESR technique enabled us to determine the definite spin multiplicity of the generated tricationic species of **1** and the dominant oxidized species was assigned to the spin quartet 1^{3+} . Moreover, these high-spin tricationic species turned out to be far more stable. The temperature dependence of the magnetic susceptibility for the $1^{3+}(\text{SbCl}_6^-)_3$ salt also supported the intramolecular ferromagnetic interaction in 1^{3+} .

Publications

1. Synthesis and Properties of TTF Oligomers Possessing Electron-Withdrawing Groups in the Spacer, S. Matsumoto, W. Matsuda, H. Fueno, Y. Misaki, K. Tanaka, *Synth. Met.*, **153**, 429-432 (2005).
2. Structures and Electrical Properties of Molecular Conductors Based on Bis-Fused TTF Donors with Bis (alkylthio) Groups, M. Noda, Y. Misaki, K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, in press.
3. Synthesis and Properties of Higher Homologs of Extended TTP Donors, Y. Misaki, A. Kubo, W. Matsuda, H. Fueno, K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, in press.
4. Vibronic Coupling in Cyclopentadienyl Radical: A Method for Calculation of Vibronic Coupling Constant and Vibronic Coupling Density Analysis, T. Sato, K. Tokunaga, K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, in press.
5. 4-Thiazinyl-1,2,3,5-dithiadiazolyl Cation: Robust Ferromagnetic Coupling Against Conformational Change, A. Ito, M. Urabe, H. Ino, K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, **5**, 143-148 (2005).
6. Tetraarylethylene Having Two Nitroxide Groups: Redox-Switching of Through-Bond Magnetic Interaction by Conformation Change, A. Ito, Y. Nakano, T. Kato, K. Tanaka, *Chem. Commun.* **2005**, 403-405.
7. Electron Spin Resonance (ESR) Study of Li-Doped Polyacenic Semiconductive (PAS) Material Processed with Heat Treatment, A. Ito, S. Ohmori, T. Hirayama, K. Tanaka, N. Ando, S. Tasaki, Y. Hato, C. Marumo, *Carbon*, **43**, 1864-1867 (2005).
8. Synthesis and Intramolecular Magnetic Interaction of Triphenylamine Derivatives with Nitronyl Nitroxide Radicals, Y. Nakano, T. Yagyu, T. Hirayama, A. Ito, K. Tanaka, *Polyhedron*, **24**, 2141-2147 (2005).

化学研究所 横尾 俊信



横尾 俊信 (よこお としのぶ)

昭和 24 年生。昭和 54 年東北大学工学研究科博士課程修了、昭和 54-56 年アメリカ博士研究員、昭和 56 年三重大学工学部助手及び昭和 59 年同助教授を経て、昭和 63 年京都大学化学研究所助教授、平成 6 年より現職。平成 4 年日本セラミックス協会学術賞、第 20 回国際ガラス会議 (XXICG) 学術委員長、ゾルーゲル法による機能性材料の開発、フォトニクス材料を目指した有機無機ハイブリッド低温溶融性ガラスの開発と応用に関する研究を展開している。

(1) 無水酸塩基反応による有機 - 無機ハイブリッドガラス合成と光機能性材料への応用：低温溶融性ガラスに代表される比較的低温で溶融性を示す材料は、光情報処理や情報家電など様々な分野で広く応用されている。我々は、無水酸塩基反応を用いた無溶媒・無触媒反応によりケイリン酸塩骨格からなる有機無機ハイブリッド材料 $\text{SnO-Me}_2\text{SiO}_{2/2}\text{-P}_2\text{O}_5$ を報告した。ネットワーク主鎖は Fig.1 に示した、原料の直接混合・溶融により形成される。酸塩基反応により得られた非晶質材料は、 100°C 以下のガラス転移温度を示し低温溶融ガラス代替材料としてだけでなく、光学活性なイオンや有機分子を導入することにより、アクティブな光学素子用材料としての応用が期待できる。我々は、能動光導波回路への応用を目指し、レーザマイクロ加工、希土類イオン、有機色素、金属微粒子ドーピングを行い、光活性材料としての可能性を開拓した。レーザ加工では光熱変換のための吸収種として、有機色素や希土類イオンを用いて、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 領域に $\Delta n > 10^{-3}$ の屈折率変化を誘起することに成功し、位相グレーティング (Fig.2) や導波路のレーザ描画について報告している。また、ホストの電子供与性の制御により、通常 1000°C 以上の温度での強還元条件が必要とされる混合原子価状態の希土類イオンの導入が 250°C 以下で可能であることを示した (Fig.3)。さらに、還元条件を適切に制御することにより、 250°C 以下の処理温度で、金微粒子分散ガラスの作製にも成功している (Fig.4)。これらの成果は、本ハイブリッドガラス系において様々な機能中心を複合化し、より積極的に光物性を制御できることを示している。



Fig. 1 Preparation of low-melting glass via nonaqueous acid-base reaction.

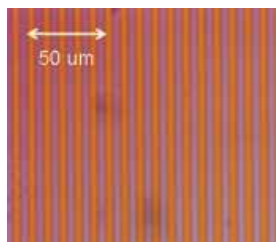


Fig. 2 Phase gratings of dye-doped hybrid glass fabricated by photo-thermal method

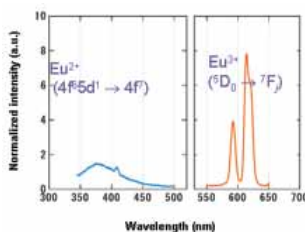
Fig. 3 PL spectra of hybrid glass codoped with $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$.

Fig. 4 Picture of Au nanoparticle-doped hybrid glass.

(2) 低温熔融性有機修飾シロキサン材料：有機修飾シロキサン材料の分子構造を精密に設計することにより、室温から 300℃程度の軟化特性を示す熱軟化性材料を作製した (Fig.5)。これらの材料は、一般のポリマー材料と比べて紫外光域の光透過性や疎水性を示し、光学素子用の光透過材料としての応用が期待される。Fig. 6 には有機修飾シロキサン低温熔融性ガラスをモールド材として試作した青色 LED である。通常用いられるエポキシ系材料と比べて、高い光透過性に加えて長期安定性にも優れており、次世代紫外 LED のモールド材料としての応用も期待できる。

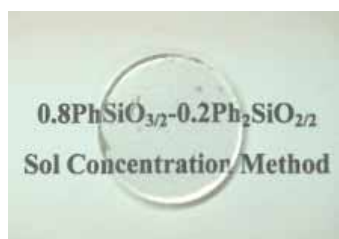


Fig. 5 Picture of organically-modified siloxane low-melting glass.



Fig. 6 Blue LED chip molded with organically-modified siloxane low-melting glass.

(3) 低温熔融ガラスの軟化特性と構造：高機能なガラス材料の創製には、構造の理解が不可欠である。しかし、ガラス構造は本質的に乱れていることが知られており、X線回折などから構造を明らかにすることは難しい。そこで我々は主として固体 NMR 分光法、非経験的分子軌道計算法を用いてガラスの構造解析を行ってきた。低温熔融ガラスの軟化特性の解析に構造情報を用いた研究成果を報告する。

ゾルーゲル法により $x\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2} - (1-x)\text{PhSiO}_{3/2}$ ($0 < x \leq 30$) の組成からなるゲルを作製し、熱処理することにより、低温熔融性を有するシロキサンガラスが得られることを (2) に示した。このガラスの軟化温度は 70℃から 230℃の範囲で変化するが、支配因子は明らかでなかった。そこで、我々は動的粘弾性測定により軟化特性を調べ、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルと GPC 測定を用いて分子の凝集状態を明らかにし、これらを関連づけることを目的とした。

動的粘弾性測定より G'' (損失弾性率) = 10^3 Pa となる周波数の値を得た。これはガラスの弾性率と見なすことができる。次にガラスの ^{29}Si MAS NMR スペクトルより架橋度 (一つの Si あたりの Si-O-Si 結合数) を見積もり、GPC 測定により分子体積を得た。上記の周波数を架橋度、分子体積に対してプロットすると、以下の関係があることがわかった (Fig 7 参照)。

$$\log \omega_{G''=10^3 \text{ Pa}} = -9.2 < m > - 5.0 \log < M > + \text{const.}$$

この関係式は、所望の軟化挙動を有するガラスの設計指針となる。また、 $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ 含有量が増えると、弾性率の増加が抑制されることを明らかにした。

(4) 光重合誘起相分離を用いた TiO_2 フォトニック構造形成：酸化物やハイブリッド材料薄膜に広く用いられているゾルーゲルコーティング技術と光重合誘

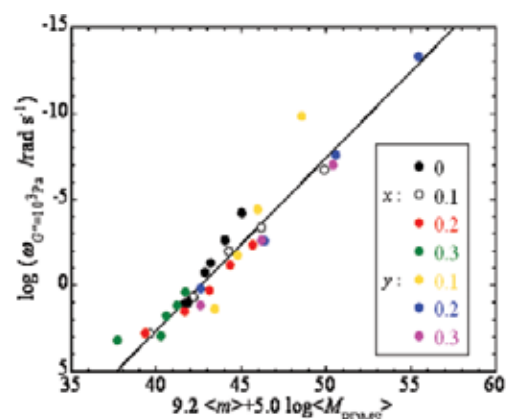


Fig. 7 The relationship between the frequency at $G''=10^3$ Pa, the condensation-degree and molecular volume for $x\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2} - (1-x)\text{PhSiO}_{3/2}$ glass

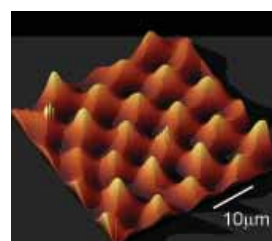


Fig. 8 TiO_2 film with 2D periodic structure obtained by PIPS.

起相分離を集積することにより、Fig. 8 に示すような、1 ～ 2 次元フォトニック構造 TiO_2 薄膜を簡便に作製できることを報告した。レーザ光を用いたフォログラフィック露光を行うことにより $500\text{nm} \sim 20\mu\text{m}$ の間での周期を簡便に作製できる。また、界面における核生成・成長機構をうまく用いることにより非コヒーレントな光源を用いた均一照射によっても周期構造を形成できる事を見いだした。リソグラフィーを用いたパターンニングと比べて、高屈折材料である TiO_2 や他の酸化物の大面积加工が比較的簡単になる。

Study on inorganic-based photonics materials

Toshinobu Yoko

He was born in Hokkaido in 1949...He graduated from the Department of Metallurgy, Tohoku University, with the degree of B. Eng. in 1972 and from the graduate course at the same university with the degree of M. Eng. in 1975. In 1979 he received Dr. Eng. from Tohoku University for a thesis entitled "Viscoelastic Behavior of $\text{ZnCl}_2 - \text{MCl}$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$) Binary Melts". He worked as a postdoctoral fellow at Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, New York, USA) for two years from 1979 to 1981. He got an academic position of research associate at the Department of Industrial Chemistry, Mie University, in 1981. In 1984 he was promoted to Associate professor at the same university. In 1988 he moved to Institute for Chemical Research, Kyoto University and was promoted to Professor there in 1994. The achievements made by him are mainly concerned with the preparation and the structure- and property-characterization of a variety of functional glasses and sol-gel derived coating thin films. His research is composed of five fields such as (1) structure and properties of glasses, (2) nonlinear optical properties of inorganic glasses and sol-gel derived films, (3) preparation of functional materials by sol-gel method, (4) photoelectrochemistry of sol-gel derived semiconducting oxide films, and (5) high temperature molten salt chemistry. In 1993 he received the Scientific Award of the Ceramic Society of Japan for "Preparation and characterization of functional ceramic coatings by sol-gel process". His current interests are materials science of (a) organic-inorganic hybrid low temperature melting glasses, and (b) high performance optical functional oxide films.

(1) Preparation of organic-inorganic hybrid materials through nonaqueous acid-base reaction: The organic-inorganic hybrid low-melting glass of $\text{SnO}-\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}-\text{P}_2\text{O}_5$ system can be prepared through the non-aqueous acid-base reaction, in which the glass network linkages are produced by acid-base reaction between H_3PO_4 , or H_3PO_3 as acid and $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, SnCl_2 or other metal chloride as base. The obtained glasses showed an excellent transparency and high solubility of organic dyes and optically active ions. So this glass system is expected to be one of the potential candidate materials for active optical devices. We demonstrated the micro-laser fabrication, and doping of rare earth, organic dye, and metal nanoparticles. When the cw Ar^+ laser beam is focused inside the low-melting glass doped with neodymium ion, the electrons transferred from the ground level to the upper level relax to lower energy states through non-radiative process with heat dissipation before returning back to the ground state. The refractive index change was observed as $\Delta n = -2 \times 10^{-3}$. Moreover, we have succeeded in fabricating waveguide or phase grating structures inside the hybrid low-melting glass. In addition, doping of mixed valence Eu ion and Au nanoparticle was possible by heat-treatment below 250°C .

(2) Organically-modified siloxane materials with low-melting temperatures: The softening temperatures of organically-modified siloxane glasses are changed from room temperature to 300°C depending on the structure of the siloxane main chain. The low-melting siloxane materials are expected to be the substitute materials for the low-melting glasses presently available. Siloxane material has an advantage of the higher UV transmittance compared to polymer materials. Fig. 6 shows a picture of blue LED molded with our low-melting siloxane glass, which exhibits a better stability in addition to higher transmittance in the UV region than polymer materials (epoxy).

(3) Structural study on organically-modified polysiloxane glasses: We have already reported that low-melting glass can be prepared using a gel derived from Sol-Gel method. The glasses with compositions of $x\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2} - (1 - x) \text{PhSiO}_{3/2}$ ($0 < x \leq 30$) were prepared and their softening temperatures are widely dispersed around 150°C . In order to examine factors affecting the softening behavior, structural study has been performed using ^{29}Si MAS NMR (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) spectroscopy and GPC (Gel Permeation Chromatography) measurements. First, we obtained the frequency at G'' (the imaginary part of the elastic modulus) = 10^3 Pa using viscoelastic measurements. Second, we acquired the condensation degree of Si, $\langle m \rangle$, which is the number of Si-O-Si bonding per one Si by NMR spectra and the molecular volume, $\langle M \rangle$, by GPC measurements. Finally, we have found a relation between the frequency at $G'' = 10^3$ Pa, the condensation-degree and molecular volume as follows,

$$\log \omega_{G''=10^3\text{Pa}} = -9.2 < m \rangle - 5.0 \log \langle M \rangle + \text{const.} \quad (\text{cf. Fig. 7})$$

We have also found that the rate of increase in elastic modulus induced by heat-treatment decreases with increasing amount of $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ unit.

(4) Fabrication of periodic photonic structure of TiO_2 and other oxides on the sol-gel dip coated films through photo-polymerization induced phase separation (PIPS): By combining PIPS with sol-gel coating technique, the TiO_2 phase grating were obtained by holographic illumination of Ar^+ -ion laser light (inset shows the SEM image of the obtained gratings). The periodicity could be controlled in the range from 500 nm to $20 \mu\text{m}$ depending on the holographic condition of irradiated laser light. When the PIPS and sol-gel conditions are well controlled, we can fabricate a periodic structure without laser (coherent) light source. Fig. 8 shows an AFM image of the TiO_2 2D-photonic structure obtained by the present method using a black light as UV source. The 2D structure is self-organized on the substrate. This method has a great advantage compared to the photo-polymerization method of vinyl-modified metal alkoxide system. With complete condensation, large Δn is expected.

Publications

1. Miyabe D, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Uchino T, Structure and formation mechanism of six-fold coordinated silicon in phosphosilicate glasses, **Phys. Rev.** **B71** 172202 (2005)
2. Dorjpalam E, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Controlling carrier density and its effect on I-V characteristics of the anatase- TiO_2 thin films prepared by a sputter deposition method, **Thin Solid Films**, **483**, 2005, 147-151
3. Masai H, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Gel-melting method for preparation of organically modified siloxane low-melting glasses, **J. Mater. Res.**, **20**, 2005, 1234-41
4. Masai H, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Enhancement of polycondensation reaction by diethyl ether-aqueous NaOH immiscible two phase liquid treatment of phenyl-modified polysiloxane glass, **J. Ceram. Soc. Jpn.**, **113**, 2005, 259-262
5. Mizuno M, Takahashi M, Takaishi T, Yoko T, Leaching of lead and connectivity of plumbate networks in lead silicate glasses, **J. Am. Ceram. Soc.**, **88**, 2005, 2908-12
6. Takaishi T, Takahashi M, Jin J, Uchino T, Yoko T, Structural study on PbO-SiO_2 glasses by X-ray and neutron diffraction and Si-29 MAS NMR measurements, **J. Am. Ceram. Soc.**, **88**, 2005, 1591-96
7. Mori R, Takahashi M, Yoko T, Photoelectrochemical and photocatalytic properties of multilayered TiO_2 thin films with a spinodal phase separation structure prepared by a sol-gel process, **J. Mater. Res.**, **20**, 2005, 121-127
8. Yoshida Y, Fujii J, Muroi K, Otsuka A, Saito G, Takahashi M, Yoko T, Highly conducting ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium cation, **Synth. Met.** **153**, 2005, 421-424
9. Innocenzi P, Kidchob T, Yoko T, Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems, **J. Sol-Gel Sci. & Tech.**, **35**, 2005, 225-235



工学研究科 合成・生物化学専攻 北川 進

北川 進 (きたがわ すずむ)

昭和 26 年生。昭和 54 年京都大学工学研究科博士課程修了、同年近畿大学理工学部助手、同講師を経て、昭和 63 年同助教授、平成 4 年東京都立大学理学部教授、平成 10 年より現職。専門分野は錯体機能化学、ナノ空間化学。平成 14 年日本化学会学術賞。平成 16 年度から特定領域研究「配位空間の化学—分子凝縮、ストレス、変換場の創成—」領域代表

(1) 多孔性金属錯体によるアセチレンの特異的吸着

金属イオンと有機架橋配位子で合成され、均一なマイクロ細孔を有する多孔性金属錯体は、新しい分子吸着材料として注目されている。多孔性金属錯体による細孔の特徴のひとつとして、骨格を構築する有機配位子に由来する、官能基に基づいた特異的相互作用点を有する細孔を合理的に構築できること事があげられる。申請者らは細孔壁に塩基性の酸素原子を露出させた多孔性金属錯体 CPL-1 : $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ (pzdc = pyrazinedicarboxylate ; pyz = pyrazine) にゲスト分子として酸性部位を有するアセチレンを吸着させ、アセチレンの吸着構造及び吸着挙動を検討した。CPL-1 のアセチレンと二酸化炭素の吸着測定を行うと、アセチレンの等温線は二酸化炭素にくらべて低压部から鋭く立ち上がりホスト骨格とゲスト分子との強い相互作用が示唆された。続いて CPL-1 のアセチレン吸着前後の構造を明らかにするために、高輝度放射光による粉末 X 線回折測定を行った。10kPa のアセチレン雰囲気下で温度を 393K から温度を下げていくと 320K から 270K で大きく回折パターンが変化し、吸着に伴う結晶構造の変化が確認された。170K における回折パターンを MEM/Rietveld 法によって解析し、アセチレンの吸着構造の特定を行った。その結果、CPL-1 は 1 細孔あたりアセチレン 1 分子吸着し、1 次元細孔中にそって配列している事がわかった。さらに、興味深い事にアセチレン分子は細孔壁に導入した 2 つ塩基性酸素原子により両側から水素結合を介して取り込まれている事が明らかとなった。

アセチレンと二酸化炭素は類似した形と性質を有しており、両者の沸点は 5 度ほどしか変わらない。そのため通常の吸着剤では吸着量に顕著な差を見る事ができないが、この物質では二酸化炭素に比べ最大で 26 倍ものアセチレンを吸着できる事がわかった。また吸着量が最大になったところで、アセチレンの密度は 400 気圧 (約 40MPa) 以上にも濃縮されており、これはアセチレンが爆発する危険のある 2 気圧の 200 倍に相当するものであった。本研究は新しい物質、多孔性金属錯体を用いて、アセチレンという特定の分子を安定かつ大量に高密度で吸着する事に成功したものである。

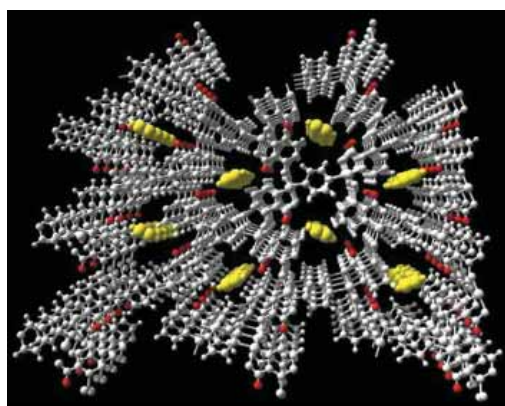


Fig. 1 Acetylene molecules adsorbed in the nanochannels of CPL1

(2) ゲスト分子の吸着に伴って収縮する多孔性金属錯体

多孔性金属錯体のマイクロ孔の特徴は、細孔に対して、骨格を構築する配位結合や水素結合に由

来する柔軟性を付与できる事である。もし多孔性金属錯体の細孔がその構造を自在に変化させ、誘導適合的にゲスト分子を取り込む事が示されれば多孔性金属錯体の新たな機能の可能性が期待できる。今回、我々はピラードレイヤー型多孔性金属錯体 CPL-2 : $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ ($\text{bpy} = 4, 4'$ -bipyridine) にゲスト分子としてベンゼンを吸着させ、吸着に伴う細孔構造の変化及びゲストの運動状態の解明を行った。

CPL-2 のベンゼン吸着前後の構造を明らかにするために、高輝度放射光による粉末 X 線回折測定を行った。393K で減圧乾燥させたゲストフリーのサンプルの測定を行った後、ベンゼンの蒸気を導入し、温度を変化させて測定を行った。さらに吸着したベンゼンの運動状態に関する情報を得ることを目的に、重水素化ベンゼンを吸着させて D-NMR 測定を行い、スペクトルおよび縦緩和時間 T_1 の温度依存性を調べた。粉末 X 線回折測定の結果を図に示す。LeBail 法により格子定数を求めたところ、ベンゼンの吸着後に体積が 4.8% 減少している事がわかった。また Rietveld 法により吸着前後の細孔構造解析を明らかにし、収縮的構造変化は銅周りの配位環境の変化によるものであることを明らかにした。重水素 NMR 測定からは、293K の室温においても取り込まれたゲスト分子のベンゼンは強い束縛状態にあり、6 回軸まわりの異方的な運動しか許されていないことがわかった。このことは CPL-2 がベンゼンを吸着するのに伴って、その骨格を誘導適合的に収縮させた結果、ベンゼンが細孔壁から強い束縛を受けているものと考えられる。

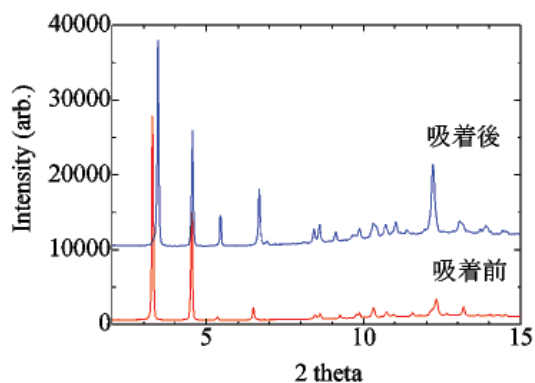
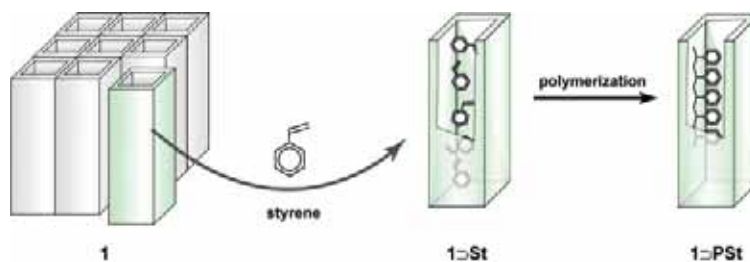


Fig. 2 XRPD patterns of CPL2 before and after adsorption of benzene at 393K.

(3) 多孔性金属錯体のナノ細孔中におけるスチレンのラジカル重合

多孔性金属錯体のナノ細孔を重合反応場として用いることで、合成される高分子の精密構造制御や、高分子が細孔に単分子鎖の状態で配列したナノ複合体の創製が可能になる。ここでは、いくつかの多孔性金属錯体のナノ細孔中でスチレンのラジカル重合を行い、その重合挙動の詳細を検討した。



多孔性金属錯体 $[\text{Zn}_2(1, 4\text{-benzenedicarboxylate})_2\text{triethylenediamine}]_n$ (**1**) (細孔サイズ $7.5 \times 7.5 \text{ \AA}^2$) 及び、CPL-2 (細孔サイズ $8.2 \times 6.0 \text{ \AA}^2$) の細孔にスチレンを吸着させ、窒素雰囲気下、AIBN をラジカル開始剤として、70°C で重合を行った。その結果、**1** を用いた場合、71% の収率で重合反応が進行したが、CPL-2 を用いた場合、ほとんど高分子生成物は得られなかった。その重合挙動の違いについて考察するために固体 NMR を用いて細孔内でのスチレンモノマーの運動性を調べた。すると、CPL-2 の細孔内のスチレンは、特異な細孔ポテンシャルによる強い閉じ込め効果により、運動性が格段に低いことがわかった。つづいて、ESR を用いて **1** の細孔内でのそれぞれのポリマー成長ラジカルの測定を試みた。その結果、細孔中の成長ラジカルはバルク重合の成長ラジカルと比べてはるかに高濃度であり、70°C で3週間以上経っても消失しなかった。また、メチルメタクリレートやビニルアセテートを用いた場合でも、同様に高収率で重合が進行し、これらの成長ラジカルが長寿命であったことから、ナノ細孔中で重合反応が“リビング的”に進行していることが示唆された。

Chemistry of Coordination Space

– Creation of Molecules-Assembling, Stressing, and Converting Fields –

Susumu Kitagawa

Born in 1951. He received his Ph.D. degree from Kyoto University at 1979. He was a research associate at Kinki University (1979-1988), an associate professor at the same university (1988-1992) and a professor in the department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University (1992-1998). He has been a professor in Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University (1998-). His research interests are functional coordination chemistry and nanospace chemistry.

(1) Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material:

Highly controlled acetylene accommodation in a microporous coordination polymer $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ (pzdc=pyrazine-2, 3-dicarboxylate, pyz=pyrazine) has been accomplished by preparing a pore surface specific for acetylenic hydrogen atoms. The adsorbed amount of acetylene is 26 times larger than that of carbon dioxide at the same temperature and pressure, even though both molecules have a similar size, shape, boiling point, and critical temperature. Furthermore, the acetylene can be packed 200 times as densely as the limitation value without explosion. The adsorbed acetylene molecules are highly stabilized by the double hydrogen bonded supports in nanosized pores, which were revealed by direct observation of the adsorbed molecules using the results of in-situ synchrotron X-ray powder diffraction measurements and by first principles calculations.

(2) Guest shape-responsive fitting of porous metal complex with shrinkable framework:

In situ synchrotron X-ray powder diffraction patterns of porous coordination polymers $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]\cdot\text{G}\}$ have been measured (bpy=4,4'-bipyridine) (where $\text{G}=\text{H}_2\text{O}$ for CPL-2 $\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{G}=\text{benzene}$ for CPL-2 $\cdot\text{benzene}$, and $\text{G}=\text{void}$ for the apohost). The structures of apohost and CPL-2 benzene were determined from Rietveld analysis. Adsorption of benzene in the channels induced a remarkable contraction in the crystal (b axis; 6.8%, volume; 4.9%), although the channels were occupied by the benzene molecules. This crystal transformation provides a new pore structure that is well suited for benzene molecules, and we denote it as a “shape-responsive fitting” transformation. This type of pore gives rise to a new guideline: frameworks can be composed of flexible motifs that are linked via strong bond and/or stiff motifs that are connected via weaker bonds.

(3) Radical polymerization of styrene in porous coordination polymers:

Radical polymerization of styrene was carried out in nanosize channels of porous coordination polymers $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{ted}]_n$ (1; bdc=1, 4-benzenedicarboxylate, ted=triethylenediamine) and $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{bpy}]_n$ (2; pzdc=2, 3-pyrazinedicarboxylate, bpy=4, 4-bipyridine). The polymerization in the nanochannel of 1 proceeded in high yields, however, trace amount of polystyrene was obtained in the nanochannel of 2. Solid state NMR measurement shows that mobility of styrene is strongly confined in 2, suggesting the poor reactivities of the encapsulated monomers. ESR measurement by use of 1 indicates that propagating radical of polystyrene in the nanochannel was remarkably stabilized due to suppression of terminal reaction and radical transfer in the channel, showing that the radical polymerization in this system is “living nature” polymerization.

Recent Publications

1. Radical polymerisation of styrene in porous coordination polymers, T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, *Chem. Commun.*, in press (Front cover, Hot Paper) (2005)
2. Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238-241(2005)
3. Supramolecular Isomerism in Cadmium Hydroxide Phases. Temperature-Dependent Synthesis and Structure of Photoluminescent Coordination Polymers of - and -Cd₂(OH)₂(2,4-pyda), M.-L. Tong, S. Hu, J. Wang, S. Kitagawa, S. W. Ng, *Crystal Growth and Design*, **5**, 837-839(2005)
4. Flexible microporous coordination polymers, S. Kitagawa, K. Uemura, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2420-2429(2005)
5. Metal-Organic Thin-Film Transistor (MOTFT) Based on NiII-o-diiminobenzosemiquinonate Complex, S. Noro, H.-C. Chang, T. Takenobu, T. Akutagawa, D. Tanaka, T. Nakamura, S. Kitagawa, Y. Iwasa, T. Aoyama, T. Sassa, T. Wada, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10012-10013(2005)
6. Porous Lanthanide-Organic Framework with Zeolite-Like Topology, T. K. Maji, G. Mostafa, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2436-2438(2005)
7. Synthesis and Crystallographic Characterization of Low-dimensional and Porous Coordination Compounds Capable of Supramolecular Aromatic Interaction Using the 4,4'-Azobispyridine Ligand, S. Noro, S. Kitagawa, T. Nakamura, T. Wada, *Inorg. Chem.*, **11**, 3960-3971(2005)
8. Effects of Metal-Assisted Assembling Mode on Redox States of Hexaazatriphenylene Hexacarbonitrile, S. Furukawa, T. Okubo, S. Masaoka, D. Tanaka, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2700-2704(2005)
9. Architecture and Function Engineering Based on Paddlewheel Dinuclear Tetracarboxylate Building-Blocks, S. Kitagawa, S. Furukawa, *Frontiers in Crystal Engineering*; eds. E. R. T. Tiekink and J. J. Vittal, John Wiley & Sons, in press (2005)
10. Nanocrystals of Coordination Polymers, T. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **34**, 132-137 (Highlight Review)(2005)
11. The Effects of Counter Cations on Structures, Redox, and Spectroscopic Properties of Diruthenium Catecholate Complexes with Ligand-unsupported Ru-Ru Bonds, H.-C. Chang, K. Mochizuki, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **44**, 3810-3817(2005)
12. Substituent-directed Structural and Physicochemical Controls of Diruthenium Catecholate Complexes with Ligand-unsupported Ru-Ru Bonds, H.-C. Chang, K. Mochizuki, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **44**, 3799-3809(2005)
13. Formation of a Ligand-based Mixed-valence Cluster Triggered by Dehydration Condensation of Semiquinonates with o-Phenylenediamines, H.-C. Chang, N. Nishida, S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **34**, 402(2005)
14. A facile and versatile preparation of bilindiones and biladienones from tetraarylporphyrins, T. Yamauchi, T. Mizutani, K. Wada, S. Horii, H. Furukawa, S. Masaoka, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 1309-1311(2005)
15. Rational synthesis of a two-dimensional honeycomb structure based on a paramagnetic paddlewheel diruthenium complex, S. Furukawa, M. Ohba, S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 865-867(2005)
16. Direct Observation of Hydrogen Molecules Adsorbed in a Microporous Coordination Polymer, Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 913-916. (VIP Paper & Cover Picture)(2005)
17. Framework Control by a Metalloligand Having Multicoordination Ability: New Synthetic Approach for Crystal Structures and Magnetic Properties, S. Noro, H. Miyasaka, S. Kitagawa, T. Wada, T. Okubo, M. Yamashita, T. Mitani, *Inorg. Chem.*, **44**, 133-146(2005)
18. A novel high-spin heterometallic Ni₁₂K₄ cluster incorporating large Ni-azide and an in situ cyanomethylated di-2-pyridyl ketone, M.-L. Tong, M. Monfort, J. M. C. Juan, X.-M. Chen, X.-H. Bu, M. Ohba, S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 233-235(2005)
19. Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds, K. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 109-119(2005)



吉村 一良 (よしむら かずよし)

昭和 33 年生まれ。昭和 56 年京都大学工学部金属工学科卒業、昭和 61 年京都大学工学研究科博士課程金属加工学専攻研究指導認定退学。昭和 62 年京都大学工学博士。福井大学助手、京都大学助手、助教授を経て平成 14 年より京都大学大学院理学研究科教授。この間マサチューセッツ工科大学客員研究員、東京大学物性研究所客員助教授、日本原子力研究所研究客員研究員など。日本化学会、日本物理学会、応用磁気学会、米国物理学会 (APS)。遍歴電子磁性体、高温超伝導体など強い電子相関を示すエキゾチックな無機化合物の合成と NMR を中心とした微視的物性評価に従事。平成 14 ~ 15 年度特定領域研究「新しい多重自由度量子現象を示す遷移金属酸化物の探索・合成・化学的評価」の研究代表者。

新たな量子物性を生み出す新物質の創成は、その学際的な広がりを鑑みれば、無機化学や固体物性化学の基礎的な研究分野の発展に大きな貢献をもたらす重要な役割を担っている。この 20 年の固体物性研究を振り返ってみると、酸化物高温超伝導体や重い有効質量をもった電子系化合物の発見以来、強い電子相関に由来する現象に興味をもたれ、物性物理や無機化学・固体物性化学において研究の一大トピックスとして多くの研究が精力的に行われてきている。特に強相関物性を示す化合物の母体物質となるような低次元構造を有する化合物や磁気的な相互作用がフラストレートした系では、スピンの量子効果に由来して、低温の基底状態が非磁性となり励起状態との間にギャップが開く、いわゆるスピンギャップ状態をとるものが多数報告され、超伝導やスピン系のボーズ・アインシュタイン凝縮現象などの興味深い巨視的な物性とのつながりに大いに興味をもたれている。

(1) 単結晶 CrB_2 の NMR

近年、理論物理の発展に伴い、遷移金属化合物の示す遍歴磁性の臨界現象が統一的に理解されようとしている。我々は化学的な見地からモデル物質となる化合物を創製、もしくは選び出し、理論の検証及び実験面からの提案を媒介とし、量子臨界点において現れる新たな物質を探索することを試みている。その一環として遍歴反強磁性体 CrB_2 及び、その Cr サイト、B サイト置換系の物性研究を行っている。

図 1 は共同研究者の青山学院大学、秋光氏から提供された単結晶を用いた ^{11}B NMR の FT-NMR の結果である。 CrB_2 は反強磁性転移温度 89K 以下でスピンが不整合な周期で

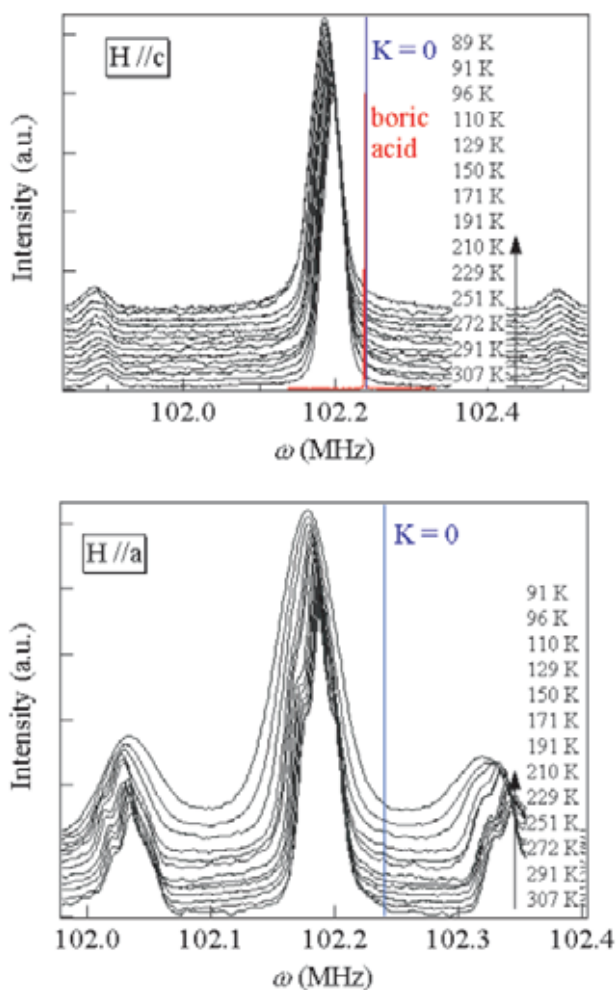


図 1 CrB_2 の常磁性状態における ^{11}B FT-NMR スペクトル ($H \sim 7.5\text{T}$)

整列するサイクロイダル磁性を示す。常磁性状態において NMR スペクトルは核四極子のエネルギーレベルの分裂に伴い3つのピークを示す。また特に外部磁場 H/a の場合、三つのピークに加え、それぞれのピークが3本のピークにより形成される微細構造を示す。常磁性状態において、このような微細構造を示す事象は他に類を見ず、現在のところ強い反強磁性揺らぎを示唆する交番磁場によるものと推察している。このように単結晶試料を用いたことにより新たな物性が発見されることから、 CrB_2 とその周辺物質の微視的な電子状態を研究することは、量子臨界点付近に現れる新奇物性の研究に大きな貢献があると確信する。

(2) エキゾチック超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導転移温度制御と電子状態の解明

エキゾチック超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ が発見されて4年になるが、その超伝導の詳細について完全に解明されてはいない。その一番の理由はこの化合物の不定比性に由来し、試料のキャラクタリゼーションを妨げることに対応する。我々は今回、ソフト化学の手法を駆使することにより超伝導転移を示さない試料と、系統的に転移温度が変化した試料を創製することに成功した。またそれらの超伝導性の違いを、 ^{59}Co 核四重極共鳴法 (NQR) により研究を行っている。図2は室温から1.8Kまで超伝導転移を示さない試料の NQR スペクトルである。10Kにおいて8MHz付近と12MHz付近のピークは $I_z = \pm 5/2 \Leftrightarrow I_z = \pm 3/2$ ($2\nu_Q$) と $I_z = \pm 7/2 \Leftrightarrow I_z = \pm 5/2$ ($3\nu_Q$) の遷移に対応する。これらのピークが2Kにおいて内部磁場の発生に伴い広がりを見せる。スペクトルの解析から、この磁気秩序状態において磁気モーメントは主に CoO_2 面内を向いていて内部磁場が分布している、通常の磁気秩序とは異なることが明らかになった。

図3に超伝導転移温度 (T_c) 及び磁気相転移温度 (T_M) を $3\nu_Q$ に対してプロットした相図を示す。 $3\nu_Q$ は Co-O6 八面体の歪みの強さをプローブしていると考えられる。また八面体が歪むほど、逆格子空間でK点付近のホールポケットが大きくなると考えられ、電子スピンの強磁性的な揺らぎが強くなると考えられる。つまり図3の相図より、強磁性的な揺らぎが超伝導のドライビングフォースになっていて、揺らぎが強くなるに従って超伝導転移温度が高くなる、と考えられる。また強すぎる相互作用は超伝導を抑制し始め、終には超伝導状態を消し去り、磁気秩序を引き起こしている、という解釈が適当であると考えられる。

これらの結果は $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導が異方的であり、エキゾチックな状態にあることを示している。

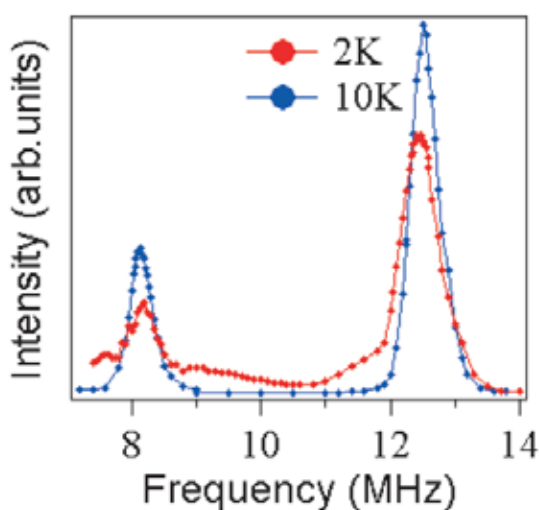


図2 超伝導転移を示さない $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の NQR スペクトル

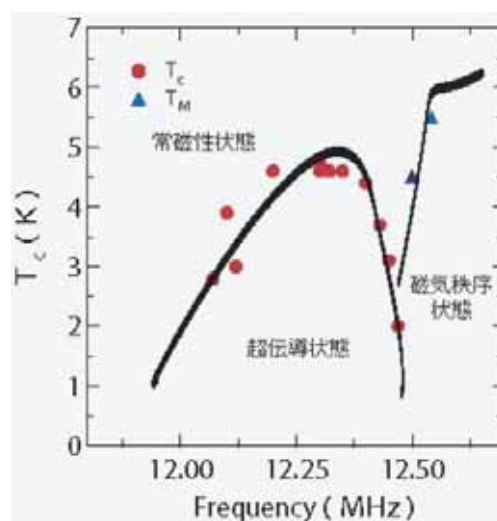


図3 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における超伝導相図、 T_c , T_M を NQR 共鳴周波数 $3\nu_Q$ に対してプロットした

Research of the physical properties of the novel transition metal compound with an exotic quantum critical state

Kazuyoshi Yoshimura

Born in 1958. He received his Ph.D. degree from Kyoto University (1987). He was a research associate in Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Fukui University (1986-1988), a research associate in Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1988-1993), an associate professor in Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1993-1995) and an associate professor in the Chemistry Division, Graduate School of Science, Kyoto University (1995-2002). Now he has been a professor in the Chemistry Division, Faculty of Science, Kyoto University (2002-). He was also an invited researcher in Massachusetts Institute of Technology (1996), a visiting associate professor in the Institute for Solid State Physics of University of Tokyo (2000) and a Special Promotional Topics Staff in the Japan Atomic Energy Research Institute (2001-2005).

Recently, the strongly correlated systems have attracted much attention for the researchers of the solid-state chemistry. In addition to the electron-electron correlation, the research of the quantum critical state is thought to be a fertile field, in which many researchers try to reveal the nature of their properties experimentally and numerically. Especially, the low dimensional and frustrated spin systems sometimes show interesting physical properties, for example, superconductivity, metal-insulator transition, orbital ordering, spin singlet state and so on. In this study, we synthesized novel compounds with strongly correlated system and measured the macroscopic and microscopic physical properties.

(1) NMR study in single crystal of CrB₂

CrB₂ is an itinerant antiferromagnetic compound with $T_N = 89$ K. We have performed ¹¹B FT-NMR study by using a single crystal. Below T_N , the spectrum shows broadening due to the internal field. According to the coupling constant between the magnetic susceptibility and the Knight shift obtained by analysis in the normal state, maximum of the ordered moment was found to be $0.5 \mu_B$. The small ordered moment suggests a typical ordering in the itinerant magnetism. Figure 1 shows the FT-NMR spectra in the normal state. Three peaks in each spectrum are interpreted by the nuclear quadrupolar splitting. In the case of H (applied magnetic field)//a-axis, additional three peaks in a peak appear as shown in Fig.1. This behavior is quite unconventional and we speculate that the anomalous behavior in H//a originates in the staggered moment corresponding to a strong antiferromagnetic fluctuation. Advance of understandings in the microscopic properties of CrB₂ should encourage the investigation field of quantum critical point.

(2) Controlling of the superconducting transition temperature and investigation of the microscopic electronic state in the unconventional superconductor Na_xCoO₂ · yH₂O

Many studies for the physical properties of recently discovered superconductor, bi-layer hydrated sodium cobalt oxides Na_xCoO₂ · yH₂O have been done. In this compound the nature of the nonstoichiometric property disturbs clarifying the mechanism of the superconductivity. We newly synthesized systematically non-superconducting and superconducting Na_xCoO₂ · yH₂O with various T_c. Figure 2 shows the NQR spectra of non-superconducting Na_xCoO₂ · yH₂O. The spectrum shows broadening at 2 K originating in the internal field, suggesting the magnetic phase transition between 2 and 10 K. Figure 3 shows the phase diagram, in which T_c and T_M are plotted against the 3rd NQR frequency ($3\nu_Q$), corresponding to the transition of $I_z = \pm 7/2 \Leftrightarrow I_z = \pm 5/2$. ν_Q is thought to be enhanced with the increase of the distortion of Co-Co₆ octahedron, and also ν_Q probes the increase of the ferromagnetic fluctuation. We concluded that the ferromagnetic fluctuations are necessary for the

occurrence of the superconductivity. T_c increases with the increase of ferromagnetic interaction. On the other hand, stronger magnetic correlation breaks superconductivity, resulting in the magnetic phase transition. These results indicate that the superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ occurs unconventional way.

Selected Publications

• Presentation & Lectures (invited)

1. "Preparation and NMR studies of non-super and superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", K. Yoshimura 4th Asia-Pacific Workshop on Strongly Correlated Systems Novel Quantum Phenomena in Emergent Materials, Beijing, China. (2005) 6.27-30.
2. "Possible Triplet Superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$: ^{59}Co NMR and NQR", K. Yoshimura, MSU-HTSC VII, Moscow, Russia, (2004) 6.20-6.25.
3. "Field Induced Magnetic Order and Magnon Bose-Einstein Condensation in $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ ", K. Yoshimura, T. Waki and M. Kato, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES '04, Karlsruhe, Germany, (2004) 7.26-30.
4. "Properties of the 2D triangular lattice superconductor, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, investigated by NMR", K. Yoshimura, Gordon Conference on Superconductivity, Queen's College, Oxford, UK, (2004) 9.19-24.
5. "NMR and NQR Studies in Anisotropic Superconductor of $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.35\text{H}_2\text{O}$ ", K. Yoshimura, Yukawa International Seminar 2004 (YKIS2004) "Physics of Strongly Correlated Electron Systems", Kyoto, Japan, (2004) 11.1-4.

• Articles

1. "Flux Pinning Mechanism in New MgCNi_3 Superconductor", M. H. Fang, J. H. Yang, H. Y. Wan, W. Zhang, M. Kato and K. Yoshimura, International Journal of Modern Physics B 19 (1-3), 327-330 (2005).
2. "Weak Magnetic Order in Bilayered-Hydrate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Structure Probed by Co Nuclear Quadrupole Resonance -Proposed Phase Diagram in Superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (3), 867-870 (2005).
3. " ^{17}O NMR Measurements on Superconducting $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (8), 2177-2180 (2005).
4. "X-ray diffraction experiments under pulsed magnetic fields above 30T", T. Inami, K. Ohwada, Y. H. Matsuda, Y. Ueda, H. Nojiri, Y. Murakami, T. Arima, H. Ohta, W. Zhang and K. Yoshimura, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 238, 233-236 (2005).
5. "Vortex States of $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ Studied via ^{205}Tl NMR at 2 Tesla", Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, A. Hayashi and Y. Ueda, J. Magn. Soc. Japan 74 (9), 2404-2407 (2005).
6. "Spin-Singlet Ground State in Two-Dimensional $S=1/2$ Frustrated Square Lattice: $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ", H. Kageyama, T. Kitano, N. Oba, M. Nishi, S. Nagai, K. Hirota, L. Viciu, J. B. Wiley, J. Yasuda, Y. Baba, Y. Ajiro and K. Yoshimura, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (6), 1702-1705 (2005).
7. " ^{59}Co NMR and NQR studies in the unconventional superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ", M. Kato, C. Michioka, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada and T. Sasaki, Physica B: Condensed Matter 359-361, 482-484 (2005).
8. "Physical Properties of RSe_2As_x ($\text{R}=\text{Ce, Nd, Sm and Gd}$) and $\text{Rb}_x\text{GdSe}_3\text{As}_{1-y}\text{F}_y$ ", C. Michioka, K. Fukushima, K. Suzuki and K. Yoshimura, J. Phys. Chem. Solids 66, 1579-1582 (2005).
9. " ^2D NMR study in the novel superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{D}_2\text{O}$ ", C. Michioka, M. Kato, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada and S. Sasaki, Physica B: Condensed Matter 359-361, 485-487 (2005).
10. " ^2D NMR study in the novel superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{D}_2\text{O}$ ", C. Michioka, M. Kato, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada and T. Sasaki, Physica B: Condensed Matter 359-361, 485-487 (2005).

11. "Weak ferromagnetism stabilized by pressure and substitution of Y for Yb in YbInCu₄", A. Mitsuda, H. Nihonmatsu, M. Yamada, H. Ohta, W. Zhang, K. Yoshimura, T. Goto, O. Kolomiets and Y. Isikawa, *Physica B: Condensed Matter* **359-361**, 229-231 (2005).
12. "Universality in Heavy Fermion Systems with General Degeneracy", N. Tsujii, H. Kontani and K. Yoshimura, *Phys. Rev. Lett.* **94**(5), 057201-1-4 (2005).
13. "Triplon condensation of spin-gapped chain Pb₂V₃O₉", T. Waki, M. Kato, Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura and T. Goto, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**, 1432-1434 (2005).
14. "Observation of spin-singlet state in Bi_xV₈O₁₆", T. Waki, M. Kato and K. Yoshimura, *Physica B: Condensed Matter* **359-361**, 1309-1311 (2005).
15. "Observation of spin gap in Pb₂V₃O₉", T. Waki, Y. Morimoto, M. Kato, K. Yoshimura, H. Mitamura and T. Goto, *Physica B: Condensed Matter* **359-361**, 1372-1374 (2005).
16. "Random magnetism in the frustrated triangular spin ladder KCu₅V₃O₁₃", K.-Y. Choi, P. Lemmens, J. Pommer, A. Ionescu, G. Güntherodt, S. Hiroya, H. Sakurai, K. Yoshimura, A. and K. Kindo, *Phys. Rev. B* **70**, 174417-1-6 (2004).
17. "Magnetic Fluctuations in the Metallic State of Na_{1-x}CoO₂ Revealed by ²³Na Nuclear Magnetic Resonance", Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**(11), 2963-2966 (2004).
18. "Correlation between Superconducting Transition Temperature T_c and Increase of Nuclear Spin-Lattice Relaxation Rate Devided by Temperature 1/T₁T at T_c in the Hydrate Cobaltate Na_xCoO₂ · yH₂O", Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**(8), 2069-2072 (2004).
19. "Transport properties of Yb_{0.8}Y_{0.2}InCu₄ under high pressure", A. Mitsuda, T. Ikeno, Y. Nakanuma, T. Kuwai, Y. Isikawa, W. Zhang and K. Yoshimura, *J. Magn. & Magn. Mater.* **272-276**(1), 56-57 (2004).
20. "Alloying and Pressure Effect on the Mixed-Valence State in YbInCu₄", N. V. Mushnikov, T. Goto, A. V. Kolomiets, K. Yoshimura, W. Zhang and H. Kageyama, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 2395-2406 (2004).
21. "Decrease in ¹¹¹Cd Knight Shift in Superconducting Cd₂Re₂O₇: Evidence for Spin-Singlet Pairing", H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, K. Kitagawa, H. Murakawa, K. Ishida, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura and R. E. Walstedt, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**(11), 2940-2943 (2004).
22. "Metal-Insulator Transition in Bi_xV₈O₁₆: ⁵¹V NMR Study", T. Waki, H. Kato, M. Kato and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**(1), 275-279 (2004).
23. "Magnetic Fluctuations in the Metallic State of Na_{0.7}CoO₂ Revealed by ²³Na Nuclear Magnetic Resonance", Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 2963-2966, (2004).