

## I 新規有機分子性金属・超伝導体・磁性伝導体の 研究と開発

### Study and Development of New Organic Metals, Superconductors, and Magnetic Conductors

山田順一・坏弘樹・中辻慎一  
Yamada, J., Akutsu, H., Nakatsuji, S.

当研究室で開発に成功した有機分子性金属・有機超伝導体・有機磁性伝導体（磁性的秩序と電気伝導性が相互作用する物質）の構造と物性の関係を解明するための研究と、新しい有機機能性物質の開発を目指した研究を行った。主な研究項目を以下に示す。

- (1)  $\pi$ -d 系反強磁性金属  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>FeX<sub>4</sub> (X = Br, Cl) の磁気トルク研究
- (2) 圧力誘起超伝導体  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の磁気フラストレーションに関する研究
- (3) ジチアン環を有する新しいドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (4) 新しいキラル DHTTF ドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (5) キラル体とラセミ体のドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (6) ビス(メチルチオ)基を有する新しいドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (7) 含イオウ七員環を有するドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (8) ジチオラン環を有するドナーとそのキラルなジメチル体を用いた分子性導体に関する研究

## II TMTSF 系および BEDT-TTF 系有機超伝導体の研究

### Study of Organic Superconductors Based on TMTSF and BEDT-TTF

山田順一  
Yamada, J.

有機分子性導体には、異方性が大きく超伝導転移などの様々な相転移を示し、光・圧力・電場・磁場などの外場に応答して様々な物性・構造変化を示す特徴がある。有機分子性導体の研究成果は、基礎学問的には超伝導機構や強相関電子系などの固体物理学の研究課題に新しい観点を与え、応用面では電子機能素子・電子機能材料のフロンティアを開拓するための礎となることが期待されている。有機分子性導体の基礎的物性を総合的に解明するために、結晶構造が解明されている TMTSF 系および BEDT-TTF 系超伝導体の伝導機構、ならびに結晶構造と電

子物性の関係を明らかにした。

### III 多機能性有機伝導体の開発と物性

Preparation and Physical Properties of Multifunctional Organic Conductors

坏広樹・山田順一・中辻慎一  
Akutsu, H., Yamada, J., Nakatsuji, S.

局在電子と伝導電子が共存する系が注目されている。私達は、有機伝導体に磁性パートとして有機ラジカルやフェロセンを導入した新しい有機磁性伝導体を開発している。これらの中から、分極アニオン層を有する電荷移動塩が見つかり、層間電荷分離を起こしていることを明らかにした。また、酸化物超伝導体と同様に有機伝導体にホールや電子をドーピングする試みとして、強いドナー性やアクセプター性を有するアニオンを対イオンとして用いることによりホールドーピング型や電子ドーピング型有機伝導体の開発を行っている。さらに、英国との共同研究として、Nottingham Trent University の Lee Martin 講師や Surrey University の Scott S. Turner 講師との共同研究により、有機伝導体の開発や構造、物性の解明を行っている。

### IV 新規な有機磁性体及び関連機能性物質類の

#### 合成と性質

Synthesis and Properties of New Organomagnetic and  
Related Functional Materials

中辻慎一・山田順一・坏広樹  
Nakatsuji, S., Yamada, J., Akutsu, H.

本研究においては、(1) 新しい有機安定ラジカル類、(2) 有機安定ラジカルを用いた電荷移動錯体、(3) 有機安定ラジカルを用いた金属錯体、などを合成開発し、それらの構造と物性・機能性との関係を解明することを目的として研究を進めている。

近年、特に、複合した機能を有する有機磁性体の開発研究を中心に研究を行っており、本年度は有機色素ラジカル塩、ピオロゲンラジカル塩、ビスおよびトリスニトロキシドラジカル化合物などを合成し、それらの構造を明らかにして、磁性や二次電池特性、太陽電池特性などの検討を行った。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 K. Sugii(筑波大院数理物質), K. Takai(東工大院理工), S. Uji(物材機構), T. Terashima(物材機構), H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, T. Enoki(東工大院理工): Magnetic Torque Studies of  $\pi$ - $d$  System  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>FeX<sub>4</sub> (X = Br, Cl), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 023704-1-4 (2014)
- I-2 T. Isono(物材機構), T. Terashima(物材機構), K. Kikuchi(首都大院理工), J. Yamada, S. Uji(物材機構): Anomalous Antiferromagnetic Order in the Organic Mott Insulator  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2014)*, Turku, Finland, June 30-July 5 (2014)
- I-3 T. Isono(物材機構), T. Terashima(物材機構), K. Kikuchi(首都大院理工), J. Yamada, S. Uji(物材機構): Frustrated Magnetic Order in the Organic Spin-1/2 Square Lattice  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2014)*, Grenoble, France, July 7-11 (2014)
- I-4 八軒佑斗・坏広樹・中辻慎一・山田順一: ジチアン環を有する TTF-DT 縮環型および TTF ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 9 月 21-24 日(2014)
- I-5 石川達也・坏広樹・中辻慎一・山田順一: 新しい DHTTF ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 第8回分子科学討論会, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 9 月 21-24 日(2014).
- I-6 坂本省吾・坏広樹・中辻慎一・山田順一: ( $\pm$ )-DMDHDA-TTP と (*S,S*)-DMDHDA-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, 光都, 11 月 9 日(2014)
- I-7 稲垣翔太・坏広樹・中辻慎一・山田順一: ビス(メチルチオ)基を有する新しいキラルドナーの合成と性質, 高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, 光都, 11 月 9 日(2014)
- I-8 西内麗花・坏広樹・中辻慎一・山田順一: 含硫黄七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性, 高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, 光都, 11 月 9 日(2014)
- I-9 松村亮佑・坏広樹・中辻慎一・山田順一: DT-MET とそのキラルなジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」, 光都, 11 月 9 日(2014)
- I-10 稲垣翔太・星住誠人・坏広樹・中辻慎一・山田順一: ビス(メチルチオ)基を有するキラルドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 3 月 26-29 日(2015)
- I-11 坂本省吾・上月尚治・坏広樹・中辻慎一・山田順一: ラセミ体とキラル体の DMDHDA-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 3 月 26-29 日(2015)
- II-1 Ya. A. Gerasimenko(レーベデフ物理学研究所), S. V. Sanduleanu(レーベデフ物理学研究所), V. A. Prudkoglyad(レーベデフ物理学研究所), A. V. Kornilov(レーベデフ物理学研究所), J. Yamada, J. S. Qualls(ソノマ州立大), V. M. Pudalov(レーベデフ物理学研究所): Coexistence of superconductor and spin-density wave in (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>: Spatial structure of the two-phase state, *Phys. Rev. B*, **89**, 054518-1-10 (2014)
- II-2 K. Kobayashi(青学大理工), H. Satsukawa(物材機構), J. Yamada, T. Terashima(物材機

- 構), S. Uji(物材機構): Observation of Orbital Resonance Hall Effect in  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 116805-1-5 (2014)
- II-3 飯田頼嗣(筑波大院数理物質)・杉井かおり(物材機構)・磯野貴之(物材機構)・菊川直樹(物材機構)・津田俊輔(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・坏広樹(阪大院理)・中澤康浩(阪大院理)・山田順一・中辻慎一・Peter Day(ユニヴァーシティ・カレッジ・ロンドン)・宇治進也(物材機構):  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_2\text{O})\text{X}(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Y}$ , X=Ga, Fe, Y=Nitrobenzene における異方的超伝導 II, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 春日井市, 9 月 7-10 日(2014)
- II-4 杉井かおり(物材機構)・山田順一・磯野貴之(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・宇治進也(物材機構):  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$  の角度依存ホール抵抗振動, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 春日井市, 9 月 7-10 日(2014)
- II-5 杉井かおり(東大物性研)・山田順一・磯野貴之(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・宇治進也(物材機構):  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$  の CDW 状態における磁気トルク異常, 日本物理学会第 70 回年次大会, 西早稲田, 3 月 21-24 日(2015)
- II-6 藤井友紀(筑波大院数理物質)・磯野貴之(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・宇治進也(物材機構)・山田順一:  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  の磁束状態, 日本物理学会第 70 回年次大会, 西早稲田, 3 月 21-24 日(2015)
- II-7 土屋聡(北大院工)・中川紘一(北大院工)・山田順一・戸田泰則(北大院工):  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  におけるポンプ-プローブ時間分解分光, 日本物理学会第 70 回年次大会, 西早稲田, 3 月 21-24 日(2015)
- III-1 H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner(サレイ大): Crystal Structure of  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ , *X-ray Structure Anal. Online*, **30**, 49-50 (2014)
- III-2 H. Akutsu, K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji Y. Nakazawa(阪大院理): ANION POLARITY-INDUCED UNIQUE CRYSTAL STRUCTURES IN ORGANIC CONDUCTORS CONTAINING AN ORGANIC FREE RADICAL, *International Symposium on Structural Thermodynamics (ISST-2014)*, Toyonaka, Japan, September 27 (2014)
- III-3 石原慧太・坏広樹・中澤康浩(阪大院理)・山田順一・中辻慎一:  $\alpha\text{-}\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{PO-CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の構造と物性, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 9 月 21-24 日(2014)
- III-4 坏広樹・山田順一・中辻慎一・中澤康浩(阪大院理):  $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{B}(\text{CN})_4$  の構造と物性, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 9 月 21-24 日(2014)
- IV-1 M. Nakagawa, H. Akutsu, J. Yamada, M. Karakawa(阪大産研), Y. Aso(阪大産研), S. Nakatsuji: PHOTO-RESPONSIVE NAPHTHALENEDIIMIDE DERIVATIVE CARRYING NITROXIDE AND AN AZOBENZENE GROUP, *Annals Acad. Romanian Sci.*, **1**, 33-42 (2014)
- IV-2 K. Fujikura, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, M. Satoh(村田製作所): Structures and Properties of Diradical Compounds Containing Disulfide and Nitroxide Groups, *5th Topical Meeting on Spins in Organic Semiconductors (SPINOS 2014)*, Himeji, Japan, October 13-17 (2014)
- IV-3 川原勇汰・坏広樹・山田順一・中辻慎一: 安定ラジカルを対アニオンとして有するピオロゲンラジカル塩類の合成と性質, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 9 月 21-24 日(2014)
- IV-4 藤倉昂紀・今井祐輝・坏広樹・山田順一・中辻慎一: 機能性ラジカル化合物の構造と性

質, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 9 月 21-24 日(2014)

## 大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 石原 慧太: 有機アニオンの異方性が生み出す新しい有機磁性伝導体  
石川 達也: 新しい DHTTF ドナーを用いた分子性導体の構造と物性  
川原 勇汰: 新規な有機レドックス化合物類の合成と性質  
橋本龍一郎: フェロセン誘導体をカウンターアニオンとして含む電荷移動塩の  
合成、構造と物性  
八軒 佑斗: ジチオラン環を有する TTF·DT 縮環型および TTF ドナーを用いた  
分子性導体の構造と物性  
藤倉 昂紀: ジスルフィド結合を有する有機ラジカル化合物類の合成と性質  
西内 麗花: 含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性  
松村 亮佑: DT·MET とそのキラルなジメチル体を用いた分子性導体の構造と物性

## 科学研究費補助金等

- 1 日産化学工業(株)研究助成 (平成 26 年度)  
研究課題 機能性有機ラジカル化合物に関する研究  
研究代表者 中辻 慎一
- 2 公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団教育研究助成 (平成 26 年度)  
研究課題 キラル体とラセミ体のドナーを用いた有機分子性導体の構造と物性の解明  
研究代表者 山田 順一
- 3 公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団海外派遣助成 (平成 26 年度)  
研究課題 三成分系電荷移動錯体の作製と物性評価  
研究者 川原 勇汰