

## 「状態と変革」研究領域活動・事後評価報告書

- 平成 12 年度終了研究課題 -

領域総括 国府田 隆夫

### 1. 研究領域の概要

物質の構造秩序が急激に変革する現象(広義の相転移)すなわち多様な可能性を秘めた安定秩序状態がどのように他の状態に変革するか、そのダイナミクスと機構を研究する。

例えば、分子、クラスター、液体、固体物質を研究対象とし、構造秩序変化の理論的・計算科学的研究、非線形光学など新手法による実験的研究、光誘起構造変化、スピン秩序変化など新規な物性を示す物質の創製研究を含む。

### 2. 研究課題、研究者名

別紙一覧表参照

### 3. 選考方針

基本方針:

1) 選考は「状態と変革」領域に設けた選考委員会(9名)で行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考の基本的な考え方は以下の通りである。

イ) 基礎的な研究(理論的研究を含む)を対象とする。

ロ) 独創的な発想に恵まれ、活力に富み、自ら研究を実施するものを優先する。

具体的には、

イ) 新しい発想をもった人。

ロ) これから新しい分野を創る。すなわち、現在流行の研究ではなく、これから流行となる研究分野を切り拓いていける人。

ハ) 今後伸びることが予想できる人。

### 4. 選考経緯

選考	書類選考	面接選考	採用者数
対象数	170	22	10

## 5. 研究実施期間

平成9年10月～平成12年9月

## 6. 領域の活動状況

領域会議： 6回

領域総括の研究実施場所訪問： 研究開始に際し全研究者を訪問。

## 7. 評価の手続き

領域総括個人が、研究者からの報告・自己評価を基に領域アドバイザーの協力を得て行った。また、一般公開の研究報告会において外部の研究者から研究成果に対する意見、評価を受け、それらのコメントを参考にした。

(評価の流れ)

平成12年9月	研究期間終了
平成12年12月	研究報告会を東京で開催
平成13年1月まで	研究報告書及び自己評価提出
平成13年2月	領域総括による評価

## 8. 評価項目

(イ) 外部発表(論文、口頭発表など) 特許、研究を通しての新たな知見の取得等の研究成果の状況

(ロ) 得られた研究成果の科学技術への貢献

## 9. 研究結果

本領域の第1期研究者10名が、所定の3年間の研究期間を終えた。ここに本領域総括として、全体的な研究結果の概要と評価を述べる。

まず、第一に指摘できる点は、『状態と変革』という本領域名に託された期待と希望が、これら10名の第1期研究者の3年間の活動を通して、よく具現化されたことである。ちなみに、昨年(平成12年)12月8日に、当事業団東京本部において開催された、これら第1期研究者による研究成果報告会、“21世紀へ向けて物質科学研究の変革を目指して”の講演要旨集の冒頭に、『状態と変革』領域総括として次のような「はじめに」の言葉を記した。“平成9年10月に発足した本領域の第一期研究者10名が本年9月末で所定の3年の研究期間を終え、ここに成果報告会を開く運びとなった。試みに、3年前の状況を顧みてみると、国内では東海村動燃の火災爆発事故、神戸事件、山一証券自主廃業など、国外では香港返還、ペルー日本大使館占拠事件、タイ・ロシアでの通貨危機など、90年代に始まり今に続いている世界的規模の社会、経済、政治体制の変革の動きがますます顕著に現れてきた時期であった。この変革の時代に、科学・技術分野では、情報分野を除くと高度成長期以後の沈滞期にあるように思われ、それを分野横断的な気

断的な気鋭研究者集団による創意ある研究によって打破したいというのが、『状態と変革』という領域に託された期待と希望であった。…(後略)”

『変革』という社会科学的意味に使われてきたキーワードが、「物質科学の変革」という理念にどのように具現化されるのかという疑問、あるいは批判も耳にしないではなかった。しかし、多年、物理学、化学などの基礎科学分野と応用物理学、金属工学、電子工学、応用化学などの応用科学・工学の多様な分野で活躍されてきたエキスパートからなる8名のアドバイザーの方々の強力な支援によって、また、“同じ分野の研究者だけが閉鎖的雰囲気をつくりがちなこの国の物質科学研究の状況に飽き足らず”(上掲の「はじめに」の言葉の中から)という強い危機感を共有するということが面接選考の際にも明らかであった10人の第1期研究者たちの3年間の絶え間ざる努力と活動によって、『状態と変革』領域の理念の姿が具体的な形で、外部の多くの方々の眼にも明らかになったことを実感している。専門用語で言えば、広義の相転移現象を示す物質の創出・発見や、それを検出するための実験技術の開拓が本研究領域の性格を規定しているが、そのような新規な可能性を追及し実現するためには、“外挿可能な連続過程を想定した常識的発想ではだめで、飛躍的な想像(創造)力が必要となる”(前記の「はじめに」より)一言でいえば、リスクを恐れないチャレンジ志向と、それを実現できる能力、創意、持続的努力が問われたのである。

10人の第1期研究者それぞれの研究環境や専門分野は様々であったが、注目すべきことは、これら研究者同士の間(第1期研究者だけでなく、それに続く第2期、第3期研究者たちをも含めて)年度ごとに2回の研究会やその他の交流の機会を通して、きわめて強い連帯意識が生じたことである。直接にそれぞれの研究内容や研究計画に関わる事柄での相互支援の他に、様々な困難な状況に遭遇した際の精神的な相互支援があったことも特記すべきことであった。個々の研究者の3年間の成果に関しては、第1期研究者の成果報告会で総括としての講評にも述べたように、“野心的な3年間の試みと努力の成果が、誰の目にも明らかになっている場合もあるし、将来の大きな飛躍の可能性を秘めながらまだ潜伏期に止まっている場合もある”。10人の第1期研究者の中の5名が、3年の研究期間の間に、あるいはそれを終えた直後に、その優れた野心的研究の成果を評価されて、同一研究機関(大学)での昇格や他大学への好意的転出を行ったことも、“誰の目にも明らか”になった本領域独自の理が具体的な形で社会的認知と評価を受けたことの証拠であると考えている。そのような特徴的研究活動が、第2期、第3期研究者によって継承される基盤を作ったという点でも、今回の第1期研究者全体の貢献が極めて大きかったと評価できる。

## 10. 評価者

領域総括: 国府田隆夫 日本女子大学理学部長

領域アドバイザー氏名 (現在の所属及び肩書き)

小尾 欣一 日本女子大学 理学部 教授  
萱沼 洋輔\* 大阪府立大学 工学部 教授  
北原 和夫 国際基督教大学 教養学部 教授  
榎田 孝司 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 教授  
谷 俊朗 東京農工大学 工学部 教授  
花村 榮一\*\* 千歳科学技術大学 教授  
三谷 洋興 北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究所 教授  
増本 健 (財)電気磁気材料研究所 所長  
丸山 瑛一 政策研究大学院大学 教授  
吉森 昭夫\*\*\* 岡山理科大学 総合情報学部 教授

\* 萱沼 洋輔氏は平成 10 年から花村榮一氏の後任として領域アドバイザーとなる。

\*\* 花村 榮一氏は平成9年度のアドバイザー。

\*\*\* 吉森 昭夫氏は平成12年3月まで旧「場と反応」領域総括。  
平成12年4月 から「状態と変革」領域アドバイザー。

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国外	計
論文	6	54	60
口頭	103	59	162
その他	11	8	19
合計	120	121	241

(2) 特許出願件数 国内 3

外国 1

(3) 受賞等

第12回日本IBM科学賞受賞 物理分野(1998)

(4) 招待講演 国外 5, 国内 1

## 「状態と変革」領域研究課題名及び研究者名

研究者名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)
阿波賀 邦夫 (兼任)	有機・無機複合ナノコンポジットの動的な磁気的性質 (東京大学大学院総合文化研究科)	名古屋大学大学院理学研究科 助教授 (同上)
小川 哲生 (兼任)	電子・格子・光子結合系での非平衡相転移の研究 (大阪大学大学院理学研究科/東北大学大学院理学研究科)	大阪大学大学院理学研究科 教授 (東北大学大学院理学研究科 助教授)
鹿野田 一司 (兼任)	分子配列の精密制御による分子性伝導体の研究 (東京大学大学院工学研究科)	東京大学大学院工学系研究科 教授 (同上 助教授)
柴田 穰 (兼任)	分子内プロトン移動過程における分子振動の選択的励起の効果 {(財)レーザー技術総合研究所}	(財)レーザー技術総合研究所 研究員 (同上)
手木 芳男 (兼任)	レーザー励起分子場による有機磁性体のスピン整列制御 (大阪市立大学大学院理学研究科)	大阪市立大学大学院理学研究科 助教授 (同上)
寺崎 一郎 (兼任)	強相関係による熱電変換材料の設計と合成 (早稲田大学 理工学部)	早稲田大学理工学部 助教授 (同上)
宗片 比呂夫 (兼任)	- 族磁性半導体超構造の光誘起磁性 (東京工業大学大学院理工学研究科/東京工業大学工学部 像情報工学研究施設)	東京工業大学大学院理工学研究科 教授 (同上 助教授)
持田 智行 (兼任)	有機金属系電荷移動錯体における電子相・物質相転換 (東邦大学理学部)	東邦大学理学部 講師 (同上)
守友 浩 (兼任)	二重交換強磁性体における光励起磁性制御 (名古屋大学理工学研究センター)	名古屋大学理工学総合研究センター 助教授 (同上)
山下 正廣 (兼任)	多様な電子相と相転移を有する低次元無機・有機ハイブリッド化合物 (東京都立大学大学院理学研究科/ 名古屋大学情報文化学部)	東京都立大学大学院理学研究科 教授 (名古屋大学情報文化学部 助教授)

## 研究課題別評価

1. 研究課題名: 有機・無機複合ナノコンポジットの動的な磁気的性質
2. 研究者名: 阿波賀 邦夫
3. 研究のねらい: 有機・無機ナノコンポジットを対象に、有機物の柔軟性と無機物の機能性を組み合わせることにより、動的な磁気特性をもつ分子システムを構築する。
  - (1) 分子メモリーの研究: 高スピン ( $S=10$ ) マンガン 12 核錯体  $Mn_{12}O_{12}(RCO_2)_{16}$  は、強い磁気異方性により、低温で磁化の向きがある一軸上で凍結される。単分子メモリーとしての展開を図るため、クラスターの外側の有機部位を化学修飾しながら、磁化反転のダイナミクスを解明する。さらに、トンネル顕微鏡による直接観測を行う。
  - (2) 有機・無機層状物質の構造変化と動的磁性: 遷移金属を含む無機 2 次元磁性体に、光や熱、化学的な雰囲気などによって構造変化を起こす有機分子をインターカレートする。有機層に対する刺激を通じ、磁気特性の制御を試みる。

#### 4. 研究結果及び自己評価:

近年、分子性物質における物性探索は目覚しく、金属伝導、超伝導、強磁性、非線形光学効果、あるいはこれらを複合したような性質が次々と見出されている。分子性磁性物質の研究においては、これまで強磁性的な性質の獲得が大きなテーマであったが、この問題がある程度解決しつつある状況において、分子磁性体特有の性質を強調した展開が求められている。本研究の目的は、有機物と無機物がナノスケールで会合した物質群を対象に、光や圧力により変化する外場応答型の磁気特性や、ナノスケールにおける分子メモリーを開拓するというものであった。

分子メモリー研究の対象として選んだのが  $Mn_{12}$  核クラスター(以下  $Mn_{12}$  と略記)である。この分子は、 $S=10$  の巨大な磁気モーメントと一軸性の磁気異方性をもち、しかも一軸上で up spin と down spin の状態間にポテンシャルの障壁をもっている。そのためプロッキング温度と呼ばれる温度以下では磁化曲線にあたかも強磁性体のようなヒステリシスループが現われることから、しばしば単分子磁石などと呼ばれている。本研究では、 $Mn_{12}$  の超分子化合物を合成し、そのなかで  $Mn_{12}$  が受ける影響を通じて  $Mn_{12}$  の特性の解明を進めるとともに、超分子化によって  $Mn_{12}$  の新しい側面を引き出す努力をした。有機ラジカルとの塩の作成や、結晶溶媒を取り込んで結晶化する系の合成に成功し、それらの磁気特性を解析する過程で、 $Mn_{12}$  にはプロッキング温度が異なる二成分が存在し、多くの場合それらがモザイク結晶を形成することを発見した。構造解析により、両者の構造の違いを明らかにした上で、それをもとにプロッキング温度の違いについても分子論的に説明した。 $Mn_{12}$  に関して分子構造と磁気特性の相関を分子論的に明らかにした点は私自身気に入っている成果であるが、残念ながら既存の  $Mn_{12}$  を越えるような新規化合物を合成することはできなかった。また将来の単分子メモリーを目指し、トンネル顕微鏡による  $Mn_{12}$  の観察も試みたが、マイカや

たが、マイカや HOPG 上では微結晶化するようで、今のところ一分子観測には成功していない。

さきがけ研究で新しい物質を手がけたいという気持ちから始めたのが、TTTA と呼ばれる SN 系有機ラジカルである。前々から SN ラジカルの安定性と強い分子間相互作用に関心があったが、TTTA のコンパクトな構造、大きな電荷分極とスピン分極に関心をもち研究をスタートさせた。TTTA はさまざまな可能性を秘めた分子で、TTTA およびその超分子化合物において、さまざまな新規物性の発現を予感させる。TTTA に関して磁気測定を行ったところ、この分子は常磁性の高温相と反磁性の低温相の間で一次相転移があり、しかも降温過程と昇温過程で 100K 近いヒステリシスがあることが分かった。室温は 290K くらいであろうから、これはヒステリシスループの中に含まれる。これは、TTTA の低温相と高温相を室温で安定に単離できることを意味している。有機ラジカルでこのような室温磁気双安定性が発見されたのはこれがはじめてのことである。光や圧力などでこの双安定性を制御できれば、応用展開の期待は一気に高まるだろう。冒頭に述べたように、有機物の磁氣的性質という有機強磁性が中心的なターゲットであった。有機強磁性体の転移温度は、残念ながら今のところ非常に低く、室温まで引き上げるのは至難の業のように思える。しかし TTTA のように、室温で常磁性と反磁性の間を制御できればよいというのであれば、これからいろいろな物質が見出されそうに思える。有機分子物性や低次元磁性体研究の分野において、室温双安定性という全く新しいターゲットを設定することができたと思う。TTTA の超分子化については、この分子を配位子として用いた錯体合成などに既に成功している。さらに興味深い構造や物性を求めて、現在研究を継続している。

#### 5 . 領域総括の見解:

磁性原子からなる通常の無機磁性体材料にはない、有機材料独自の長所をもった有機磁性体を、有機合成技術の粋を尽くして実現しようというのが、本研究者の挑戦的課題であった。磁性体が示す磁氣的双安定性を外場(光、圧力など)によって駆動するという発想も、本研究領域の趣旨に極めてよく合致している。3年間の、試行錯誤を伴う努力によって、上記の目的の実現に端緒を与える結果が得られ、その成果を国際的な研究誌に公表できたことは高く評価できる。この研究成果が、さらに高度のチャレンジである外場応答性の有機磁性体や分子メモリーの実現に向かっての礎石となることを期待したい。

#### 6 . 主な論文等:

1. “High-Pressure Effects on a Manganese Hexacyanomanganate Ferrimagnet with  $T_N=29$  K”,  
K. Awaga, T. Sekine, M. Okawa, W. Fujita, S. Holmes, and G. S. Girolami,  
Chem. Phys. Lett., 293, pp. 352-356 (1998).
2. “High Pressure Effects on the Quantum Tunneling of Magnetization in  $Mn_{12}$  Acetate”,  
Y. Murata, K. Takeda, T. Sekine, M. Ogata and K. Awaga,  
J. Phys. Soc. Japan, 67, pp. 3014-3017 (1998).
3. “Controllable Magnetic Properties of Layered Copper Hydroxides,  $Cu_2(OH)_3X$  ( $X$ =carboxylates)”,

- W. Fujita, K. Awaga and T. Yokoyama  
Appl. Clay Sci., 15, pp. 281-303 (1999).
4. "Room-Temperature Magnetic Bistability in Organic Radical Crystals",  
W. Fujita and K. Awaga,  
Science, 286, pp. 261-262 (1999).
  5. "Solvent-Mediated Magnetic Change in Copper-Hydroxy Intercalation Compounds",  
W. Fujita and K. Awaga,  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 334, pp. 597-604 (1999).
  6. "Magnetic Properties of Molecular Compounds of  $Mn_{12}Ph$ ",  
K. Awaga, K. Takeda and T. Inabe,  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 335, pp. 1185-1194 (1999).
  7. "Magnetic Molecular Bistability in the Crystals of Heterocyclic Thiazyl Radicals",  
W. Fujita, Y. Torigoe, K. Awaga,  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, pp.161-165 (2000).
  8. "分子性ナノスケール磁性体  $Mn_{12}$ "  
武田啓司, 阿波賀邦夫,  
固体物理, 34, pp. 27-35, (1999).
  9. "超微小磁性体  $Mn_{12}$ ",  
阿波賀邦夫,  
パリティ, 3月号, pp. 60-64, (1999).
  10. "有機強磁性と有機ラジカルの化学",  
阿波賀邦夫,  
化学と工業, 5月号, pp. 590-593, (1999).
  11. "Unusual crystal structures and properties of nitronyl nitroxide radicals. Possible RVB states in molecule-based magnets",  
Awaga K, Wada N, Watanabe I, Inabe T  
Phil. Trans. R. Soc. London A, 357, pp.2893-2921 (1999).
  12. "室温で磁気双安定性を示す分子結晶"  
藤田 渉, 阿波賀邦夫,  
固体物理, 35, pp. 813-818, (2000).

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題: 電子-格子-光子結合系での非平衡相転移の研究

2. 研究者氏名: 小川 哲生

3. 研究のねらい

ポリジアセチレン結晶や2価鉄ピコリルアミン錯体等で観測されている光誘起あるいは熱誘起相転移現象では、結晶構造変化・電子構造変化・スピン状態変化を伴う局所微視的な励起状態領域が光励起あるいは熱励起などの外界からの局所的刺激によって生成され、電子相関や電子(スピン)-格子相互作用を通じた協力現象によって、それらが物質全体に広がった大域巨視的な領域に移り変わっていく過程が重要である。これらは非平衡相転移現象の量子ダイナミクスの典型例であるが、その機構や時空間ダイナミクスの本質や詳細を明らかにしうる理論は無い。そこで本研究では、これらの実験事実をふまえながら非平衡(動的)相転移の理論モデルを構築し、その機構と時空間量子ダイナミクスとを微視的・現象論的両側面から理論的に解明する。特に、多重安定系の光誘起型非平衡相転移現象を中心に、

- (a) 光照射によって物質中に短距離秩序が形成される核生成初期過程の理解、
- (b) 局所的微視的秩序が結晶全体に広がった大局的巨視的秩序に時間的・空間的に発展していく動態の解明
- (c) 電子-光子相互作用による相転移ダイナミクスの制御、非平衡相転移過程での協同発光現象の予測・解析から物質系の揺らぎと光子場の量子揺らぎとの相互相関の理解までを目指す。非平衡相転移しうる物質の設計指針や物質の存在様式の人為的操作法についての基本原理も探る。

4. 研究成果及び自己評価

非平衡相転移という言葉には二重の意味が含まれている。一方は、非平衡状態を経由して生じる相転移、他方は、非平衡状態において生じる相転移である。「非平衡状態」にも様々なものが考えられるが、本研究では、光によって作られた非平衡状態に着目し、上記の二通りの観点から、非平衡相転移を理論的に研究した。すなわち、

- (1) 光励起状態を経由して、ある相から別の相に転移する現象
- (2) 光励起状態において生じうる様々な相とその間の競合現象

である。さきがけ研究21での3年間の研究では、上記の2つの観点からの研究を併行して進めた。

(1)の研究では、光励起状態を経由して生じる相転移現象がどのような条件下で生じうるのか、また、その時間発展過程はどのようなものかを理解することが、第一の目標であった。「ある相から別の相」への転移は、2通りの方向がある：(A)準安定状態から絶対安定状態へ、(B)絶対安定状態から準安定状態へ。前者(A)は、エネルギー的に高い状態(準安定状態)から、ポテンシャルバリアを越えることによって、エネルギーを散逸しながら、低エネルギーの絶対安定状態へ遷移する過程である。後者(B)は、外界から連続的にエネルギーを注入されながら、過渡的に準安定相を生成する過程である。転移ダイナミクスは、この両方で大きく異なっていることが、3年間の研究から明らかになった。

パルス光照射によって「準安定状態 絶対安定状態」となる相転移が引き起こされる過程は、次

次のように考えられる。光照射前は、物質は準安定で一様な或る状態にあるとする。光照射により物質内の電子等が励起状態に遷移し、物質中に一つあるいは複数の局所的な変化が誘起される。光照射を止めた後、光によって生じた局所構造変化が、物質中の電子や結晶格子間の協力効果（相互作用）によって、結晶全体に渡る大域的構造変化に成長する。結晶全体が構造変化し終わって、光照射前とは異なる一様な状態に落ち着き、光誘起構造相転移が完了する。このダイナミクスに関連する研究は、

(A) **1次元局在電子-格子系での「ドミノ倒し」機構の解明**

である。詳細は後述する。

他方、連続光照射によって生じる「絶対安定状態 準安定状態」は、光誘起ドメイン注入とも考えられる。寿命の長い過渡的な準安定相が、光照射時間内のみならず光照射領域内で、巨視的に成長・継続する現象で、このダイナミクスに関連する研究は、

(B) **光誘起スピン状態転移の現象論的研究**

であった。詳細は後述する。

(2)の研究においては、励起状態に不可避な「有限寿命」なる効果が、相転移過程にどのような影響を及ぼすかを理解することが重要である。これに関しては、様々な側面からの研究が考えられたが、この3年間では、相分離(スピノーダル分解)過程の時空間ダイナミクスに及ぼす有限寿命の影響の解明に焦点を絞り、

(C) **寿命のある多粒子系でのスピノーダル分解ダイナミクス**

の研究を行った。詳細は後述する。

#### **研究成果全体に対する自己評価**

全体として3年間の研究業績は及第点だった、と自己評価している。「非平衡相転移」というあまりにも広い題材の中から、(a)重要で具体的な研究課題をピックアップする過程、(b)研究を試行錯誤しながら進めていく過程、(c)得られた研究成果を外部に公表する過程、(d)周囲からの(特に実験家からの)レスポンスをその後の研究方針に正のフィードバックとして用いて拡大再生産していく過程、いずれの過程も(満点とは言えないまでも)ある程度うまくいったと思われる。

その大きな要因は、このさきがけ研究21プロジェクトの予算と「状態と変革」研究領域の雰囲気であろう。理論的研究には「3年間で3,000万から4,000万円」という研究予算規模は大きすぎるので若干縮小したが、その使い勝手が非常によかった。特に、プロジェクト初期に複数回の外国出張を行ったが、それらがその後の研究テーマの絞り込みや国際的な研究討論・共同研究にプラスに働いている。また、本領域では、各研究者に「高い質の研究業績をたくさん出すこと」という圧力(心理的プレッシャー)を、それほど露骨にかけなかった(ような気がする)が、水面下でじわりじわりと無言でかけ続けられた圧力が効いている。これが自分には適していた。また、研究者と国府田領域総括・アドバイザーの先生方との間に、何でも言い合える雰囲気やチームに一体感が有ったことも、「よしひとつやってみよう」と自発的に思わせることにつながっている。

研究全体の内容面で自己評価してみよう。本研究開始時に、「実験事実をふまえながら非平衡(動的)相転移の理論モデルを構築」することを目標として掲げたが、すべてを記述する理論は未完である。しかし、現象の重要な側面を捉えるいくつかの理論(A)、(B)および(C)の構築には成功した。また、最初に「光誘起相転移の機構と時空間量子ダイナミクスとを微視的・現象論的両側面から理論的に解明する」こともねらいの一つであったが、光誘起ドミノ倒し(A)という新しいキーワードで記述されるダイナミクス、光誘起ドメイン注入の現象論(B)、有限寿命系のスピノーダル分解理論(C)が、このねらいに対する解答の一つである。しかし、「非平衡相転移過程での協同発光現象の予

の予測・解析から物質系の揺らぎと光子場の量子揺らぎとの相互相関の理解」というねらいに関しては、ほとんど手つかずのままであったと言わざるを得ない。光によって制御された物質相から逆に発せられる「光」は、今後の光科学の主要テーマになると考えており、その研究の半歩でも踏み出したいと狙っていたが、時間不足であった。すなわち、先に行うべき、光によって制御された「物質相」の研究のみで、3年間が終了してしまった感がある。さらに、「非平衡相転移しうる物質の設計指針や物質の存在様式の人為的操作法についての基本原理」の解明にも3年間は短すぎ、今後の重要課題として残る。また、3年間の最終年度に、東北大学から大阪大学への異動が重なり、論文執筆作業がかなり遅れ気味になってしまったことも反省点の一つである。

個々の研究テーマに関して、実行し得なかった部分も多く残るが(後述する)この分野に関する知識がほとんどゼロの段階からスタートしたにしては、研究テーマの選定がまずまず良かったと思われる。よって、全体としては、プロジェクトの意義を十分に踏まえた有意義な3年間だったと自己評価できる。以下では、個々の研究テーマごとに自己評価をする。

#### (A) 1次元局在電子-格子系での「ドミノ倒し」機構の解明

##### ねらい

光誘起相転移が生じる前はエネルギー的に準安定な相にあり、光励起状態を経由して、エネルギー的にさらに低い(安定な)相に転移していく過程を考察し、どのような場合にどのように構造変化が広がっていくのか、そのためにはどのような相互作用が必要かを明らかにする。特に、たった1カ所(1単位胞)の構造が光誘起変化するだけで、結晶全体にその効果がドミノ倒しのように伝播拡大していく光誘起核生成の可能性とその発現条件を解明する。

##### 成果

光誘起ドミノ倒しを記述するために、1次元局在電子-格子モデルを作り、その解析を行なった。断熱極限と透熱極限の双方で、エネルギー散逸が強く短距離力で適度な強度を持つ相互作用の場合に、ドミノ倒しによる大域的な構造相転移を引き起こすことが分かった。前者は「決定論的ドミノ倒し」(ドミノ倒し速度が一定で自然放出を伴わない)、後者は「確率的ドミノ倒し」(ドミノ倒し速度が不定で自然放出を伴う)と命名した。これら両極限でのドミノ倒しの性質の差異も明らかにした。また、散逸がドミノ倒しに重要な影響を与えることも示した。断熱近似が使える領域で、エネルギー散逸が弱い場合には、ドミノ倒しの「加速」運動が発現する。光誘起ドミノ倒し理論は、古典的な核生成理論の大幅な(量的にも質的にも)拡張である。すなわち古典的な核生成理論が電子の基底状態部分空間内での記述に限定されていたのに対し、光誘起ドミノ倒しは電子の励起状態までを取り入れた光誘起核生成現象で、系内のエネルギー緩和や散逸をも含んだ広い現象である。

##### 課題・自己評価

電子励起状態を含めた核生成理論として、光誘起ドミノ倒し現象は重要であり、光誘起相転移の初期過程のユニバーサルな現象と考えられる。この現象の発現条件とダイナミクスを明らかにできた意義は大きい。理論モデルは単純であるが、だからこそユニバーサルであり、種々の具体的な光誘起相転移現象に当てはめることが可能である。よって、テーマ選定としては成功であった。しかし、3年間を振り返ると、深く突っ込んだ研究が足りない。(a)複数の単位胞が同時励起された場合、(b)断熱極限と透熱極限とをつなぐための量子的過程の導入、(c)次元性の解明、などが残っている。また、実験事実との比較や予測も不可欠。実際にドミノ倒し過程が生じているかどうかを観測し実証するために、新しい実験方法の提案も必要と思われる。まだしばらくは、研究対象として生き残れそうである(逆に言えば、3年間以上も楽しめる研究テーマを、さきがけプロジェクト期間中に見い出せたことは成功)。

## (B) 光誘起スピン状態転移の現象論的研究

### ねらい

外界から連続的にエネルギーを注入して、絶対安定状態から準安定状態に転移させる過程の代表例として、スピントロニクス材料の光誘起スピン状態転移がある。低スピン状態にある低温でのスピントロニクス材料に連続光を照射し、高スピン状態のドメインを結晶中に過渡的に注入する過程で、外部光強度や時間発展に非線形効果が観測されている。この非線形性の起源を理論的に明らかにすることが、研究のねらいである。

### 成果

腰原グループ(東工大)との共同研究で展開されたテーマである。スピントロニクス材料(2価鉄ピコリルアミン錯体)での光誘起スピン状態転移ダイナミクスに関して、平均場理論を完成し、実験で観測された重要な非線形現象をほとんど説明することができた。比較的単純な現象論で複雑な実験結果の特徴をうまく捉えることができたので、実験結果との共同論文として Phys. Rev. Lett.に掲載した。さらに、空間相関効果を考察するために、数値的に追跡する手法(分子動力学法やモンテカルロ法)を、酒井治氏(東京都立大学理学部)と構築した

### 課題・自己評価

非線形性の顕著な実験結果に触発されて現象論を構築したが、平均場近似でほとんど十分であったことが後でわかり、自分自身驚いている。空間相関効果も取り入れた数値シミュレーションも行っているが、平均場近似の結果と定性的に差はない。理論を構築する上で実験家の洞察なども取り入れるために実験家と緊密に連絡を取り合ったが、このような討論は理論的研究を健全に進める上で必要不可欠の行為であると再認識した。理論的立場から言えば、平均場近似はあまりにも単純すぎるので、より複雑で高度な理論構築に向けて研究を進めるつもりであるが、平均場理論で実験結果をほとんど説明できている現状を鑑み、研究優先度を下げた。全体としては、実験家との議論や協力によってなされたテーマであるので、研究にかけた時間は少ないものの、充実感のある成果と評価できる。

## (C) 寿命のある多粒子系でのスピノーダル分解ダイナミクス

### ねらい

励起状態における相転移の理論的研究は、非平衡状態での「相」の定義をも含めて、多くの未解決な問題が残されている。まず、非平衡状態の特徴の一つである「エネルギー緩和」に焦点を絞り、緩和に伴う粒子の消滅、すなわち有限寿命の効果を取り入れたスピノーダル分解の理論を構築し、従来の熱平衡状態での相分離ダイナミクスとの違いを明らかにすることをねらいとした。具体例としてイメージした対象は、絶縁体での高密度光励起状態(多励起子状態)での気体-液体相分離ダイナミクスである。

### 成果

非平衡状態での相転移を議論するプロトタイプモデルとして、寿命を伴う古典粒子の相分離(スピノーダル分解)ダイナミクスを追跡する理論を構築した。本研究で、Ginzburg-Landau 現象論を出発点とし、平均場描像では落とされていた空間相関情報を、2点相関関数のフーリエ変換である動的構造因子に取り込む近似を用いた。系の時空間ダイナミクスは、動的構造因子と1点分布関数との連立時間発展方程式として、閉じた方程式系で記述されることになる。寿命による粒子消滅と光照射による粒子生成の効果とを取り入れる点が新しい試みである。定常励起の場合の数値計算結果が得られた。エネルギー緩和による寿命だけでなく、二体衝突による粒子崩壊過程を含めた

含めた相分離理論も構築中である。また、Ginzburg-Landau 現象論から微視的理論に一步進めるために、格子気体模型の粗視化による理論定式化も行った。スピノーダル分解特有の「オンセット時間」と寿命との間のユニバーサルなスケーリング則を発見した。

### 課題・自己評価

相分離ダイナミクスの理論は、金属合金の問題とも関係し、非常に古い歴史がある。しかし、構成粒子が有限の寿命を持って消滅していく系の相分離を取り扱った研究はまったく無い。よって、有限寿命多粒子系でのスピノーダル分解理論の構築に成功した意義は大きいと評価している。理論の内容に関しても、動的構造因子の時間発展だけではなく、1点分布関数の時間発展も連立して解く理論は、従来の近似を越えたものである。しかし、以下のように、不満足な点が残されている。研究の本来のねらいは、多励起子系の相分離過程の理解であるが、得られた理論は古典多粒子系の相分離理論であるために、励起子の「量子性」が考慮されていない。たとえば、構成粒子であるフェルミ粒子(電子や正孔)のパウリ排他律の効果、多励起子系での(擬)ボーズ粒子としての励起子束縛状態の影響、寿命の励起子濃度依存性、発光によるエネルギー緩和と無輻射緩和の関連、などを明らかにしないと本来の研究目標には達しない。どのような理論的手法によって、これらの諸問題にアタックするか、まだ雲をつかむ段階である。

#### 5. 領域総括の見解:

10名の第1期研究者の中で、ただ一人の理論研究者で、従来水準を抜きこむ高度な理論的概念・手法の開拓を行うと同時に、広い範囲の実験分野の研究者との活発な相互連携・協力を期待していた。3年間の本研究者の活動は、この期待に十分に答えるものだったと評価できる。固体電子-格子系での光誘起相転移の理論的モデルは直観的にも明確であり、実験研究者に大きな刺激を与えた。光誘起スピン状態相転移および相転移の時空間量子ダイナミクスの研究は、さらに高度な観点から、物質の「状態と変革」に迫ろうとする意欲的な試みであるが、3年の研究期間中の異動(他大学への昇格人事)の影響もあって、まだ目に見える成果を挙げるには至っていない。

しかし、本研究を通しての実験研究者との交流の経験を踏まえて、本研究がさらに高度の水準に発展することは疑いないと判断される。

#### 6. 論文発表など

##### 論文発表

(A)に関して)

- (1) K. Koshino and T. Ogawa, "Domino effects in photoinduced structural change in one-dimensional systems", J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2174-2177 (1998).
- (2) K. Koshino and T. Ogawa, "Photoinduced nucleation theory in one-dimensional systems", Phys. Rev. B 58, 14804-14811 (1998).
- (3) T. Ogawa and K. Koshino, "Dynamics of photoinduced structural transitions: From mean-field picture to nucleation picture", Physics and Chemistry of Solids, Proceedings of 11th Seminar on Phase Transitions and Critical Phenomena, p. 131-138 (1998).
- (4) K. Koshino and T. Ogawa, "Crossover between the adiabatic and diabatic limits in photoinduced cooperative structural changes", J. Korean Phys. Soc. 34, S21-S24 (1999).
- (5) K. Koshino and T. Ogawa, "Stochastic and deterministic domino processes in photoinduced structural changes", J. Phys. Chem. Solids 60, 1915-1919 (1999).
- (6) V. V. Mykhaylovskyy, V. I. Sugakov, K. Koshino, and T. Ogawa, "Accelerated motion of photoinduced phase boundary in one-dimensional systems", Solid State Commun. 113,

321-326 (1999).

- (7) T. Ogawa, "Domino mechanisms in photoinduced phase transitions", Phase Transitions (in print).
- (8) T. Ogawa, "Theory of domino processes in photoinduced cooperative phenomena", Mol. Cryst. Liq. Cryst. (in print).

(B)に関して)

- (1) K. Koshino and T. Ogawa, "Role of long-range interaction in photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes", J. Phys. Soc. Jpn. 68, 2164-2167 (1999).
- (2) Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, and H. Takagi, "Dynamical aspects of the photoinduced phase transition in spin-crossover complexes", Phys. Rev. Lett. 84, 3181-3184 (2000).
- (3) K. Koshino and T. Ogawa, "Theory of the photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes", J. Lumin. 87-89, 642-645 (2000).

(C)に関して)

- (1) A. Ishikawa, T. Ogawa, and V. I. Sugakov, submitted to Phys. Rev. B.
- (2) A. Ishikawa and T. Ogawa, in preparation.

**国際会議発表**

- (1) T. Ogawa and K. Koshino, "Dynamics of photoinduced structural transitions: From mean-field picture to nucleation picture" The XI-th Seminar on Phase Transitions and Critical Phenomena (PTCP) at Polanica Zdroj, Poland, 4-7 May 1998.
- (2) T. Ogawa, "Photoinduced nucleation theory in low-dimensional electron-lattice systems" (invited) VIIIth Polish-French Seminar on "Dynamics and Transformations on Molecular Materials" at Stella-Maris, Stella-Plage, France, 14-18 September 1998.
- (3) T. Ogawa, "Electron-hole and exciton systems in low dimensions: From fermionic treatment to bosonization" (invited) Asian Seminar on Physics and Application of Quantum Structure Semiconductors at Seogwipo KAL Hotel, Cheju, Korea, 18-23 October 1998.
- (4) K. Koshino and T. Ogawa, "Theory of photoinduced nucleation" Asian Seminar on Physics and Application of Quantum Structure Semiconductors at Seogwipo KAL Hotel, Cheju, Korea, 18-23 October 1998.
- (5) T. Ogawa, "Cooperative phenomena in photoexcited many-body systems" (invited) French-Japan Joint Seminar at Shonan-Kokusaimura Center, Japan, 23-26 November 1998.
- (6) T. Ogawa, "Theory of photoinduced nucleations" (invited) The 5th International Workshop on Similarity in Diversity at Sendai and Koriyama, Japan, 2-4 June 1999.
- (7) K. Koshino and T. Ogawa, "Theory of the photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes" The 1999 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'99) at Osaka, Japan, 23-27 August 1999.
- (8) S. Okumura and T. Ogawa, "Bosonized Hamiltonian for excitonic (3) responses in semiconductors" The 1999 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'99) at Osaka, Japan, 23-27 August 1999.
- (9) T. Ogawa, "Bosonizations for electron-hole excitations in insulators and metals" (invited) ERATO Workshop -- Cooperative Effects on Photo-Controlled Systems at Tucson, Arizona, U.S.A., 11-12 November 1999.

- (10) T. Ogawa, "Theory of photoinduced cooperative structural transitions: Domino, nucleation, and mean-field pictures" (plenary) The 3rd International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-3) at Kharkiv, Ukraine, 22-28 May 2000.
- (11) K. Koshino and T. Ogawa, "Theoretical study on the photoinduced dynamics in a multistable electronic system" 2000 International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON 2000) at Osaka, Japan, 22-25 August 2000.
- (12) T. Ogawa and S. Okumura, "Bosonization of two-fermion composites with an arbitrary internal motion: Application to correlated 1s exciton systems" 2000 International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON 2000) at Osaka, Japan, 22-25 August 2000.

#### その他の発表論文

- T. Ogawa, "Optical detection of critical exponents in the Tomonaga-Luttinger liquid", Physica B 249, 185-190 (1998).
- T. Ogawa and Y. Kanemitsu (eds.), Optical Properties of Low-Dimensional Materials, Volume 2 (World Scientific Publishing Co., Singapore, 1998) [ISBN 981-02-3048-6].
- 小川哲生, 「低次元半導体における励起子系と電子-正孔系」 応用物理 68, 122-132 (1999).
- T. Ogawa, "Electron-hole and exciton systems in low dimensions", Physics and Applications of Semiconductor Quantum Structures ed. by J.-C. Woo and T. Yao (IOP Publishing, Bristol, 1999).
- K. Koshino and T. Ogawa, "Electronic phase conversion by photoinduction of excitations", Phys. Rev. B 61, 12101-12111 (2000).
- 越野和樹, 小川哲生, 「光による電子相転移の制御」 日本物理学会誌 55, 861-863 (2000).
- S. Okumura and T. Ogawa, J. Lumin. 87, 238 (2000).

#### 外部との協力・訪問

- 平成 10 年 5 月に、ポーランドの Wroclaw 工科大学の T. Luty 教授を訪問し、電荷移動錯体の光誘起協力的電荷移動ダイナミクスに関する共同研究を行った。
- 平成 10 年 9 月に、フランス Rennes 大学の H. Cailleau 教授を訪問し、電荷移動錯体の鎖間相互作用と相転移に関する議論を行った。
- 平成 11 年 6 月に、井上純一氏(現千葉大学先端教育センター)を東北大学に招待し、半導体中の少数励起子状態のボゾン化法について、理論的観点から研究討論を行った。
- 平成 11 年 10 月から、酒井治氏(現東京都立大学理学部)と、光誘起スピン状態転移の数値シミュレーションの共同研究を始めた。
- 平成 11 年 11 月に、アメリカ合衆国アリゾナ大学の Mazumdar 博士と花村榮一博士とを訪問し、絶縁体の光励起状態での量子多体効果と非線形光学応答に関する研究討論を行った。
- 平成 11 年 11 月に、T. Luty 氏が東北大学を訪問した。有機電荷移動錯体での中性-イオン性転移の理論について、討論を行った。特に、格子自由度の役割について意見を交換した。
- 平成 12 年 2 月に、稲垣剛氏(奈良先端科学技術大学院大学)が東北大学を訪問した。半導体の高密度励起状態での励起子ボーズ-アインシュタイン凝縮とエキシトニック絶縁体相とのクロスオーバーについて、理論的観点から研究討論を行った。

- 平成 12 年 5 月に、ウクライナ科学アカデミー原子力研究所の V. I. Sugakov 博士を訪問し、寿命のある多粒子系のスピノーダル分解の理論に関する討論と共同研究とを行った。
- 平成 12 年 8 月に、ウクライナ科学アカデミー原子力研究所の V. I. Sugakov 博士が大阪大学を訪問した。二体衝突による粒子消滅過程のある多粒子系のスピノーダル分解の理論に関する討論と共同研究とを行った。

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名: 分子配列の精密制御による分子性伝導体の研究

2. 研究者名: 鹿野田 一司

3. 研究のねらい:

銅酸化物における高温超伝導の発見に始まり、今や電子物性の宝庫となるに至った遷移金属酸化物に新たなパラダイムをもたらしたものは、キャリアー数の制御であった。分子を構成要素とする分子性伝導体の多くは、このようなキャリアー数の制御は困難であるが、それに代わって“分子の修飾”や“圧力”によって分子配列すなわち伝導電子の舞台を容易に変え得るという特徴を持つ。本研究では、分子性伝導体の分子配列にいくつかの方法で連続に近い変化を与え、従来物質各論的に調べられてきた分子性伝導体の多様な電荷、スピン秩序状態を統一的に理解することを目指す。対象は擬2次元系として(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X系を、擬1次元系として(DCNQI)<sub>2</sub>Mを取り上げる。前者については、超伝導の発現とモット絶縁体転移との関連、後者については(スピン)パイエルズ転移と電子のウイグナー結晶化との競合について包括的に理解することを目指す。

4. 研究の成果及び自己評価:

本研究プロジェクトで、私は、分子性固体を形成する分子の配列を精密に制御して、小さな分子配列の変化で電子集団の劇的な変化を引き起こすことを目指した。研究計画として、2つの物質に対して以下のような戦略を立て、研究に臨んだ。

(1) 層状構造をもつ擬2次元物質; (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X

- i) BEDT-TTF 分子の水素を順次重水素に置換することにより、超伝導状態から絶縁体への相変革を従来の物性科学に見られなかった劇的同位体効果として実証する。
- ii) 上記相変革の過程、及び超伝導相の電子構造を核磁気共鳴実験で明らかにする。
- iii) 圧力を印加することにより、同様な相変革を引き起こす。

(2) 柱状構造をもつ擬1次元物質; (R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>-DCNQI)<sub>2</sub>M

- i) DCNQI 分子の中の部位 R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> を異なる置換基で置きかえることにより、DCNQI 分子配列を微妙に変化させ、電子状態の変化を起こさせる。
- ii) 圧力印加による電子集団相変革

3年間の研究期間を終了した現在、上述の計画がどの程度達成されたか、あるいは新たな研究の展開があったか、という観点で私が行なってきた研究を振り返ってみる。

### 計画通りに研究が進んで得られた成果

まず上記(1)の(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xに関する研究では、i)とii)の研究項目が順調に遂行された。すなわち、分子中の水素を部分的に重水素化することで、超伝導相から絶縁体相への状態の変

革を起こすことを実証し、その過程を明らかにすることに成功した。超伝導相が従来超伝導とは異なる電子対状態にあることも、核磁気共鳴で明らかにした。(2)の $(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2M$ については、i), ii)ともに遂行することができた。 $R_1$ と $R_2$ を異なる置換基で置き換えたり圧力を印加することにより、分子配列を微妙に調節し、電子の結晶相を融解させ、それに伴いスピン状態も変えることができた。

### 計画通りに進まなかったこと

(BEDT-TTF) $_2X$  に関しては、iii)の加圧化の実験が進まなかった。これは、圧力を100気圧程度の比較的低压で精密に制御する必要があったからである。この目的には、ヘリウムガスを圧力媒体として用いる必要があり、現在、装置を製作している。一方、(DCNQI) $_2M$ では、加圧によるWigner結晶の融解を電気抵抗で観測したが、この過程のNMR観測はまだ出来ていない。Wigner結晶が融解する様子をNMRで観測することは、融解の過程を微視的(分子)スケールで理解する上で是非必要な実験であり、今年中の実験開始に向けて現在準備をしている。

### 予想外の成果

特に、(BEDT-TTF) $_2X$  に関して2つの予想外の展開があった。一つは、磁場によって、電子集団を超伝導相から絶縁体相にスイッチできることを示したことである。しかも、このスイッチングは1次転移であることもわかった。第2に、試料の冷却速度を調整することによっても、超伝導体から絶縁体へスイッチすることを明らかにした。この現象は、応用への展開の可能性を持つ。

### 本研究に対する助言とそれに対する私の取り組み

本プロジェクト期間内に幾度か開かれた領域会議で、いくつかの助言をいただいた。特に、光で超伝導体-絶縁体のスイッチングができないかとの指摘は、私には十分に刺激的であった。しかしながら、私は、光を扱う経験が無かったこともあり、その研究に一步踏み出せなかった。今後、共同研究者を見つけ、光制御の可能性を追求したいと思っている。

もう一つ、領域アドバイザーからの「研究のスタイル、現象の理解の仕方、研究方針に対して、従来の型にはまるな」とのご批判は、傾聴すべき最も重要なコメントであったが、私がこれに応えるような研究が出来たとは残念ながら言いがたい。本研究は状態の変化あるいは変革を狙った研究ではあったが、従来の固体物理の「相転移」から抜け出せなかった感が強い。最近、酸化物超伝導体など電子相関のある電子集団は、自己秩序化などの一種の複雑系として捕らえるべき現象を表しつつある。電子集団の挙動はもはや従来の固体物理で確立された概念から脱すべき時に来ているように思う。本研究でこれに類する現象を見出し、従来の固体物理学の枠を広げる概念を提案し、複雑系やソフトマテリアルなど他の科学領域と接続を持ち、一方で基礎研究に閉じることなく応用に道を開く研究ができれば、「変革」と命名された領域に相応しい研究ということになったであろうが、この研究期間では果たせなかった。今後の研究で何とかしたい。

### 5. 領域総括の見解:

本領域の10名の第1期研究者の中でも最も大きな成果を挙げた少壮気鋭の研究者である。代表的な成果は、多くの高温超伝導体の中から、水素置換効果が決定的な知見を与えると推定した有機超伝導体系に狙いを定めて、試料合成と実験に精力的に取り組み、一見、複雑多様な物性に

性に統一的な理解を与えるモデルを提唱することに成功した。その成果は、他の分野の本領域研究者に対しても感動的な刺激を与えたと思われる。それだけに止どまらず、外部磁場による超伝導体相 - 絶縁相のスイッチング現象という予想外の発見もあった。今後は、本研究者自身が反省点として記しているように、基礎物性物理学の視点の枠を超えて、応用を含む広い物質科学への展開を期待したい。

## 6. 主な論文など

平成 10 年 11 月 日本 IBM 科学賞受賞

「分子性固体の金属 - 絶縁体転移と超伝導の研究」

### <論文、解説記事>

- (1) “Wigner-Crystal Type of Charge Ordering in an Organic Conductor with a Quarter-Filled Band;  $(DI-DCNQI)_2Ag$ ”, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) pp. 4737-4740.
- (2) “ $^{13}C$ -NMR Study of Metal-Insulator Transition in  $(DMe-DCNQI)_2Cu$  with partial deuteration”, Phys. Rev. B 58 (1998) pp.1243-1251.
- (3) “Superconductor-Insulator Transition controlled by partial deuteration in BEDT-TTF salt”, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) pp. 10984-10985.
- (4) “Reply to the Comment on “Wigner-Crystal Type of Charge Ordering in an Organic Conductor with a Quarter-Filled Band;  $(DI-DCNQI)_2Ag$ ””, Phys. Rev. Lett.(1999) p.2412.
- (5) “Superconductor-Insulator Phase Transformation in partially deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$  by control of the cooling rate”, Phys. Rev. B 59 (1999) pp.8424-8427.
- (6) “Thermodynamic Investigation of the Electronic States of Deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$ ”, Phys. Rev. B 60 (1999) pp.4263-4267.
- (7) “Charge Ordering in Organic Conductors”, J. de Physique IV 9 (1999) p. Pr10-353 - 355.
- (8) “Metal-Insulator Transition in Partially Deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$ ”, Synth. Met. 103 (1999) p.2250.
- (9) “Magnetization and ac Susceptibility in the Vortex State of  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$ ”, Synth. Met. 103 (1999) pp.1967-1968.
- (10) “Spin Dynamics in the Charge Ordered State of  $(DI-DCNQI)_2Ag$  with a Quasi-One-Dimensional Quarter-Filled Band”, Synth. Met. 103 (1999) p.1806.
- (11) “Variation of Electronic Phases in  $(R^1, R^2-DCNQI)_2Ag$ : Systematic Change of the One-Dimensional Band by Chemical Substitution of  $R^1$  and  $R^2$ ”, Synth. Met. 103 (1999) pp.2090-2091.
- (12) “Thermodynamics of BEDT-TTF Based Dimeric Salts”, Synth. Met. 103 (1999) pp.1903-1904.
- (13) “Two Types of Charge Ordering in DCNQI-Metal Complexes Studied by  $^{13}C$ -NMR”, Synth. Met. 103 (1999) pp.1825-1826.
- (14) “ $\pi$ -d Orbital Hybridization in the Metallic State of the Organic-Inorganic Complexes seen by  $^{13}C$  and  $^{15}N$  NMR at Selective sites”, Phys. Rev. B 60 (1999) p.14847-14851.
- (15) “有機導体系の金属 絶縁体転移”、日本物理学会誌 54 (1999) pp.107-114.
- (16) “ $^{13}C$  NMR study of an organic conductor,  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2RbZn(SCN)_4$ ”, Physica B 281&282 (2000) pp. 680-681.
- (17) “Commensurate magnetic structure in  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2X$ ”, Physica B 284-288 (2000) pp. 1589-1590.
- (18) “Phase control of strongly correlated organic conductor”, Physica B 284-288 (2000) pp.

519-520.

- (19) "Electronic specific heat at the boundary region of the meta-insulator transition in the two-dimensional electronic system of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>Br]", Phys. Rev. B 61 (2000) pp.R16295-R16298.
- (20) "Charge ordering in a quasi-two-dimensional organic conductor", Phys. Rev. B 62 (2000) pp.R7679-R7682.

## 研究課題別研究評価

1. 研究者名: 柴田 穰

2. 研究課題名: 分子内プロトン移動過程における分子振動の選択的励起の効果

3. 研究のねらい:

分子互変異性体間の変換過程におけるプロトン移動ダイナミクスは、これまで様々な時間分解分光法により研究されてきた。

本研究の目的は、このような基礎的な反応過程に分子内振動がどのように結合しているかを調べ、そのメカニズムの描像を確立することである。最近、レーザー光を照射して分子のある振動モードを選択的に励起し、その分子に起きる反応を制御することが気相中のHODの反応過程で成功している。

私は、反応ダイナミクスの観測感度を上げ、反応する分子系をうまく選ぶことにより、凝縮系においてもモード選択励起の反応過程をホールバーニングのホログラフィック検出というテクニックを用いて検出し、同時に分子内振動に共鳴したレーザー光を照射してその振動モードを選択的に励起しその効果を観測することを考えている。

4. 研究結果及び自己評価

とにかく、あつという間の3年間であった。当初の目標は、到底達成出来てはいない。この自己評価を書いている時点でも、まだまだこれからという心境にある。

表の目標: 分子の対称性を破るような分子振動を光励起して、その分子の構造変化、さらには色の変化を誘起できるか? を検証する。

裏の目標: 生体分子の機能発現に必要な構造変化のダイナミクスを、ホールバーニング分光法を用いて捕らえる。

当初の目標は、上に挙げたように表裏二つあった。表は申請書に書いた目標であり、裏はその時頭の中に既にあった目標である。

予算が入った直後は、何でも出来そうな気になり両方の目標を平行に実現していこうと考えていた。しかし現実には厳しく、人手がない上に自分の力不足も重なって、とうてい二つのテーマをやっていくことは無理であった。途中いろいろ支離滅裂気味にもなった。成果を出すことに捕らわれすぎて、執着すべき所にじっくりと力を掛ける事をしなかったという面があったとも思う。この点大いに反省している。とにかく最終的には、生体分子のダイナミクスを中心に研究を進め、ある程度の成果は出せたと思う。

様々な環境下にある様々な種類の生体分子に、ホールバーニングが適用可能であることは確認

認出来た。しかし、生体内で起こっているのと同じような反応が、まさに進行しているその時の構造変化のダイナミクスを捕らえなかった訳であるが、そこまでには至っていない。これを実現する方法、研究手法は、世の中にもあまりないと感じているが、その中で私が用いている手法は、その可能性を秘めている数少ないものであると思っている。

3年間予算がつき、おかげでかなり自由に研究を進めることが出来た。本当にありがたいことである。気が付くとこれまで以上に辺境の地に、よく言えばユニークな研究分野に来てしまっている。この3年間、今後に進むべき道を作る作業をしていたような気もする。本研究で整備した装置を有効に使ってこの道を発展させていきたい。

#### 5. 領域総括の見解

本領域第1期研究者の中で、他の9人の研究者が規模の違いはあっても大学という組織化された研究環境にあったのに対して、本研究者は一匹狼的な活動を必要とする孤立した研究環境にあった。本研究者が目指した研究課題は、分子の光反応過程における陽子ダイナミクスを実験的に追跡し、さらにその成果を生体分子(蛋白質)の光ダイナミクスの解明に結び付けようとする野心的なものであった。第1期研究者の採択にあたって、このような野心的研究を目指す異色な若手研究者を採択したのは、ひとつには多少ともそれぞれの専門分野で確立した経歴を持つ他の研究者に対する刺激となることを期待したことと、本人自身が心理的圧迫に屈せず、将来も異色研究者として発展することを期待してのことであった。3年間の研究成果は率直に評価するば、まだ眼高手低の域を出ていないが、いくつかの点で今後の展開が期待できる研究の端緒が得られていることも見逃せない。本人の言葉に従えば、生体の光科学という“辺境の地”にユニークな研究分野を開拓する意欲的努力をさらに持続することを切に期待したい。

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名: レーザー励起分子場による有機磁性体のスピン整列制御

2. 研究者名: 手木 芳男

3. 研究のねらい:

最近、有機分子でも磁石になるものが見出されており、有機磁性体と呼ばれている。有機磁性体の磁性の発現メカニズムやスピン間の相互作用について、通常のエネルギーの低い状態(基底状態)では多くの事が解っている。一方、それらの光励起状態に目を向けて見ると、そこではスピン間の相互作用についてすら殆ど未解明である。この研究は光励起状態にして有機物質のスピンの向きを揃えると言うこれまでにない発想でスタートした。光励起状態でのスピン間の相互作用を解明し、光により生成した励起分子がつくる場で、分子内および分子間スピン整列を引き起こす事により、新規な光磁気機能を有機スピン系で実現する事を最終的な研究目標として研究を行った。

4. 研究結果及び自己評価:

・研究結果および自己評価

本研究では、(1) 共役有機スピン系の光誘起分子内スピン整列の達成、(2)光励起高スピン状態の生成条件の解明、(3)光励起分子場による分子間スピン整列の達成、を主として行った。

(1)レーザー光で生成した励起分子の場を利用した、有機スピン系での分子内スピン整列の達成を目指した。この目的のために YAG レーザーを励起光源とする時間分解 ESR 装置を組み上げ、光励起状態にする縮合多環芳香族部位とスピンの源としての安定有機ラジカル(R)を一分子中に集積した系を合成して、それらの光励起状態での分子内スピン整列を研究した。

その結果、フェニルアントラセンにイミノニトロキシドラジカルまたはフェルダジルラジカルを適切な位置の一つ付加した系において、4つの対電子スピンの同じ向きに揃った励起四重項状態に由来する時間分解 ESR 信号が観測され、分子内スピン整列を達成する事に成功した。また、ジフェニルアントラセンに2個のイミノニトロキシドラジカルを対称に付加した系において光励起五重項状態が観測された。この系では、光励起により側鎖に付加したラジカル間の有効交換相互作用を“反強磁性的”から“強磁性的”に変化させることが可能であることを示せた。

これらの成果により、本研究の最終目標である「純有機磁性系における光による磁性制御」を達成するための一方の鍵である、励起分子場を利用した分子内スピン整列が達成する事ができた。

(2)励起高スピン状態をとる 共役スピン系を分子設計する上での指導原理となる、光励起高スピン状態が形成されるための必要条件を解明する事を目指した。この目的のため以下の項目について検討した。

時間分解 ESR によって観測された動的スピン分極の生成機構の解明

### 電子ネットワークのトポロジーと光励起状態でのスピン整列の関係の解明

の目的のために、分子軌道計算、スピン-軌道の行列要素の計算、光学スペクトルの詳細な検討、時間分解 ESR における動的スピン分極の時間変化測定等を行った。その結果、今回観測された励起高スピン状態が、ラジカル付加によって増強された系間交差と分子内の 共役を通じたエネルギー移動により引き起こされた可能性を明らかにした。の目的のために、安定ラジカルを付加する位置をかえたトポロジー異性体と呼ぶべき分子を合成し、それらの光励起状態でのスピン整列を時間分解 ESR により明らかにした。また、分子軌道計算によりスピン整列機構について検討した。その結果、この系の分子内スピン整列にはアントラセン部位内でのスピンの非局在化と、側鎖のフェニル基を通じたスピン分極の双方がスピン整列に大きな寄与をしている事が明らかになった。これらの研究の結果、光励起高スピン状態が形成されるための必要条件が解明され、励起高スピン状態をとる 共役有機スピン系を分子設計する事が可能になった。しかし、関与が予測される短寿命の電荷移動励起二重項状態の直接検出は、寿命との関係もあり現在の装置では不可能であった。より短寿命種の ESR による検出は、この分光法自体に由来する本質の問題であり、より高周波を用いた測定は、今後の課題である。

(3) 光励起分子場による分子間スピン整列の達成は、「純有機磁性系における光による磁性制御」を達成するためのもう一方の鍵である。本研究期間中には、種々の縮合多環芳香族安定ラジカルと、既存の電子受容体との組み合わせによる電荷移動結晶の作成を、主として拡散法により試みた。電荷移動結晶においてもラジカル種がほぼ 100% 生き残った数種類の試料を得る事ができたが、いずれも黒色粉末(または非常に細かい微結晶)であったため、励起子移動によるスピン整列を明らかにする事が出来なかった。今後の課題として、電解法等を用いた良好な結晶試料の育成および、化学合成した有限サイズのモデル分子系(ダイマー、トリマー、オリゴマー系)を用いたユニット間スピン整列の条件の検証等が不可欠である。また、磁気共鳴法以外の、たとえば光学スペクトルにおけるスピン整列と関係した特定の吸収等を見出し、それらをモニターすることにより系全体のマクロな分子間スピン整列を検証する等の手法の導入が、有機磁性系においても必要であると考えられる。

#### ・今後の展開

「純有機磁性系における光による磁性制御」を達成するためのもう一方の鍵である「光励起状態を利用した分子間でのスピン整列」の達成が、大きな課題として残された。このためのアプローチとして電解法等を用いた良好な結晶試料の育成以外に、化学合成した有限サイズのモデル分子系(ダイマー、トリマー、オリゴマー系)を用いたユニット間スピン整列の条件の検証を行っていく。また、動的な分子間スピン整列を感度よく検出する方法の確立も必要である。そのためには、たとえば光学スペクトルにおけるスピン整列と関係した特定の吸収等を見出し、それらをモニターすることにより系全体のマクロな分子間スピン整列を検証する等の手法を有機磁性系においても導入する事を試みる。また、光励起高スピン状態から準安定な高スピン状態へと緩和する機構を探索し、無機のスピン-クロスオーバー系ではすでに知られている光誘起励起スピン状態のトラップ

(Light-Induced Excited State Spin Trapping; LIESST) を有機スピン系で達成する事も目指す。最終的には、光励起高スピン状態に特有の動的性質(電荷移動励起子や光誘起電子移動等)を利用した共役有機磁性系における新しい分子間スピン整列を達成する事により、有機磁性系における光誘起磁性の実現を目指します。

#### 5. 領域総括の見解:

第1期研究者の中で阿波賀邦夫氏と同様に、新規有機磁性体の開拓と物性探索を課題としているが、特に合成化学的な手法を駆使して多種多様な有機分子を組織的に合成することと、レザ-光照射により生じた励起状態でのスピン整列の実現という発想で3年間の研究を進めてきたことが、本研究の特徴である。有機化学者としての息の永い研究スタイルの中に、他分野の研究者との交流を介して、既存分野の枠を超えた着想が導入されることを、領域総括として期待していた。このことは、時間分解電子スピン共鳴測定という本研究者独自の手法と、いくつかの萌芽的な測定例によって、この期待の一部が実現できたと判断される。本人独特の着実な研究態度と、3年間の本領域での他研究者との切磋琢磨の経験が、今後の研究の展開に活かされることを期待できよう。

#### 6. 主な論文等:

(1) Y. Teki, K. Iimura, M. Sato, and Y. Fukuda, Y. Miura, Optical and Magnetic Resonance Studies of Ground and Excited Spin States on Some Open-Shell Organic Radicals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 334, 305-312 (1999).

(2) Y. Teki, R. F. Ismagilov, and S. F. Nelsen, Intra- and Intermolecular Exchange on Symmetrical Hydrazine Diradical Dications and Comparison of the Magnetic Exchange with ET Parameters Derived from Their Optical Spectra, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 334, 313-322 (1999).

(3) Y. Teki, K. Iimura, Time-Resolved Electron Spin Resonance Detection of the Mobile Triplet Exciton in a Charge-Transfer Crystal, *J. Luminescence* 87, 296-298 (2000).

(4) Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, Y. Miura, Intramolecular Spin Alignment Utilizing the Excited Molecular Field between the Triplet ( $S = 1$ ) Excited State and the Dangling Stable Radicals ( $S = 1/2$ ) as Studied by Time-Resolved Electron Spin Resonance: Observation of the Excited Quartet ( $S = 3/2$ ) and Quintet ( $S = 2$ ) States on the Purely Organic  $\pi$ -Conjugated Spin Systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 984-985 (2000).

(5) Y. Teki, M. Nakatsuji, Y. Miura, Spin Alignment between the Triplet Excited State of Phenylanthracene and the Dangling Verdazyl Radical as Studied by Time-Resolved Electron Spin Resonance.,  
Int. J. Mater. Sci. B, in press (2001).

(6) Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji, Y. Miura,  $\pi$ -Topology and Spin Alignment Utilizing the Excited Molecular Field: Observation of the Excited High-Spin Quartet ( $S = 3/2$ ) and Quintet ( $S = 2$ ) States on the Purely Organic  $\pi$ -Conjugated Spin Systems,  
J. Am. Chem. Soc. 123, 294-305 (2001).

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名: 強相関電子系による熱電変換材料の設計と合成

2. 研究者名: 寺崎 一郎

3. 研究のねらい: 本研究の目的は以下の3点に分割できる。初めに研究全体の目的としては、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ を中心とするコバルト層状酸化物において、

- (1) その大きな熱起電力の発生機構を解明すること、
- (2) 強相関電子系による熱電変換材料設計の理論的指針を見出すこと、
- (3) (1)(2)によって従来の特性を上回る熱電変換材料を設計・合成すること、

実験装置の構築では

- (1) 熱伝導度測定システムの構築
- (2) 磁気輸送測定システムの構築
- (3) 4.2K以下の測定システムの構築

試料合成では

- (1) Na サイトの置換
- (2) Co サイトの置換
- (3) 酸素量の制御
- (4) 関連する Co 酸化物周辺物質の探索と合成

4. 研究成果と自己評価

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$ では、強い電子相関交換効果によって、重い電子系と類似の有効質量の増大が実現し熱起電力が増大したと結論した。これは比熱・帯磁率の測定結果を Ce 化合物と定量的に比較することによって明らかなにし、内容は文献1)で発表した。また、この物質のもう一つの特徴は熱伝導率の低さにあるが、これは電子相関だけでは理解できない。これはこの系の層状構造が重要な役割を演じている。これについては文献2)に発表した。

残念ながら、既存の熱発電変換材料の特性を上回る酸化物を見出すことは出来なかったが、同じ3角格子ユニットを持つ層状コバルト酸化物 Bi-Sr-CoO が高い熱伝導特性を示すことを見出した。この結果は文献3)に報告している。

実験装置の構築については、熱伝導率の測定装置及び磁気輸送測定装置の構築に成功したが、4.2K以下の測定装置の設計には至らなかった。その理由は、研究計画当初の予想を超えて、この系の高温度物性の測定が必要であったことがあげられる。

作製予定の試料はほぼ一通り作成した。Na サイトの Ca 置換に関しては文献4)に、Co サイトの置換については文献5)及び6)に発表した。酸素量の制御、Co 周辺酸化物については、来年度にも研究をまとめる予定である。

## 5. 領域総括の見解:

物質科学では、真理探究型の基礎科学の確実な知識・経験と、技術的応用展開への関心との調和が必要とされる。本研究者は、酸化物高温超伝導体の基礎研究の経験を踏まえ、その知見を利用した新しい応用分野の開拓を目指した。その結果、3年間の本領域での研究により、すでに注目すべき成果を挙げている。具体的には、電子材料としての金属複酸化物材料に、従来にない特徴を持った熱電変換材料としての特性があることを発見し、この特性の基礎となっている微視的機構を解明すると同時に、さらに高度の熱電変換特性を有する材料の物質設計と合成、機能評価の研究に集中的な努力を傾けた。本領域名「状態と変革」の理念を具現化した代表例となる優れた研究として、高く評価することができる。

## 6. 主な論文など

- 1) I.Terasaki: Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics  
p.569
- 2) K.Takahata, Y. Iguchi, D.Tanaka, T.Itoh, and I.Terasaki: Pys.Rev. B61 (2000)12551
- 3) T.Itoh, and I.Terasaki: Jap.J.Appl.Phys. 39 (2000) 6658
- 4) T.Kawata, Y.Iguchi, T.Itoh, K.Tanaka, and I.Terasaki: Phys. Rev. B60 (1999)10584
- 5) I.Terasaki: Proceedings of the International Conference on Mass and Charge Transport in Inorganic Materials (Techna, Feanza 2000 )1333
- 6) I.Terasaki, Y.Ishii, D.Tanaka, K.Tkahata, Y.Iguchi: Jap.J.Appl. Phys.40 (2001) L65

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名: III-V 族磁性半導体超構造の光誘起磁性

2. 研究者氏名: 宗片比呂夫

3. 研究のねらい:

私は 10 余年前に半導体と磁性体との融合が将来の電子・光情報材料の研究に重要と考え、光半導体として産業的に重要な III-V 族半導体を磁性原子により混晶化できることを世界に先駆けて示し (InMnAs, 平成元年)、その後、縁あって平成 9 年からさきがけ研究 21「状態と変革」領域に参加いたしました。

応募時の目標と終了時点で得られた成果、報告状況は以下の通りである。

4. 研究結果と自己評価

目標 1: (In,Mn)As ヘテロ構造における光誘起磁化の原理解明と制御

自己評価:

さきがけ研究開始前に作製した(InMn)As ヘテロ構造を用いて、光照射により磁化が大きく変化すること、それが光照射で構造中に生成した正孔キャリアスピンにより Mn 間に誘起された強磁性、すなわち、「キャリア誘起強磁性」に基づくものであることを明らかにした。磁性がキャリアスピんで制御可能であることを最初に示した実験と自負している。ただし、5Kでの現象をいかにして高温領域に広げていくかに苦心し、この点は未だ解決できていない。目下試料の設計と作製に立ち返って研究中。

目標 2: 半導体・磁性体融合構造の作製と光磁性

自己評価:

リスクは高いが波及効果が大きいテーマとして、光磁性現象の低キャリア濃度での発現と広い温度領域での制御とをめざして半導体・磁性体融合材料の研究を進めた結果、産業的に重要な 2 種類の素材を組み合わせて GaAs-Fe 複合グラニューラー構造において室温での光磁化を見出すことができた。構造が予想以上に複雑であったために、この現象が磁性ナノ微粒子に特有の新しい物性なのか、あるいは光キャリアが本当に関与しているかなどの本質的疑問にはまだ十分に答えられていないが、室温での発現という点が極めて魅力的である。

目標 3: 磁性混晶半導体の多様性と発展性の研究

自己評価:

Mn 以外の磁性原子を半導体中に大量に添加できれば、混晶素材の伝導と磁性をより広範に制御できると考え、実験を進めた結果、常磁性 GaFeAs や GaMnN 混晶薄膜を見出した。すなわち、

種々の磁性元素や母体材料で III-V 族磁性混晶半導体が作製可能であることを実証した。さらに、(Ga,Fe,Mn)As 磁性混晶半導体でゼロ磁場での円偏光磁化反転を世界に先駆けて見出し、磁性混晶半導体で発現するキャリア誘起磁性の多様性と発展性を示した。Mn 以外の磁性元素も面白いことをアピールできたと思う。

## 5 . 領域総括の見解

本研究者は、本領域での 3 年間の第 1 期研究者として採択される以前に、半導体工学の分野で広く知られた研究実績をすでに挙げている代表的中堅研究者の一人である。「さきがけ研究 21」としての本領域の発足にあたって、本研究者を採択した理由は、採択選考にあたって本人が提示した研究アイデアが、従来の研究の連続的発展の線上にあるものではない新規性を持つと判断したことと、高度に分野横断的性格を特徴とする本領域の研究者交流環境が、この新規な発想の展開に有効に働くことを期待したことと、高度の技術的水準にある半導体工学の技術・発想・経験が本領域の他の研究者に対して有益な刺激となることが期待されたからである。半導体・磁性体融合構造などに関する本研究者の 3 年間の成果は、よくこの期待に応えるものであったと考える。また、本領域の定期研究会における同氏の積極的な発言・交流は、本領域全体の活性化に少なからぬ貢献を与えた。

## 6 . 主な論文及び特許など

(目標 1 に関して)

H. MuneKata, S. Koshihara; Carrier-induced magnetism: how and what we pursue with III-V-based magnetic semiconductor heterostructures?; Superlattices and Microstructures 25, 251-258 (1999).

A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, H. Ohno and H. MuneKata: Magnetic and transport properties of the ferromagnetic heterostructures (In,Mn)As/(Ga,Al)Sb; Phys. Rev. B 59, 5826-5831 (1999).

Y. Takatani, H. MuneKata, S. Haneda, R. Moriya, and S. Harigae: "Preparation of (Ga,Fe)As and its photo-magnetic characteristics", 26th Intern'l Symp. Compound Semiconductor Proceedings p.53 (2000).

(目標 2 に関して)

S. Haneda, H. MuneKata, Y. Takatani and S. Koshihara; "Fe-based magnetic-semiconductor hybrid structures for photocarrier-induced magnetism", J. Appl. Phys. 87, 6445-6447 (2000)

S. Haneda, S. Koshihara and H. MuneKata; "Formation of FeAs and Fe crystallites in GaAs-Fe composite structures and their roles in light-enhanced magnetization", Physica E (2001), in press.

(目標 3 に関して)

S.Haneda, M. Yamaura, Y. Takatani, K. Hara, S. Harigae and H. MuneKata;  
"Preparation and Characterization of Fe-based III-V Diluted Magnetic  
Semiconductor (Ga,Fe)As", Jpn. J. Appl. Phys. 39, L9-L12 (2000).

#### 参考論文

H. MuneKata, T. Abe, S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y.  
Iye, C. Urano and H. Takagi ; " Light-induced ferromagnetism in III-V-based  
diluted magnetic semiconductor heterostructures" , J. Appl. Phys. 81,4862-4864 (1997)

S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H.  
Takagi, and H. MuneKata; " Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated  
Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of  
(In,Mn)As/GaSb" , Phys. Rev. Lett. 78, 4617-4620 (1997).

#### 特許

国内特許出願: No.K009P01「キュリー点書き込みによらない書き込み方式に基づく新しい磁気  
光ディスク媒体」平成9年12月1日 出願番号: H10-1946

PCT 国際特許出願: No. K00901PCT「光磁気記録媒体及び光磁気記録装置」平成11年2月  
9日 出願番号: PCT/JP99/OO547

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名: 有機金属系電荷移動錯体における電子相・物質相転換

2. 研究者名: 持田 智行

3. 研究のねらい:

有機固体の電子基底状態の劇的な変化を伴う現象として、交互積層型の有機電荷移動錯体における中性-イオン性相転移が挙げられる。ここでその構成要素として、電子構造的・反応化学的に多彩な特色を有する有機金属化合物を導入すれば、従来の有機2成分錯体では不可能な高次元機能の構築が可能となろう。ここでは、電子供与体として、1. 多次元相互作用、2. 高スピン多重度、3. 電気化学的反応性、4. 光化学反応性、を有する特徴ある有機金属化合物、対する電子受容体として、還元電位の微調整が可能な多置換 TCNQ 系を用い、中性-イオン性境界に位置する特異な有機金属電荷移動錯体を創製する試みを行う。これらの錯体においては、外場による中性-イオン性相転移と連動した磁性(基底多重度)転換、あるいは光化学反応による物質変換と連動した電子相転移・多次元情報変換など、劇的な物性・物質相転換の発現が期待される。

4. 研究結果及び自己評価

本研究の構想は、「電導性や磁性、中性イオン性転移など、種々の物性発現の舞台として脚光を浴びてきた有機電荷移動錯体の構成要素として、電子構造的・反応化学的に多彩な特色を有する有機金属化合物を導入すれば、従来の有機2成分錯体では不可能な高次元機能の構築が可能となろう」というものである。具体的には、有機金属化合物として、分子内に電子移動過程(それを我々は“内部機能”とみなし、実証した)を含む、以下の4課題に取り組み、公表に値する実験結果を得た。

- A. ビフェロセン系錯体の物性解析・誘電特性の評価
- B. ビフェロセン系電荷移動錯体の合成・構造・機能
- C. 3核・4核・配位高分子型金属錯体の合成・構造・機能
- D. 有機ラジカル配位子を有する単核錯体の合成と機能性

結果に乏しい時期が続き、途中で大変弱気になった時期もあるのであるが、少なくとも、現時点で目標の設定に大きな過誤はなかったと信じている。なお、当初にあげた目標は、むしろ本学において単独で、数年のうちに行うにはスケールが大きすぎ、未着手部分があまりに多い結果となったが、これは反省点ではない。

題目である「有機金属系電荷移動錯体における電子相転換・物質相転換」のうち、前半の「電子相転換」に関しては、“電子移動による電子機能を開拓した”という新規性と“ビフェロセンの錯体合成に成功し、その物質化学を確立した”という学問的意義をもって、およそ半分は達成するこ

ことができたと考える。しかしながら、“外場による物性転換”(たとえば、中性イオン性転移の発現とそれに相関した電子物性変換)に関しては、十分に意図的・計画的にアプローチを行ったものの、残念ながら、本物質系で実現することはできなかった。

後半の「物質相転換」に関しては、まずは前半の研究を集中的に行ったために、現時点で残念ながら未着手である。実際には、その端緒となりうる研究の構想・実験準備は着実に進行中であり(化学科、山本教授との学内協力研究)これまでの研究成果を基盤とし、今後、研究の展開をはかる考えでいる。

また、Dの単核錯体に関しては、Cの研究を契機として明らかになった問題点をもとに、単核錯体に立ち戻って研究したことがよいことに気づき、本研究開始後に方向転換して開始したテーマである。この半年でいくらかの基本的で重要な成果が得られているので、今後展開の可能性は明るいと感じている。

このうち中心テーマとなったのはA, Bのピフェロセン錯体であり、現在も論文をまとめつつある。Cに関しては、断片的な結果は得られているものの、一部準備中ではあるが、現時点で論文として公表するには至っていない。Dは目下進展中である。

項目Aでは、まず従来知られているラジカル塩を対象に、その電子機能(誘電機能)の発現を検討した。本系では、電子移動に基づく新しい機構による誘電応答の発現を実証することができたが、一方で、予想外の実験結果に直面したために、結果をまとめるまでに、実に長い時間を要した。しかしながら、これらの発想は、新しい誘電機能の開発に関連するものであり、産業的にも重要となる可能性を持つものともいえ、極めて新規性が高いものであると自負する。

一方、項目Bである、有機アクセプターとの新しい電荷移動錯体の合成に関しては、「中性イオン性相転移に連動した物性転換」を大目標に掲げていたものであったが、相転移発現はおろか、そもそも、2年以上にわたって構造解析可能な錯体を数例しか得ることができなかった。しかしながら、最終年度にして、ようやく物性評価に耐えうる種々のピフェロセン系電荷移動錯体を得ることができ、系統的な検討が可能であることが判明した。

実際には、ピフェロセンは教科書的な基本化合物であり、ある意味で歴史的な物質であるので、有機アクセプターとの錯体合成がどこかでなされるのは、おそらくは時間の問題であると考えられた。従って、さきがけ研究において系統的にその合成、構造、機能評価を行う機会に恵まれたことは幸運であった。また、項目C,Dにおいて、そのほかの新規錯体の合成や物性評価にもいくつか成功している。

現在は、これまでに得られた成果を堅実にまとめつつあると同時に、さきがけを契機として、さらに深化することができた内容を着実に推進中である。

本研究は、本研究室を主宰する森山教授のもとにおいて、その多くが完全に単独研究として進められた。しかしながら、さきがけの支援のもとに、対外的な共同研究、協力研究などをより活発に行い、研究を効率的、急進的に行うことが可能であったはずである。それらが行えなかった点は心残りであり、最大の反省点である。

## 5. 領域総括の見解:

新規な電荷移動錯体を合成して、そこに従来にはない新しいタイプの電子構造転移の発現を見出だそうとする発想から、野心的かつ大規模な研究計画で、3年間の研究を発足させた。私立大学での厳しい教育業務の中で、このような意欲的研究を短距離疾走型スタイルで実施することにはすくなく無理があることは、採択の時点でもアドバイザー - の指摘したとおりであるが、そのような厳しい環境の中での時間的・心理的圧迫に耐えてこそ、孤高であると同時に協調性を備えた研究者が育ち、真に独創的研究の基盤が培われる。現時点での本人の研究成果は、本人自身の自己評価の通り、“単独で、数年のうちに行うにはスケールが大きすぎて、未着手部分があまりに多い結果となった”。しかし、これに続いて本人が記している“これは反省点ではない”という言葉も率直に受け止めたい。「状態と変革」が典型的、劇的に現れる新規物質の探索は、単距離疾走型研究だけでなく、長距離ランナー的研究により適し、あるいはそのような持続的熱意とスタイルとを必要とする場合が少なくない。本研究はそのような例であり、この3年間の研究で芽生えた端緒が今後の研究で発展することを期待したい。

## 6. 主な論文など

1. T. Mochida, M. Ueda and H. Moriyama, "Synthesis of Novel Iron-Sulfur Complexes with Functional Ligands for Cluster Assembly" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 342, 91 (2000).
2. T. Mochida, "Biferrocenium-based Charge Transfer Salts: An Approach to Molecular Ferroelectric Magnets" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 343, 205 (2000).
3. S. Suzuki, T. Mochida, and H. Moriyama, "Structure and Magnetic Properties of Biferrocenyl Nitronyl Nitroxide Radicals" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 343, 211 (2000).
4. T. Mochida, S. Suzuki, and H. Moriyama, "Structure and magnetic properties of a charge transfer salt of a ferrocene-based diradical, (1,3-diferrocenylbenzene) (F<sub>4</sub>-TCNQ)<sub>2</sub>(chlorobenzene)<sub>2</sub>", in press.
5. R. Horikoshi, T. Mochida, and H. Moriyama, "Coordination Polymers from M(hfac)<sub>2</sub> [M = Cu<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>] and 4,4'-Dipyridyldisulfide", *Inorg. Chem.*, in press.
6. T. Mochida, S. Suzuki, and H. Moriyama, "Dielectric Response Derived from Valence Tautomerization in Mixed-valent 1,1''-Dialkylbiferrocenium Triiodides", submitted.

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名: 二重交換強磁性体における光励起気磁性制御

2. 研究者名: 守友 浩

3. 研究のねらい

固体中の電子は電荷とスピンの属性を兼ね備えているが、従来から行われてきた物質との相互作用の研究は、電子の電荷としての側面のみに着目してきた。しかしながら、電子自体はスピンを持ちスピン系と強く相互作用することに注目するならば、励起により磁性を制御することが可能であると考えられる。

そこで、本研究では二重交換系マンガン酸化物を対象にして、光励起された伝導担体を媒介にした光によるスピン系の制御の可能性を探求する。これらの化合物は、化学的な元素置換により系に伝導担体を導入すると常磁性絶縁体から強磁性金属へ転移する。これは、伝導担体が局在スピン系と相互作用しながら動きまわることにより、強磁性的相互作用(二重交換相互作用)が誘起されるためである。そこで、強いパルス光照射により系に伝導担体を注入し、強磁性の発現、等の磁性の制御を目指す。

4. 研究結果及び自己評価

(1) マンガン酸化物の磁気相図: マンガン酸化物の光励起磁性制御を実現するためには、詳細な電子・磁気相図を作成する必要がある。そこで、磁化測定・電気抵抗測定・X線構造解析・中性子構造解析を通じて、電子・磁気相図を作成した。さらに、構造パラメータと磁気構造の関係を明らかにした。

(2) ハーフメタル化合物の電子構造: マンガン酸化物の光励起磁性制御を実現するためには、特異な電子構造を明らかにする必要がある。そこで、可視光領域の反射光学系を立ち上げ、マンガン酸化物を代表とするハーフメタル化合物の電子構造を明らかにした。

(3) マンガン酸化物の光誘起効果: 光励起により、マンガン酸化物膜の透過率や抵抗率を制御できることが分かった。「マンガン酸化物の光の透過率・電氣的伝導率の制御方法」の特許を申請した。

(4) 混合原子価金錯体の光誘起効果: 光励起により、混合原子価金錯体の一次相転移を誘起できることが分かった。さらに、相転移のダイナミクスを解明した。

(5) マンガン酸化物の相分離状態: マンガン酸化物の電子・磁気相図の作成の過程で、この物質系が相分離現象を示すことが分かってきた。この現象の研究は、マンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果の機構解明に繋がる。

(6) 二重ペロブスカイト型モリブデン化合物: ハーフメタル強磁性体である二重ペロブスカイト型モリブデン固溶体結晶を育成し、その物性を詳細に調べた。室温で磁気抵抗効果を見出した。「無

「無粒界型磁気抵抗効果素材及びその製造方法」の特許を申請した。

## 自己評価

この3年間の研究により、研究計画に打ち出したほぼ全ての項目の研究を行うことができ、十分な研究成果が得られた。特に、マンガン酸化物膜の抵抗率の光制御では、変化率が70%と大きいため、光センサー等に使用できる可能性がある。今後、この方向の開発研究を推進する価値は、充分ある。この開発研究のカギとしては、

- 1) 膜の構造・磁気構造を制御: 酸化物超格子膜や層状マンガン酸化物膜を作成することにより、スピン系の次元性を下げる。これにより、スピン系の緩和時間が増大し、光応答の感度が実効的に大きくなると期待される。
- 2) 円偏光を用いたスピンの選択励起: スピンを選択励起することにより、常磁性相から強磁性相への相転移を誘起する。この現象を利用すれば、より高温での光スイッチが可能となる。この二つがあげられると思う。いずれの研究課題も、十分な成果が期待できる。

## 5. 領域総括の見解:

日本での代表的な物性科学研究である酸化物高温超伝導体の研究グループ(東大工・十倉好紀教授ら)の中で育ってきた少壮研究者で、Mn酸化物に焦点を定めて、その特徴的な物性の発現機構を解明し、その知見に基づいて、さらに高度な機能性(光による磁性制御など)を有する物質合成や薄膜作製を精力的に行ってきた。本研究領域の第1期研究者で、類似の観点から研究してきた鹿野田一司氏の研究スタイルとは異なり、基礎物理研究の枠を意図的に飛び越えて、応用分野に新しいインパクトを与えようという意欲が顕著である。この点が本研究の特徴であり、その熱意に応じた成果はそれなりに評価できるが、同時に、研究結果の厳しい吟味・検討の努力も将来の発展にとっては必要であろう。

## 6. 主な論文及び特許

### (1)に関するもの

1. T. Akimoto, Y. Maruyama, Y. Moritomo, A. Nakamura, K. Hirota, K. Ohoyama and M. Ohashi  
Antiferromagnetic metallic state in doped manganites  
Phys. Rev. B57 R5594 - R5597 (1998)
2. T. Akimoto, Y. Moritomo, A. Nakamura and N. Furukawa,  
Observation of anomalous single-magnon scattering in half-metallic ferromagnets  
Phys. Rev. Lett.85, 3914 - 3917 (2000)
3. Y. Moritomo and M. Itoh,  
Chemical pressure control of the spin-valve functionality in La<sub>1.4</sub>Sr<sub>1.6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
Phys. Rev. B59, 8789 - 8794 (1999).
4. Y. Moritomo, K. Ohoyama and M. Ohashi,

Competition of interbilayer magnetic coupling in R<sub>1.4</sub>Sr<sub>1.6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Phys. Rev. B59, 157 - 160 (1999)

5. 守友 浩 中村新男

層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物における格子効果 - 化学圧力による e<sub>g</sub> 軌道の制御 -  
固体物理、33, 106 - 112 (1998)

他28報

(2)に関するもの

1. R. Yamamoto, Y. Moritomo and A. Nakamura,

Electronic structure of half-metallic CrO<sub>2</sub> as investigated by optical spectroscopy

Phys. Rev. B61, R5062 - R5065 (2000)

2. Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata,

Electronic structure of double-perovskite transition metal oxides

Phys. Rev. B62, R7827 - R7830 (2000)

3. A. Machida, Y. Moritomo and A. Nakamura

Spectroscopic evidence for formation of small polarons in doped manganites

Phys. Rev. B58, R4281 - R4284 (1998)

4. R. Yamamoto, A. Machida, Y. Moritomo and A. Nakamura,

Reconstruction of the electronic structure in half-metallic CoS<sub>2</sub>

Phys. Rev. B59, R7793 - R7796 (1999) .

5. 守友 浩

ハーフメタルとしての酸化物金属磁性体

日本応用磁気学会誌、23, 2103 - 2110 (1999)

他12報

(3)に関するもの

1. X. J. Liu, A. Machida, Y. Moritomo, M. Ichida and A. Nakamura,

Room-temperature photo switching in La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> film

Jpn. J. Appl. Phys., 39, L670 - L672 (2000)

2. X. J. Liu, Y. Moritomo, A. Nakamura and H. Asano

Photoinduced resistivity change due to spin-disorder in a manganite film

Jpn. J. Appl. Phys., 39, L1223 - L1225 (2000)

他1報

(4)に関するもの

1. X. J. Liu, Y. Moritomo, M. Ichida, A. Nakamura and N. Kojima,

Photoinduced phase transition in a mixed-valence gold complex

Phys. Rev. B61, 20-23 (2000)

2. X. J. Liu, Y. Moritomo, A. Nakamura, S. Matsuba and N. Kojima,

Critical nucleation in the phototransferd metastable phase of Cs<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>

J. Phys. Soc. Jpn., 69, 1267 - 1270 (2000)

他5報

#### (5)に関するもの

1. A. Machida, Y. Moritomo, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, K. Ohoyama, S. Mori, N.

Yamamoto and A. Nakamura

Phase separation and insulator-metal behavior of doped manganites

Phys. Rev. B62, 3882 - 3887 (2000)

2. Y. Moritomo, A. Machida, S. Mori, N. Yamamoto and A. Nakamura,

Electronic phase diagram and phase separation in Cr-doped manganites

Phys. Rev. B60, 9220 - 9223 (1999).

他2報

#### (6)に関するもの

1. Y. Moritomo, H. Kusuya, T. Akimoto, A. Machida,

Room-temperature magnetoresistance in Fe-site-substituted Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>

Jpn. J. Appl. Phys., 39, L360 - L362 (2000)

他2報

#### 特許

さきがけ研究の研究成果から派生した特許は以下の二点である。

「マンガン酸化物の光の透過率・電気的伝導率の制御方法」

事業団整理番号: K009P07

出願番号:特願 2000-357890

発明者: 守友 浩(100%) 出願人: 事業団(100%)

「無粒界型磁気抵抗効果素材及びその製造方法」

事業団整理番号:K009P05

出願番号:特願 2000-151172

発明者: 守友 浩(100%) 出願人: 事業団(100%)

1．研究課題名：多様な電子相と相転移を有する低次元無機・有機ハイブリッド化合物

2．研究者名：山下 正廣

3．研究のねらい：

有機・無機ハイブリッド化合物は、無機の特徴(電子の多様性、スピン状態の多様性、立体化学の多様性等)と有機の特徴(構造の多様性、設計の容易な分子等)をうまく組み合わせることにより、従来の無機物あるいは有機物を超える物性が期待される。本研究対象とする化合物は(1)擬一次元鎖ハロゲン架橋白金系混合原子価錯体と、(2)S=1,2 ハルデンギャップ系化合物である。(1)は電子格子相互作用、電子相関、電子移動の競合するパイエルス・ハバード系物質であり、CDW、SDW、金属相などを取り得る。また、ソリトンやポーラロンの生成も制御できる。この化合物において、化学成分の組み合わせ、ドーピング、光誘起、磁場誘起により、パイエルス・ハバード系の本質を解明する。また、(2)の相転移に関する研究は皆無であり、圧力誘起、磁場誘起相転移の研究によりハルデンギャップ系の電子状態の本質の解明を行う。

4．研究結果及び自己評価：

擬一次元鎖ハロゲン架橋金属錯体は大きな電荷移動吸収帯、高次の共鳴ラマン散乱、大きなストークスシフトをもつ発光、ソリトンやポーラロンに基づくミッドギャップの吸収、大きな三次非線形光学効果などを示すことから興味が持たれている物質群である。金属イオンがPdの場合は電子格子相互作用が強いために架橋ハロゲンが金属間の中央からずれたM(II)-M(IV)混合原子価状態(CDW)をとるが、Niの場合は架橋ハロゲンは電子相関が強いために架橋ハロゲンは金属間の中央にあるモット・ハバード状態(SDW)をとる。このようにPdとNiは基底状態が全く異なっている。もし、単結晶中でNiとPdの混晶した $Ni_{1-x}Pd_x(chxn)_2Br_3$ が得られるならば電子格子相互作用と電子相関が競合することによりどんな電子状態をとるのであろうか？その点を解明するために、それらの混晶 $Ni_{1-x}Pd_x(chxn)_2Br_3$ を電気化学的酸化法により単結晶として得ることを試み、作製に成功した。X線結晶解析の結果、NiとPdは連続的に混ざっていることがわかった。単結晶反射スペクトル、赤外スペクトル、ラマンスペクトル、XPS、ESR測定などの結果からNiの比率が増えるにつれてPdのCDW状態が次第にSDW状態へと変化することを見出した。つまり単独では安定に存在しないPdのSDW状態が初めて達成されたのである。これは、Niの電子相関が非常に強い(~6 eV)のためである。

今後はホールドーピングを試みるためにNi(III)-Co(III)混晶系を試みる予定である。このことにより電荷移動吸収帯がより低エネルギーに移ることにより、大きな三次非線形光学効果が期待される。

5．領域総括の見解：

架橋型白金系混合原子価錯体の研究は、光物性と合成化学の境界領域での独自の研究成果

によって、世界的に日本のお家芸的分野として認知されている。その中で、本研究者は、典型的な低次元白金系錯体の合成に関して、従来より指導的な役割を演じてきた中堅研究者である。本領域での3年間の研究は、その発展的継続であり、その中からいくつかの世界的水準の成果が得られたことは、評価できる。ただし、合成化学の研究では、個人レベルの発想や研究実施が困難であり、多分に集団指導体制スタイルに馴染みやすい。本研究者の多年の実績と、この3年間の本領域での異分野交流の経験を活かして、今後、常識的発想を逸脱した飛躍的展開がもたらされることを期待したい。

## 6 . 主な論文

### 1) Gigantic Optical Nonlinearity in One-Dimensional Mott-Hubbard Insulators

H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura

Nature, 405, 929 (2000)

### 2) First Syntheses of Cocrystallites Consisting of Anti-Formed Metal

Octaethylporphyrins with Fulleren C60

T. Ishi, N. Aizawa, H. Hara, M. Yamashita, H. Matsuzaka, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, and Y. Iwasa

J. Chem. Soc., Dalton, 2000, 4407