



「銅に迫る高い伝導性を示す有機導体の謎の解明」

1. 発表者 木須 孝幸（東京大学物性研究所 特任研究員 現大阪大学准教授）
辛 埴（東京大学物性研究所 教授）
加藤 礼三（理化学研究所 主任研究員）
山本 浩史（理化学研究所 専任研究員 現分子科学研究所教授）

2. 発表のポイント

- ・光電子分光法により非常に高い伝導性を示す有機導体の電子の様子を明らかにした
- ・有機導体で通常の金属の様に運動する電子の観測に世界で初めて成功
- ・本研究成果は有機結晶を用いた新規デバイス作成のための指針となる

3. 発表概要

有機結晶（分子性結晶）は既存のデバイスに置き換わる新しいデバイスとして大きな注目を集めている。有機結晶の特徴は、分子を元素と置き換えて物質を設計することであり、現在デバイスとして用いられている化合物を構成する元素数よりはるかに多様な分子の組み合わせによって、様々な機能性物質が新しく創出されることが期待されている。例えば、希土類等を用いる物質の代替としても期待されている。その実現のためには、要求する機能を念頭に置いてそれを実現する電子構造を再現できるように分子の組み合わせを行うが、従来は経験的手法によって行われていた。

東京大学物性研究所の木須孝幸（きす たかゆき）特任研究員（現大阪大学大学院基礎工学研究科准教授）と辛埴（しん しぎ）教授らは、理化学研究所の山本浩史（やまもと ひろし）専任研究員（現分子科学研究所 教授）、加藤礼三（かとう れいぞう）主任研究員、物質・材料研究機構の宮崎剛（みやざき つよし）主幹研究員らと共同で、有機導体(BEDT-TTF)₃Br(pBIB)において物質の性質を決める電子を光電子分光法（注1）を用いて直接観測し、アルミニウムや銅などにおける電子のように運動する電子を有機物において初めて発見し、この物質が非常に高い金属性を持つ原因を突き止めた。

研究グループは、不可能と思われていた通常の金属のような自由電子を持つ有機導体の光電子分光を初めて成功させ、これによって、ある決まった方向にしか動けないと思われていた電子があらゆる方向に運動することを発見、この物質が高い伝導性を持つ理由を明らかにした。今回発見した電子の振る舞いは新しい有機デバイスを創成するうえで物質設計の指針となる。

本研究成果は2012年9月25日（世界標準時）発行の「ネイチャー コミュニケーションズ」で公開された。

4. 発表内容

様々な分子の組み合わせによる機能性有機結晶は既存デバイスを代替できる可能性を秘めている。必要とする性質を実現するための設計指針を得ることができれば、現在用いているデバイス群を将来にはカーボンベースのデバイス群に置換することが可能となり、エコフレンドリーかつ持続可能な社会構築に大きな前進をもたらすことができる。また、近年問題となっている、希土類を用いるデバイス群の置き換えに関しても十分な可能性があり、その社会的影響は極めて大きいといえる。

自由な有機結晶の設計とは、多種多様な分子の組み合わせによる電子構造の構築である。電磁気的な性質をはじめとしたほぼすべての物性は、その電子構造によって決まる。目的とする物性を持つ有機結晶の設計のためには、分子の組み合わせによりどのような電子構造が現れるかということを知る必要がある。現在は経験に基づく電子状態計算などによって電子状態を予測して新物質の合成を行っている。新規有機結晶の効率的な設計のためには、有機結晶内部において電磁気的な性質を決定づける電子の高精細な直接観測実験によって、分子の組み合わせの結果得られる電子の構造を知り、電子状態計算の結果と比較する必要がある。光電子分光法は、物質に紫外線を当てると電子が出てくる光電効果（注2）を利用し、出てきた電子のエネルギーを精密に測定する実験手法であり、電子を直接観測できる唯一の方法でもある。光電子分光による有機結晶の伝導にかかわる電子の研究は非常に困難であり、その報告例は希少である。またその結果も他の実験などから予測されていた結果とは異なっており、実際の電子構造についての十分に知られていなかった。

今回の研究で対象とした(BEDT-TTF)₃Br(pBIB)は、理化学研究所の山本浩史専任研究員、加藤礼三主任研究員によって2001年に発見・合成された新しい有機結晶である。この有機結晶は層状の2次元構造を持ち、有機物の中でも極めて高い伝導性を示す。特に物質中を電子が移動するスピードは銅やアルミニウムと同等であり、現在各所で実用化に向けて精力的に研究が進められている単電子デバイスなどにおいては、銅に代わる配線材料として期待される。しかし、この物質がなぜこのように高い伝導度を持つのかについての理解はいまだ十分ではなかった。

研究グループは、有機導体の光電子分光を行う上で障害となっていた問題（光を照射すると壊れる、清浄表面を得るのが難しい、冷却中に構造が壊れる等）を解決し、有機導体(BEDT-TTF)₃Br(pBIB)において光電子分光により伝導にかかわる電子の直接観測に世界で初めて成功した。(BEDT-TTF)₃Br(pBIB)は有機結晶の中で極めて伝導性の良い物質であり、伝導を担う電子がこの物質の中でどのように運動しているのかを知ることは極めて重要である。光電子分光実験と併せて物質・材料研究機構の宮崎剛主幹研究員による電子状態計算も行い、これらの比較を行った。その結果は大まかには電子状態計算と矛盾しないものの、フェルミ面（注3）の形が従来経験的に用いられてきた計算では楕円筒であったのに対して実験ではほぼ円筒であるという違いがみられた。そこで、この電子のエネルギーと運動量について詳細に調べたところ、計算では反映されない分子内部の振動と強く結合した電子が、フェルミ面形状を円筒とするような影響を与えることにより、アルミニウムや銅のような理想的な自由電子がこの物質においても実現していることを発見した。このことが(BEDT-TTF)₃Br(pBIB)が有機結晶の中でも際立って高い電気伝導性を示す理由である。この実験結果は、分子の自由な組み合わせによって電子構造を設計し、望む物性を持つ有機結晶を新たに創出するにあたって、計算では反映できない分子内振動が電子構造に大きな影響を与えることを示しており、分子内振動などを考慮しておくことでより正確な物質設計ができることを示唆している。このことは、様々な機能を持つ有機デバイスの開発に必要な電子構造設計に1次的な情報を与えるものであり、本研究のような物理と化学の融合による成果が、両分野に大きな進展をもたらすと期待される。

5. 発表雑誌

Nature Communications (2012) 9月25日(火)ロンドン時間オンライン版
論文タイトル “Quasiparticles and Fermi liquid behaviour in an organic metal”
DOI: 10.1038/ncomms2079
www.nature.com/naturecommunications

6. 注意事項

特になし

7. 問い合わせ先

<研究に関すること>

大阪大学大学院 基礎工学研究科 木須 孝幸 (きす たかゆき)

電話: 06-6850-6417 F A X: 06-6850-6422

携帯電話: 090-3913-8931

Email: kiss@mp.es.osaka-u.ac.jp

東京大学物性研究所 先端分光研究部門 辛 埴 (しん しぎ)
電話: 04-7136-3380 F A X: 04-7136-3383,
Email: shin@issp.u-tokyo.ac.jp
ウェブサイト: <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/spectroscopy/shin/>

< 試料に関すること >

理化学研究所 基幹研究所 加藤 礼三 (かとう れいぞう)
電話: 048-467-9408 F A X: 048-462-4661,
Email: reizo@riken.jp
ウェブサイト: <http://www.riken.go.jp/lab-www/molecule/index.html>

8. 用語解説

(注1) 光電子分光法

光電子分光法とは物質に一定のエネルギーの光を照射し、外部光電効果によって外に飛び出した電子(光電子)のエネルギーを測定して物質内部の電子状態を調べる実験手法である。アインシュタインが提唱した光量子仮説を用いた実験手法であり、光を波ではなく粒(光子)としてとらえ、光子が電子に衝突した際に瞬時にエネルギーのやり取りが行われ、その際にエネルギー保存則が成り立つため、光子のエネルギーが既知であれば電子のエネルギーを測ることでその電子が原子に束縛されていたエネルギーを知ることができる。また、電子の放出角度も併せて測る角度分解光電子分光では電子の運動量をも知ることができる。運動量・エネルギーをそれぞれ軸とするバンド図を直接的に得ることができる唯一の実験手法であり、原理的には電子に関する情報がすべて明らかとなる完全実験となりうる。光電子分光法を開発したカイ・ジグバーンはその業績により1981年にノーベル賞を受賞している。

(注2) 光電効果

光を物質に当てると電子が出てくる現象。可視光では生じないが、可視光よりエネルギーの高い紫外線を当てると初めて物質中から電子が生じる。光電効果はヘルツによって発見されアインシュタインによって説明がなされた。アインシュタインはその成果により1921年にノーベル賞を受賞している。

(注3) フェルミ面

フェルミ面とは金属の場合、電子を内側から順番に詰めていったときにできるフェルミ球(球とは限らない)の一番外側の電子(自由電子)が形作る面であり運動量として記述され、電子の運動方向は面に対して垂直方向である。理想的な自由電子の場合、3次元物質の場合は球形、2次元物質の場合は円筒形と

なる。この理想的な状況においては、3次元の場合は立体内、2次元の場合は平面内でいずれの方向に運動する電子も同じ運動量を持つことを示し、ある特定の方向に電子の運動が偏って電子が渋滞を起こして伝導度が低くなってしまいう要素がないことから、伝導性は最も高くなる。3次元物質の場合は図2に示したアルミニウムや銅が代表的な物質であり、理想的な自由電子を持っていることから伝導性が高い。本物質は層状の2次元物質であるが、きれいな円筒形をしていることからやはり理想的な自由電子を持っているといえる。電子の移動を阻害するような強い相関を持つ物質や複雑な化合物では球形もしくは円筒形からかけ離れた非常に複雑な形状をしたフェルミ面となる。このフェルミ面を直接観測することができる実験手法は角度分解光電子分光のみである。

9. 添付資料

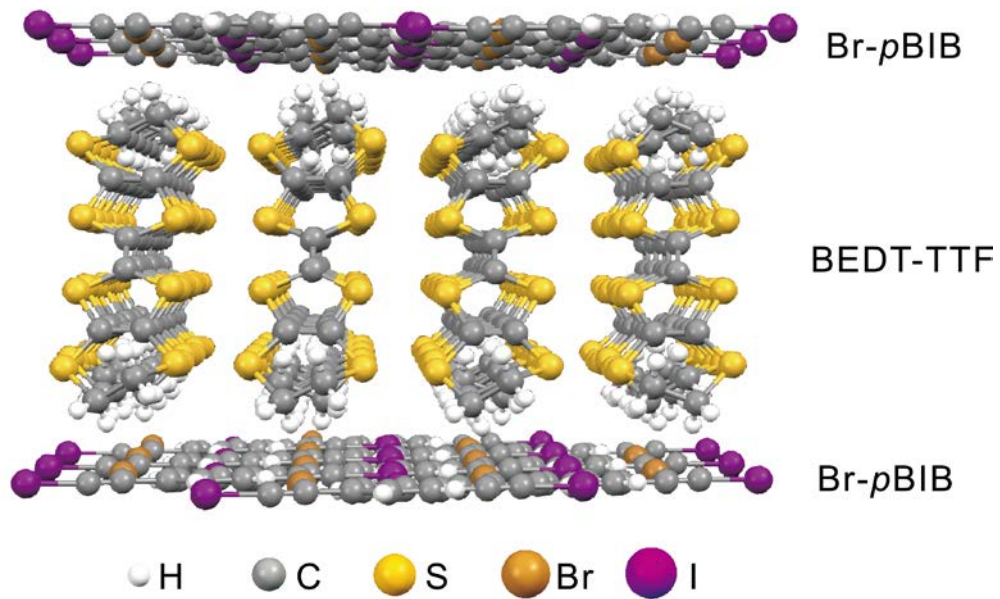


図 1 : (BEDT-TTF)₃Br(pBIB)の構造

有機物の電気伝導は分子を構成する原子核の周りを運動する電子の軌道の重なりによって決まる。(BEDT-TTF)₃(pBIB)では硫黄の電子軌道が紙面垂直方向および左右方向にある隣の分子の硫黄の電子軌道と重なり合うことによって、その間を電子が自由に動くことができる金属となっている。

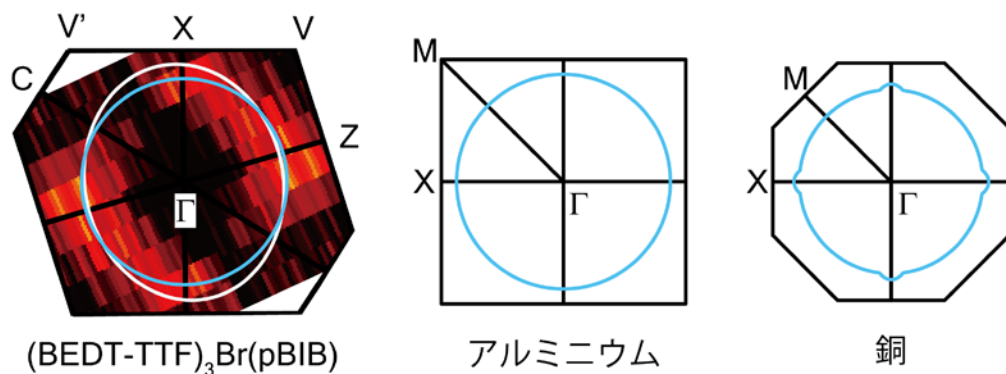


図 2 : 観測されたフェルミ面と他の金属のフェルミ面

実際に観測されたフェルミ面（水色線）と電子状態計算によるフェルミ面（白線）。実際のフェルミ面は楕円ではなく円となっている。金属の中でも伝導性の高いアルミニウムと銅のフェルミ面を合わせて示している。いずれも理想的な自由電子が存在していることを示しており、この有機導体と伝導性の高い金属との類似性が見て取れる。