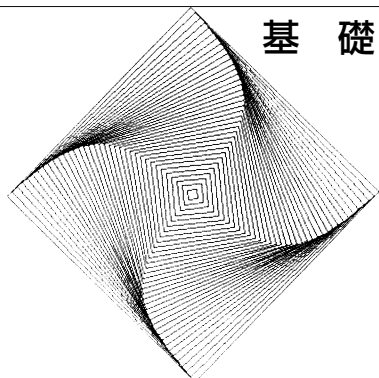


有機分子材料の構造と機能 I (低分子有機伝導体)

前里光彦・齋藤軍治

〈基礎編〉



有機低分子材料について、特に電気伝導性およびそれに基づく機能性に着目し、構造と物性との相関について述べる。単一成分材料や電荷移動錯体を紹介し、集合体の構成成分分子自身の特徴とそこから派生する構造や物性への影響について概観する。バルクとして機能性を示す例として、スイッチ・メモリー機能性に焦点を置き、研究例を紹介する。

Keywords : organic conductors, single component conductors, charge transfer salts, structures and functions, switching, memory

1. ま え が き

有機分子材料の導電性に関する研究が本格的に始まったのは、約半世紀以上も前にさかのぼる。1954年に赤松、井口、松永によりペリレン(図1(a))の臭素錯体において高導電性が発見され¹⁾、有機物も電気を流すということが認識されるようになった。それ以降、1970年代にテトラチアフルバレン・テトラシアノキノジメタン(TTF・TCNQ)(図1(b),(c))において金属伝導性が見いだされ^{2,3)}、1980年代には有機超伝導体も実現された⁴⁾。

有機導電体は、大別すると単一成分系と多成分系の二つに分けられる。単一成分系は有機電界発光(EL)素子や有機電界効果トランジスタ(FET)などの有機半導体材料として最近注目されている。多成分系の大半は二成分系の錯体であり、導電体(金属, 超伝導体)をはじめ磁性体, 誘電体などさまざまな機能性物質の開拓がなされている。

2. 単一成分伝導体

単一成分伝導体としては、中性閉殻分子, 中性ラジカル, 両イオン性ラジカルなどがある。単一成分伝導体は、一般に不純物や大気中の酸素や水などの影響を非常に受けやすく、不活性ガス雰囲気下での伝導度測定が必要である。中性閉殻分子としては、多環芳香族炭化水素などがあり、分子サイズが大きくなり、 π 電子系がより広範囲で非局在化すればするほど、HOMO(最高占有分子軌道)とLUMO(最低非占有分子軌道)の間のエネルギーギャップは狭くなる。また隣接分子間のHOMO軌道やLUMO軌道の重なりが大きいほど、半導体ギャップが小さくなる。

ラジカル分子間に電荷移動が生じると、ある分子上に2

電子が存在することになり、有効オンサイトクーロン斥力エネルギー U_{eff} が働く。孤立分子における U に加え、隣接分子のラジカル間のクーロン斥力 V も考慮すると、集合体では $U_{\text{eff}} = U - V$ となる。一般に低分子有機ラジカルで

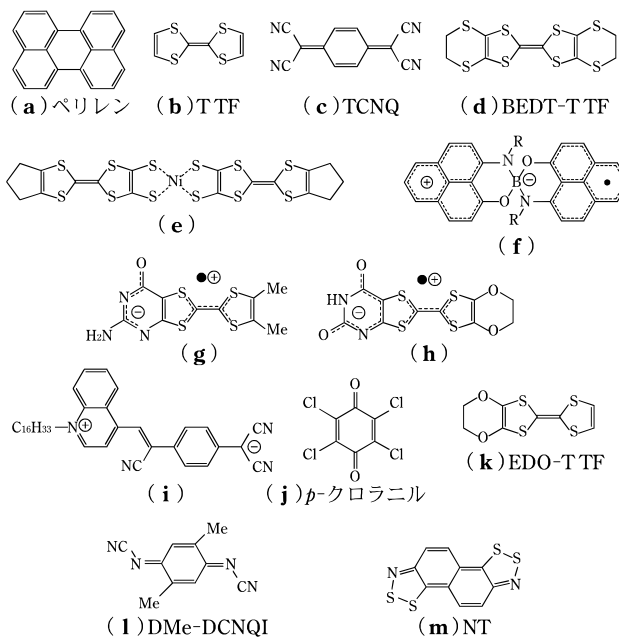


図1 有機低分子材料の例。TTF:テトラチアフルバレン, TCNQ:テトラシアノ-p-キノジメタン, BEDT-TTF:ビスエチレンジチオテトラチアフルバレン, EDO-TTF:エチレンジオキシテトラチアフルバレン, DMe-DCNQI:2,5-ジメチル-N,N'-ジシアノキノジイミン, NT:ナフト[2,1-d:6,5-d']ビス[1,2,3]ジチアゾール。

は U_{eff} が単電子占有分子軌道 (SOMO) バンドのバンド幅よりも大きい場合、絶縁体 (モット絶縁体) となる。そこで、伝導性を高めるために、(1)分子サイズを大きくする、(2)分極を利用する、(3)重元素を導入するなどして、 U の低減を図り、バンド幅を大きくするという方向性が出てきた。近年、(1)と(3)に加え、遷移金属に配位した分子を用いることにより (図 1(e)), 低温まで金属になる単一成分伝導体が報告されている⁵⁾。これは古くから知られる遷移金属フタロシアニン錯体の流れにあり、磁性、導電性、巨大磁気抵抗⁶⁾などの点について研究されている。しかしながら、純有機物の単一成分金属はまだ例がない。

(2)を指針として、両イオン性ラジカルが開発されている^{7~12)}(図 1(f)~(h))。例えば、TTF 骨格を利用した化合物 (図 1(g), (h)) では、分子内分極によって U_{eff} が減少する効果が現れており、高伝導性も示しているが、まだ金属には至っていない^{11,12)}。この系の最大の問題は溶媒への難溶性であり、結晶化が難しい。

有機物の特徴の一つとして、柔らかく圧力に対して敏感であることがあげられる。広がった電子雲をもつ重原子を含む単一成分有機固体の半導体ギャップは加圧により急激に減少し、半金属性、さらには超伝導を高圧下で示す^{13,14)}。

電子を出しやすい電子供与基 D と電子を受け入れやすい電子受容基 A を σ 結合または π 結合で結んだ分子からなる $D^{\gamma+}-\sigma-A^{\gamma-}$ 化合物や $D^{\gamma+}-\pi-A^{\gamma-}$ 化合物 (γ : 電荷移動量) は、非線形光学材料や単分子整流素子として注目されており、R. M. Metzger らは (図 1(i)) のような化合物の単分子膜で整流効果を報告している¹⁵⁾。

3. 電荷移動錯体

導電体を得るには、錯体を作ることが最も有効であり、高伝導性の有機物の大部分は、2種類以上の成分からなる電荷移動錯体である。ちなみに、低分子でも高分子でも導電体の出発点は、ハロゲンによるキャリアドーピングである^{1,16)}。電子供与体 (ドナー; D) と電子受容体 (アクセプター; A) を組み合わせることにより、例えば、 $D^{\gamma+}A^{\gamma-}$ という電荷移動錯体を得られる。電荷移動量 γ は、通常 $0 \leq \gamma \leq 1$ である。このような錯体では当然ながら、組成・結晶構造・電荷移動量 (イオン性) などが物性を決めるうえで非常に重要になる。

平板状分子を用いた場合、分子同士は分子面を平行に積み重ねることが多く、DADA のように交互に積層する交互積層型 (alternate stack; A と略記) と、それぞれ別々のカラムを作る分離積層型 (segregate stack; S) がある (図 2)。前者は半導体・絶縁体となるが、後者では γ が 0.5 などの中途半端な値をとる部分電荷移動状態の場合に、金属となり得る。錯体は、上記した積層型と成分のイオン性 γ に依存して、表 1 に示す導電性などの特徴のある物性や相転移を示す。ここで、イオン性を完全イオン性 ($\gamma=1$; I と略記)、部分電荷移動 (混合原子価) 状態 ($1 > \gamma \geq \gamma_c$; P)、中性 ($\gamma_c > \gamma > 0$; N) と分類した。P 相と I 相の境界を決める臨界電荷

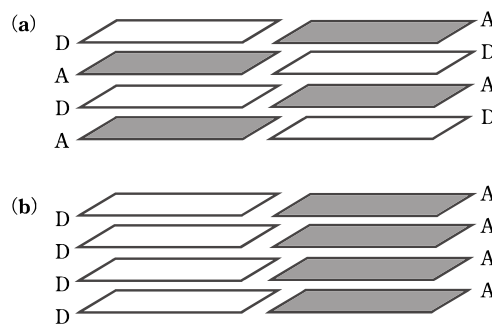


図 2 ドナー分子 (D) とアクセプター分子 (A) が交互に積み重ねる交互積層構造 (a) とそれぞれ別々のカラムを形成する分離積層構造 (b) の模式図。

移動量 γ_c は低次元性の錯体ではほぼ 0.5 で、次元性の増加によりゼロに近づく。

4. 金属伝導体の探索と設計指針

図 3 は DA 錯体の探索図であり¹⁷⁾、横軸にドナーを、縦軸にアクセプターをならべ、交点に錯体の伝導性を示している (●: 金属, ○: 圧縮ペレットで高伝導体, △半導体または絶縁体)。ここでは、ドナー分子のイオン化ポテンシャル I とアクセプター分子の電子親和力 A の代わりに、これらに対応し、簡便な電気化学的測定法である溶液のサイクリックボルタンメトリーから得られる酸化還元電位 E_1 (D) や E_1 (A) を用いている。強いドナーと強いアクセプターの組み合わせは図の左上に位置し、イオン性絶縁体 ($\gamma \sim 1$; モット絶縁体, 反強磁性体など) が得られる。右下の領域には弱いドナーと弱いアクセプターの組み合わせからなる中性錯体 ($\gamma \sim 0$) が位置する。2本の直線の間にある錯体は、高伝導性を示す部分電荷移動 ($\gamma_c < \gamma < 1$) の

表 1 電荷移動錯体の積層型とイオン性に基づく分類。

イオン性 積層型	完全イオン性 I	部分電荷移動 P	中性 N
交互積層 A	絶縁体 (反) 強磁性体 スピンパイエル ス系 強誘電体	バンド絶縁体 (④ ⑤⑥) 中性-イオン性転 移系 (⑦) 強誘電体 金属 (例外)	バンド絶縁体 非線形光学材料
分離積層 S	バンド絶縁体 モット絶縁体 (①②③) スピンパイエル ス系 スピンラダー 金属 (例外)	金属 (③④⑤⑥) 超伝導体 モット絶縁体 (ダ イマー単位) パイエルス絶縁体 電荷秩序絶縁体 (⑨⑩⑪⑫)* 反強磁性体 スピン液体	バンド絶縁体

表中の①~⑥は図 3 中の錯体, ⑦~⑫は本文中の錯体を示す。

* 電荷秩序とは、電荷が空間的に不均一に分布し、ストライプ状など規則的に配列することである。

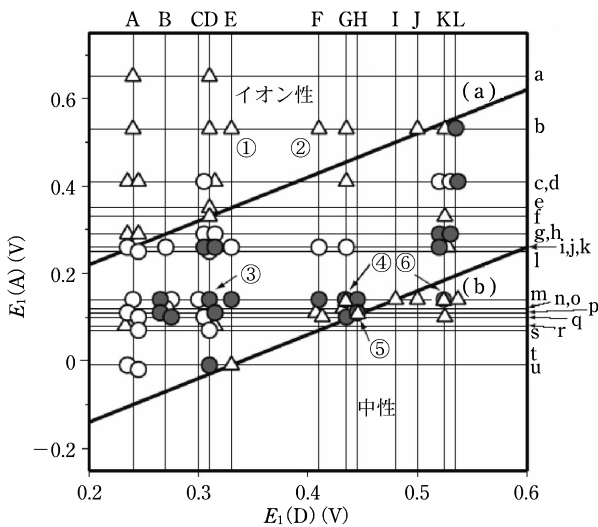


図3 TTF・TCNQ系電荷移動錯体の伝導性と、ドナーおよびアクセプターの酸化還元電位 (SCE基準) との関係¹⁷⁾。ドナーを横軸、アクセプターを縦軸に並べ、交点に錯体の伝導性を示している (●: 金属, ○: 圧縮ペレットで高伝導体, △: 半導体または絶縁体)。A: テトラチオナフタセン (TTN), B: テトラメチルテトラチアフルバレン (TMTTF), D: TTF, E: ヘキサメチレンテトラチアフルバレン (HMTTF), F: ヘキサメチレンテトラセレナフルバレン (HMTSF), G: テトラメチルテトラセレナフルバレン (TMTSF), H: テトラセレナフルバレン (TSF), J: テトラキスミチルチオテトラチアフルバレン (TTC₁-TTF), K: BEDT-TTF, L: ジベンゾテトラチアフルバレン (DBTTF)。TCNQ誘導体は, a: 2,5-(CN)₂-TCNQ, b: F₄-TCNQ, e: 2,5-I₂-TCNQ, i: F-TCNQ, m: TCNQ, p: 2,5-(Et)₂-TCNQなどが含まれる。錯体①~⑥はそれぞれ, HMTTF・F₄-TCNQ, HMTSF・F₄-TCNQ, TTF・TCNQ, TMTSF・TCNQ, TSF・Et₂-TCNQ, ET・TCNQで, ①, ②はモット絶縁体 (低温で反強磁性体), ④, ⑤, ⑥では金属と半導体の多形が存在する。直線 (a): ΔE(DA) = -0.02 V, (b): ΔE(DA) = 0.34 V。

状態であり、分離積層型の構造をとる。その領域は、DとAの酸化還元電位の差 ΔE(DA) を用いて、以下ようになる。

$$-0.02 \text{ V} \leq \Delta E(\text{DA}) \leq 0.34 \text{ V} \quad (1)$$

図3は酸化還元電位から錯体の物性、成分分子の積層様式、次元性を予測したり、錯体を開発するうえでの指針として利用できる。図3中の錯体①~⑥を表1中の相当するところに示す。

5. 中性錯体とイオン性錯体

次に、交互積層型の錯体を考える。N個の D^{γ+}A^{γ-} 対からなる交互積層構造をもつ場合の格子エネルギー ε(γ) は、ドナー分子のイオン化ポテンシャル I、アクセプター分子の電子親和力 A を使って次のように書ける¹⁸⁾。

$$\varepsilon(\gamma) = N[(I-A)\gamma - M\gamma^2] \quad (2)$$

ここで、M はマーデルングエネルギーであり、第一近似として分子間のトランスファー積分 t を無視している。まず (I-A) > M の場合、(2)式より ε(0) < ε(1) となる。すな

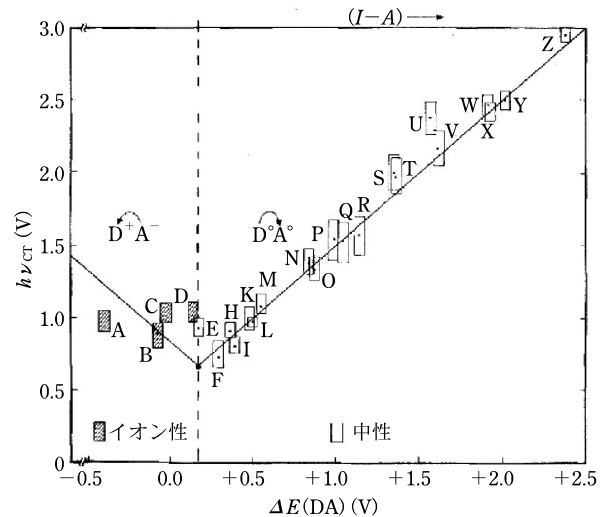


図4 交互積層型 DA 錯体の電荷移動吸収帯と ΔE(DA) の関係 (J. B. Torrance らによる¹⁹⁾)。破線は中性とイオン性の境界を示している。錯体としては A: TMPD・F₄-TCNQ, C: TMPD・TCNQ, D: TMPD・p-クロロニル, F: TTF・CA, O: ペリレン・TCNQ, Q: ペリレン・p-クロロニル, T: アントラセン・p-クロロニルなどが含まれている。TMPD: テトラメチルフェニレンジアミン。

わちドナー分子が酸化されにくくアクセプター分子も還元されにくい組み合わせの場合、基底状態は中性の錯体となる。逆に、(I-A) が小さい組み合わせの場合 (強いドナーとアクセプターの組み合わせの場合) には、クーロン力による安定化のために、イオン性の錯体が得られる。また、(I-A) = M が中性とイオン性の境界となることがわかる。

γ < 0.5 の錯体を中性錯体、γ > 0.5 をイオン性錯体として大別するが、簡単のために、中性錯体では γ = 0、イオン性では γ = 1 であるとして考える。中性錯体において、D⁰A⁰ をイオン化するのに必要なエネルギーは以下のように書ける。

$$h\nu_{CT}^N = (I-A) - \frac{e^2}{a} \quad (3)$$

ここで、a は D と A の分子間距離である。逆に、基底状態がイオン性の錯体の場合には、電荷移動吸収帯のエネルギーは、以下のようになる。

$$h\nu_{CT}^I = (2a-1)\frac{e^2}{a} - (I-A) \quad (4)$$

ここで、a はマーデルング定数である。このように電荷移動吸収帯のエネルギーは基底状態が異なると (I-A) の係数が正負逆になる。J. B. Torrance はいち早くこの点に着目し、(I-A) の代わりに ΔE(DA) = E₁(D) - E₁(A) を用い、電荷移動吸収帯を ΔE(DA) に対してプロットした (図4)¹⁹⁾。(3)式および(4)式から推察されるように、電荷移動吸収帯のエネルギーは V 字型の線上に位置し、イオン性錯体は V 字線の左側に、中性錯体は V 字線の右側にある。また、V 字の谷底付近がまさに中性とイオン性の境界領域

である。Torrance は、この境界領域近傍の中性錯体に圧力を印加することによって、中性-イオン性相転移が起きることを初めて見いだした¹⁹⁾。例えば、TTF・*p*-クロラニル(表1, ⑦)は常圧下 81 K で中性 ($\gamma \sim 0.3$) からイオン性 ($\gamma \sim 0.7$) へと相転移するが、室温で静水圧を印加すると約 8 kbar で中性からイオン性へと相転移する。これは加圧により分子間距離が縮まるためマードルグエネルギーが増加することによる。常圧下 81 K の相転移では、中性からイオン性になると同時に格子の二量化が生じ、以下のようにイオン化したドナー分子とアクセプター分子がペアーを作る。



これは、DA の交互積層鎖上に分極が生じることを意味する。分極の三次元的な秩序構造は錯体によって異なり、強誘電体にも反強誘電体にもなり得、室温強誘電体²⁰⁾も開発されている。

中性-イオン性相転移系は機能性物質としても非常に興味深く、温度や圧力のみならず、光・電場などの外部刺激に対しても大きな応答を示す。十倉らは、TTF・*p*-クロラニルの高電場印加による非線形伝導、高抵抗状態から低抵抗状態へのスイッチング現象を報告しており²¹⁾、腰原らは光誘起のイオン性-中性相転移を見いだした²²⁾。

高電場印加による負性抵抗やスイッチング・メモリー現象は、中性-イオン性相転移系およびその近傍に位置する多くの交互積層型錯体で観測されている。図5にその典型的な $I-V$ 特性の模式図を示す。高電圧を印加すると、あるしきい電圧 (V_{th}) 以上で低抵抗状態 (オン状態) へスイッチし、 V_{th} よりも低い電圧で高抵抗状態 (オフ状態) へ戻る。 V_{th} は低電圧での伝導度の活性化エネルギーと相関があり、図4のV字の谷底に近い錯体ほど V_{th} は低いことが知られている²³⁾。

6. スイッチ・メモリー機能性

1979年にR. S. Potemberらは銅・テトラシアノキノジメタン ($Cu \cdot TCNQ$) などの陰イオンラジカル塩 (IS) において、スイッチングやメモリー現象を見いだした^{24,25)}。これが有機導電体におけるこの種の現象を研究した先駆けであろう。彼らは、 $Cu \cdot TCNQ$ (表1, ⑧)の薄膜において、 4×10^8 V/cmの電場印加によってインピーダンスが2 M Ω から200 Ω へと変化することを報告している。試料の作成方法は簡単で、銀または銅の基板をTCNQなど中性のアクセプター分子の飽和溶液に浸すだけで基板上に錯体の薄膜を形成している。弱いアクセプターの錯体ではスイッチング現象のみ現れるが、強いアクセプターを用いるとスイッチングに加え、高電場印加を止めても低抵抗状態が持続するというメモリー現象も出現する。彼らはまた、光照射によるスイッチングも見いだしている^{26,27)}。このような現象は、以下のように高電場印加によって結晶の一部で中性種が発生したために、完全電荷移動の絶縁体から、部分電荷

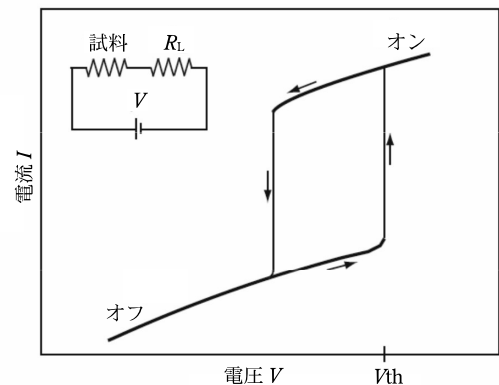
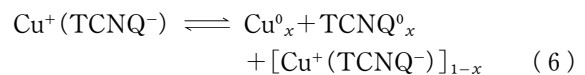


図5 高電場によるスイッチングを示す物質の典型的な $I-V$ 特性の模式図。通常は挿入図のように試料と直列に負荷抵抗 R_L を接続する。

移動の導電体に変化したと考えられている。



スイッチ・メモリー機能性は一次元系において観測される場合が多く、特にモット絶縁体・格子ひずみを伴うパイエルズ型相転移系 (電荷密度波・スピンパイエルズ転移系)・電荷秩序系や中性・イオン性相転移系において発現している。代表的な例を表2に示す。興味深いのは格子変形の寄与であり、光誘起相転移を示すエチレンジオキシテトラチアフルバレン (EDO-TTF) の錯体 (EDO-TTF)₂PF₆²⁸⁾ (表1, ⑨) (図1(k)) や 2,5-ジメチル-*N,N'*-ジシアノキノジイミンの錯体 $Cu(DMe-DCNQI)_2$ ²⁹⁾ (表1, ⑩) (図1(l)) は電荷秩序と格子ひずみを同時に生じる金属-絶縁体相転移系であり、TTF・*p*-クロラニルの中性-イオン性相転移も格子ひずみを伴っている。電子-格子相互作用が強い系のほうが、光誘起相転移においては高効率の光応答を示す(ドミノ効果とも称される)。スイッチング速度を速くするには格子変形を伴わない系のほうが有利ではあるが、効率が悪く、また励起状態が持続せず、すぐに緩和するという欠点がある。

近年、異方性の強い二次元系で電荷秩序を示すビスエチレンジオキシテトラチアフルバレン (BEDT-TTF) の錯体 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ (表1, ⑪) (図1(d)) において、電場による高抵抗から低抵抗へのスイッチング³⁰⁾ およびそれを利用したサイリスターとしての挙動³¹⁾ が報告された。ただし、動作温度が非常に低いのが難点である。他方、チアジラジカル塩 (NT)₃GaCl₄ (表1, ⑫) (図1(m)) では、室温において $E_{th} = 100$ V/cm という低いしきい電場で負性抵抗を示すことが最近報告されている³²⁾。スイッチ・メモリー機能性において求められるのは、微小な外部刺激に対し迅速、巨大な応答をすることであり、本稿で紹介したバルクの有機機能性材料では、しきい電場の低下や動作温度・効率の向上などが課題である。

表2 スイッチング・メモリー現象を示す電荷移動錯体の代表例*.

相スイッチ機構	錯体**	電場によるスイッチング			光によるスイッチング				文献
		しきい電場 E_{th}/Vcm^{-1}	動作温度 T/K	文献	しきい光密度 $/cm^{-3}$	感度 molecule /photon	応答時間	動作温度 T/K	
モットまたはスピンパイエルズ絶縁体 ↓ 部分電荷状態 または 金属***	Cu•TCNQ	4×10^3	室温	24)	1500 Wcm^{-2}			室温	27)
	Cu•TNAP	8×10^3	室温	25)	—	—	—	—	
	K•TCNQ	$> 10^3$	< 230	36)		~20 dimers	****	< 394	37)
	Rb•TCNQ	—	—			< 10	1.5 ps		38)
	Ag(DMe-DCNQI) ₂	—	—			3~5 days	室温	39)	
モット+パイエルズ絶縁体 ↓ 金属	Cu(<i>d</i> ₆ -DMe-DCNQI) ₂	—	—		~10 ⁸ Wcm^{-2}	100 electrons	20 ps	< 78	40)
電荷秩序 絶縁体 ↓ 金属	(EDO-TTF) ₂ PF ₆	—	—		2×10^{18}	500~1500	1.5~2 ps	270	28)
	α -(ET) ₂ I ₃	—	—				120 ns	4	41)
	θ -(ET) ₂ CsZn(SCN) ₄ (NT) ₃ GaCl ₄	$3 \sim 4.5 \times 10^2$ 1×10^2	< 20 室温	30)					42)
イオン性 ↓ 中性	TTF• <i>p</i> -クロロニル	3.1×10^3	190	23)	1.7×10^{18}	410 DA ペア-	100~700 ps	77	22)
	TTeC ₁ -TTF•TCNQ	1.2×10^3	< 240	23) 43)			****	< 300	36)

* —は報告例なしを意味する。 ** TNAP: 2, 6-テトラシアノナフタキノジメタン, ET: BEDT-TTF. *** Ag(DMe-DCNQI)₂ 以外では部分電荷状態や金属状態は常圧下では観測されていない。 **** TTeC₁-TTF•TCNQ や K•TCNQ の応答速度は, TTF•*p*-クロロニルの数倍から数百倍速い。

7. まとめと展望

有機半導体の誕生からこれまでの半世紀, さまざまな化学的工夫 {例えば, 単一成分伝導体での(1)~(3)} をこらして金属性の向上や, それに並行した超伝導体の開発が行われてきた。分子間相互作用や電子的次元性の制御法が格段と進歩し, バンド幅の狭さが顕著に現れる現象やそれを体現する物質 (モット絶縁体および隣接超伝導, 電荷分離絶縁体), 分子の形状変化や格子の柔らかさが電子状態と強くカップルすることによる相転移現象, 分子内結合や分子間結合が形成・解裂しやすい系に関する研究が一段と進んだ。これらでは, 微少外場摂動による迅速巨大応答, 準安定相・非平衡系・柔軟階層構造の構築による機能制御が可能である。光誘起相転移系などでは, 励起状態をいかに制御・利用できるかが課題である。次元性を制御するには, 物理的に異方性を制御する一軸性ひずみ法も有効である³³⁾。また, 幾何学的なフラストレーション効果による磁気秩序や電荷秩序の融解, あるいはいくつかの秩序パターンの競合にも興味もたれている。近年では多重機能性をもつ物質の創製も行われており, 例えば局在磁性と遍歴電子が共存する分子性材料などの開発も進んでいる。

本稿では, 特に導電性低分子材料について紹介したが, 超伝導や強磁性など, 固体としての興味深い物性や薄膜や液体状態での機能性など, 紹介できなかったことも多い。

それらについては他の文献^{34,35)}などを参照していただきたい。有機半導体はすでに有機光伝導体・電子写真, 電池, コンデンサー, 電界発光素子などで実用化されており, 今後太陽電池や電界効果トランジスタ, ひいては単分子デバイスなどへの展開も期待される。それには分子性材料の以下のような特徴を把握し, うまく利用することが必要である。 a) 弱い分子間相互作用, b) 分子・格子の柔らかさ, c) 分子内振動や分極性などの内部自由度, d) 構造・電子構造が異方的で多形が可能, e) 部分イオン性が可能な軟らかい酸・塩基である, f) 水素結合や無機金属との配位結合などを利用したクリスタルエンジニアリングが可能 (自由度の高い設計性), g) 低融点・可溶性 (低コストでの加工性), h) 軽量性。

文 献

- 1) H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga: Nature **173**, 168 (1954).
- 2) J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr. and J. H. Perlstein: J. Am. Chem. Soc. **95**, 948 (1973).
- 3) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger: Solid State Commun. **12**, 1125 (1973).
- 4) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard: J. Phys. Lett. **41**, L95 (1980).
- 5) H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki and A. Kobayashi: Science **291**, 285 (2001).

- 6) N. Hanasaki, H. Tajima, M. Matsuda, T. Naito and T. Inabe : Phys. Rev. **B 62**, 5839 (2000).
- 7) X. Chi, M. E. Itkis, B. O. Patrick, T. M. Barclay, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes and R. C. Haddon : J. Am. Chem. Soc. **121**, 10395 (1999).
- 8) M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes and R. C. Haddon : Science **296**, 1443 (2002).
- 9) O. Neilands, V. Tilika, I. Sudmale, I. Grigorjeva, A. Edzina, E. Fonavs and I. Muzikante : Adv. Mater. Opt. Electron. **7**, 39 (1997).
- 10) O. Neilands : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **355**, 331 (2001).
- 11) K. Balodis, S. Khasanov, C. Chong, M. Maesato, H. Yamochi, G. Saito and O. Neilands : Synth. Metals **133-134**, 343 (2003).
- 12) G. Saito, K. Balodis, Y. Yoshida, M. Maesato, H. Yamochi, S. Khasanov and T. Murata, in "Multifunctional Conducting Molecular Materials", eds. G. Saito, F. Wudl, R.C. Haddon, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz and M. Maesato : RSC Publishing, Cambridge, UK. (2007), p. 3.
- 13) T. Yokota, N. Takeshita, K. Shimizu, K. Amaya, A. Onodera, I. Shirovani and S. Endo : Czech. J. Phys., Suppl. S2, **46**, 817 (1996).
- 14) K. Amaya, K. Shimizu, N. Takeshita, M. I. Eremets, T. C. Kobayashi and S. Endo : J. Phys. : Condens. Matter **10**, 11179 (1998).
- 15) R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshminantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer and G. J. Ashwell : J. Am. Chem. Soc. **119**, 10455 (1997).
- 16) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger : J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 578 (1977).
- 17) G. Saito and J. P. Ferraris : Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 2141 (1980).
- 18) H. M. McConnell, B. M. Hoffman and R. M. Metzger : Proc. Natl. Acad. Sci., USA **53**, 46 (1965).
- 19) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee : Phys. Rev. Lett. **46**, 253 (1981).
- 20) S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura : J. Am. Chem. Soc. **127**, 5010 (2005).
- 21) Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani and G. Saito : Phys. Rev. **B 38**, 2215 (1988).
- 22) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito and T. Koda : Phys. Rev. **B 42**, 6853 (1990).
- 23) Y. Iwasa, T. Koda, S. Koshihara, Y. Tokura, N. Iwasawa and G. Saito : Phys. Rev. **B 39**, 10441 (1989).
- 24) R. S. Potember, T. O. Poehler and D. O. Cowan : Appl. Phys. Lett. **34**, 405 (1979).
- 25) R. S. Potember, T. O. Poehler, D. O. Cowan and A. N. Bloch, in "The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids," ed by L. Alcacer, D. Reidel, Dordrecht p. 419 (1980).
- 26) R. S. Potember, T. O. Poehler and D. O. Cowan : Appl. Phys. Lett. **41**, 548 (1979).
- 27) R. C. Benson, R. C. Hoffman, R. S. Potember, E. Bourkoff and T. O. Poehler : Appl. Phys. Lett. **42**, 855 (1983); F. O. Karutz, J. U. von Schutz, H. Wachtel and H. C. Wolf : Phys. Rev. Lett. **81**, 140 (1998).
- 28) 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 and S. Koshihara : Science **307** (5706), 86 (2005).
- 29) F. O. Karutz, J. U. von Schutz, H. Wachtel and H. C. Wolf : Phys. Rev. Lett. **81**, 140 (1998).
- 30) K. Inagaki, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori : J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3364 (2004).
- 31) F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami and Y. Noda : Nature **437**, 522 (2005).
- 32) K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga and T. Inabe : Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 4516 (2006).
- 33) M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo and S. Kagoshima : Rev. Sci. Instrum. **71**, 176 (2000).
- 34) G. Saito and Y. Yoshida : Bull. Chem. Soc. Jpn. **80**, 1 (2007).
- 35) 齋藤軍治 : 有機導電体の化学—半導体, 金属, 超伝導体, 丸善, (2003).
- 36) R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura : Science **284**, 1645 (1999).
- 37) S. Koshihara, Y. Tokura, Y. Iwasa, T. Koda, G. Saito and T. Mitani : Synth. Metals **41-43**, 2351 (1991).
- 38) H. Okamoto: private communication.
- 39) T. Naito, T. Inabe, H. Niimi and K. Asakura : Adv. Mater. **16**, 1786 (2004).
- 40) F. O. Karutz, J. U. von Schutz, H. Wachtel and H. C. Wolf : Phys. Rev. Lett. **81**, 140 (1998).
- 41) N. Uchida, S. Koshihara, T. Ishikawa, A. Ota, S. Fukaya, C. M. Chollet, H. Yamochi and G. Saito : J. Phys. IV **114**, 143 (2004).
- 42) N. Tajima, J. Fujisawa, N. Naka, T. Ishihara, R. Kato, Y. Nishio and K. Kajita : J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 511 (2005).
- 43) Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, S. Koshihara, N. Iwasawa and G. Saito : Appl. Phys. Lett. **55**, 2111 (1989).
- 44) S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura and T. Luty : J. Phys. Chem. **B103**, 2592 (1999).

(2007年2月16日 受理)



まえきと みつひこ
前里 光彦

2000年東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了, 00年より京都大学大学院理学研究科化学専攻助手。低温, 高圧, 強磁場などの複合環境下における分子性導体の実験的研究を行っている。特に強相関電子系や有機超伝導体, 磁性と伝導性が共存する π -d 複合体などを対象とし, クランプ式圧力セルを用いた一軸性ひずみや静水圧, ダイヤモンドアンビルを用いた超高圧による物性制御を行っている。



さいとう ぐんじ
齋藤 軍治

1972年北海道大学理学研究科博士課程修了, 73~78年アメリカ, カナダで博士研究員, 79年分子科学研究所助手および84年東京大学物性研究所助教授を経て, 89年京都大学理学部化学科教授, 94年より現職。日本化学会賞(03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 RennesI 大学(フランス) 1998・2002・2003・2005・2006, ISSP-国際会議議長(89年), 第4回 ISCOM 国際会議議長(01年), 一貫してエレクトロニックな機能を示す π 系分子性化合物の開発を展開している。