

加藤分子物性研究室
Condensed Molecular Materials Laboratory



主任研究員 加藤 礼三 (理博)
KATO, Reizo (Dr. Sci.)

キーセンテンス:

1. 新しい超分子構造を開発し, その電子物性を解明する
2. 分子性固体における, 結晶構造と電子物性との相関を解明する
3. 物理的あるいは化学的手法によって, 分子性導体の電子状態を制御する

キーワード:

分子性固体・有機導体, 分子素子, 電気・磁氣的性質, 超伝導, 強相関電子系, 分子性導体

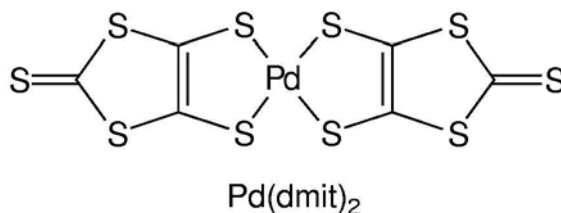
研究目的

当研究室は, 純粋な有機物から遷移金属錯体まで多岐にわたる「分子」を構成成分とする, 機能性物質, 特に超伝導体を含む電気伝導体の開発を行っている。分子性導体は, みかけの複雑さに反して, 明快で見通しの良い電子構造を持つ。その多様な物性は, 低次元性, 強い電子相関, 格子の柔らかさ等に由来している。分子性導体では, 多様な分子修飾が可能であり, 分子修飾による物性の精緻な制御が可能である。我々は, 分子集合体の物性を合成化学的手法で制御することによって新しい物質を創造し, 分子の特性を反映した新しい機能や現象を見いだすことを目指している。

1. 金属錯体系分子性導体の開発

(1) 分子性導体 $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の高圧物性 (田嶋 (陽), 福永, 加藤)

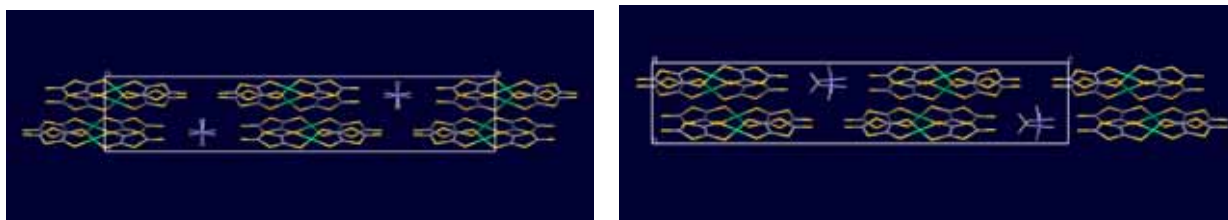
金属ジチオレン錯体は, 様々な分子性導体を形成することが知られている。その中でも, $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩は, その大部分が, 二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ が形成する準三角格子を持つ強相関2次元電子系を形成している。その電子状態は, 電子相関とフラストレーションによって支配され, 様々な自由度 (電荷, スピン, 軌道, 格子等) が関係している。実験的には, これらのパラメータは, 対カチオンや圧力によって制御できる。 Me_4N 塩は, $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の中でも最も初期の段階で報告された系であるが, ユニークな点が多い。 Me_4N 塩には, α (三斜晶系) と β 相 (単斜晶系) が知られていたが, 我々は, 今回新たに γ 相 (単斜晶系, Cc) を発見した。これら3つの相は, 共通した二量体配列を持つが, 二量体間相互作用の異方性はお互いに異なる。常圧では, すべてモット絶縁体である。 α 相の電気抵抗を再測定したところ, 以前報告された振る舞いとは異なり, 約110Kに異常を示し, 約20Kでピークを形成することが分かった。静水圧 (<15 kbar) 下では, α 相は絶縁体状態を保つ。非常に興味深いことに, γ 相に静水圧をかけると, α 相へ不可逆的に変化した。この時, 急速に加圧すると3 Kbar, $T_c=4$ Kで超伝導を示した。 α 相へ $a+b$ 方向の1軸性ひずみをかけると3 Kbar, $T_c=7$ Kで超伝導を示すことから, γ 相から α 相への変化の過程で見られる超伝導は, 急速な加圧によって生じた非静水圧的環境における α 相のドメインに由来すると考えられる。



(2) 分子性導体 $\text{Me}_3\text{ViN}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ の物性 (Darpin, 福永, 加藤)

$\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の伝導性アニオンラジカル塩は, 対カチオンによって様々な結晶構造をとりうる。そこで, 新たな対カチオンとして, vinyl 基 (Vi) を導入したオニウムカチオンの検討を始め, まず

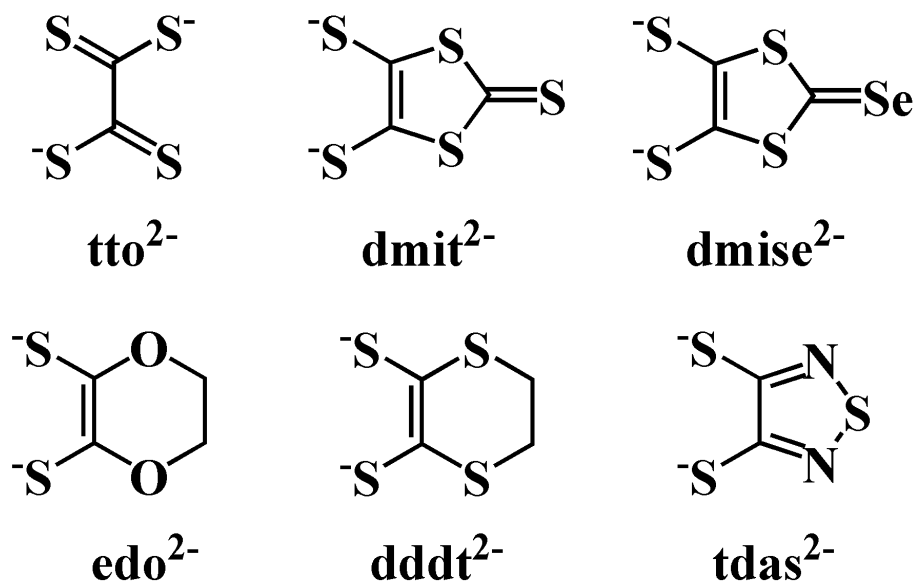
$\text{Me}_3\text{ViN}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ を得ることができた。この塩は基本的に半導体であるが、240 K 付近に抵抗異常が観測された。そこで常温および低温 ($T = 150 \text{ K}$) での X 線構造解析を行った。常温では、カチオンの vinyl 基末端の C 原子位置が乱れ、見かけ上、 Me_4N として観測される。150 K では、空間群が $Pccn$ から $Pna2_1$ に変化し、結晶中の対称心が消滅した。アニオンの分子配列に大きな変化はなかったが、カチオンは秩序化して vinyl 基が結晶中で同じ方向を向いていることが分かった。240 K での抵抗異常は、カチオン部分の order – disorder 転移に関連するものと考えられる。今後、誘電率や分子内振動等の測定を行い、電子状態について検討する予定である。



Crystal structure of $\text{Me}_3\text{ViN}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ at room temperature (left) and at 150 K (right).

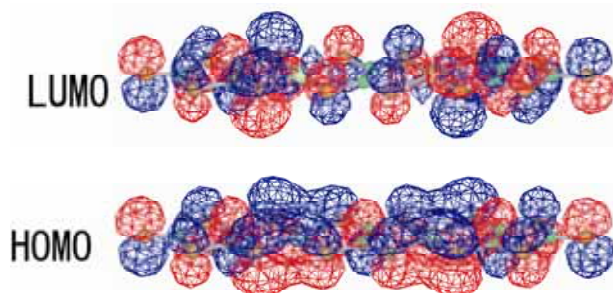
(3) 多核金属錯体の軌道自由度の大きさを生かした分子性導体の開発 (久保, 福永, 山本 (浩), 加藤)

以前我々は、架橋配位子として tto(tetrathiooxalate)を有する二核ニッケルジチオレン錯体 $[(\text{tto})\text{Ni}_2(\text{S}\cdot\text{S})_2]^{2-}$ ($\text{S}\cdot\text{S} = \text{dmit}, \text{dmise}, \text{tdas}, \text{dddt}, \text{edo}$; $\text{dmit} = 1,3\text{-dithiole-2-thion-4,5-dithiole}$; $\text{dmise} = 1,3\text{-dithiole-2-selenon-4,5-dithiole}$; $\text{tdas} = 1,2,5\text{-thiadiazole-3,4-dithilate}$; $\text{dddt} = 5,6\text{-dihydro-1,4-dithiine-2,3-ditholate}$; $\text{edo} = 5,6\text{-dihydro-1,4-dioxine-2,3-dithiolate}$; 図) の簡便な合成法を確立し、それらの結晶化にも成功した。



Structures of ligands

類似の多核錯体はいくつか合成されているが、スペクトルの解析はおろか測定すら行われていない。本年度は、これらの多核錯体のスペクトルの測定と解析から、多核金属錯体を用いた分子性導体の開発に関わる新たな分子設計指針を与えることを目標とした。まず、分子の HOMO-LUMO 近辺のエネルギーギャップを、UV-VIS-NIR スペクトルを用いて測定した。スペクトルの測定結果と結晶構造を基に、理研 RSCC system でスペクトル解析を行ったところ、これらの二核錯体が非常に小さな HOMO-LUMO ギャップを持ち、かつ分子性導体形成に適した分子軌道を有することが分かった (図)。

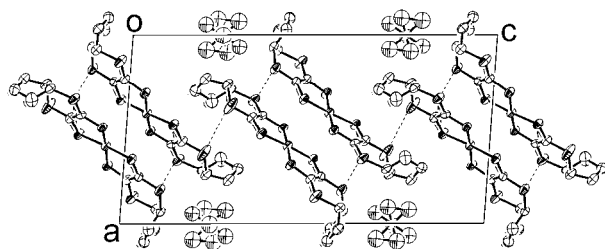


HOMO and LUMO of $[(tto)Pd_2(dmit)_2]$

さらに、これらの分子の各分子軌道間のギャップも極端に小さく、軌道の自由度が物性に関与する可能性の大きい分子であることが分かった。これらの分子を用いれば、研究例がほとんどない単一成分金属の開発や、圧力、光、磁場等の様々な外場に対する応答に優れた分子性導体、さらには金属錯体を用いたマルチフェロイクス化合物等様々な物質への発展が期待できる。現在、さらなる材料開発を続けている。

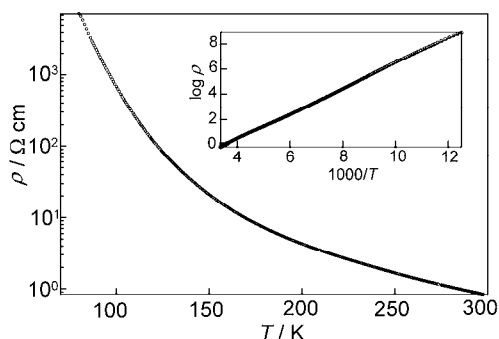
(4) シクロアルカンを導入したドナー型ジチオレン錯体による分子性導体の開発(久保, 福永, 山本(浩), 加藤)

ジチオレン金属錯体を用いた分子性導体は、dmit 等アクセプター系の分子から構成されるものが多く、ドナー性の金属錯体伝導体に関する研究は極端に少ない。以前我々は、ドナー性の金属錯体である dddt 錯体に、シクロアルカンを導入した新たな分子 $[Ni(C_n-dddt)_2]$ ($n = 3, 4, 5, 6$) を合成し、本年度は電解結晶成長により、シクロペンタンを有する錯体の 2:1 塩 (PF_6^- , ClO_4^-) を得ることに成功した。シクロペンタン部分が重なり合い、これまでの分子性導体では見られなかった分子配列が実現している (図)。



Crystal structure of $[Ni(C_3-dddt)_2]_2[ClO_4]$

両者の結晶構造はほぼ同じであった。かさ高い置換基を有する分子であるにもかかわらず、結晶中において硫黄原子間の相互作用が数多く見られる。この相互作用により、擬一次元的な伝導経路が形成されていることがバンド計算から明らかになった。フェルミ面を持つバンド構造のため、金属的挙動を示すことが期待されたが、これらの塩は半導体であった (図)。磁化率の測定からは、この物質が強い電子強相関のため絶縁化していることが示唆されている。新たなドナー型金属錯体のラジカルカチオン塩を得ることができたことにより、新たな分子性導体開発の指針を示すことができた。

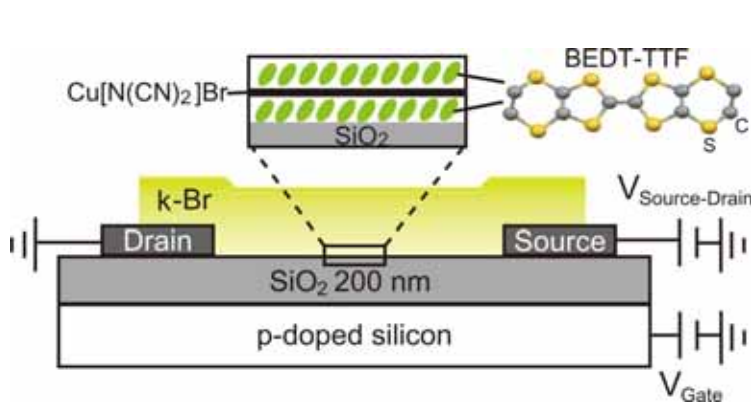


Temperature dependence of electrical resistivity for $[Ni(C_3-dddt)_2]_2[ClO_4]$

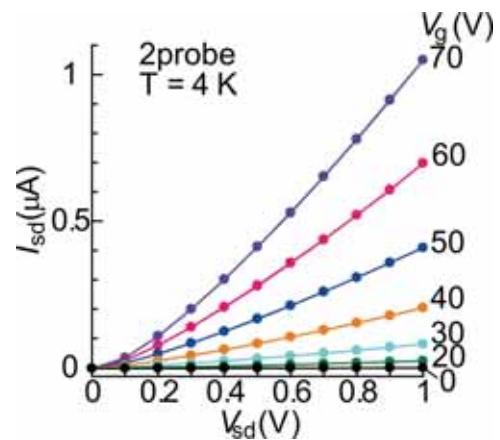
2. 分子性導体の基板上物性測定と電界効果 (山本 (浩), 川楯, 上野, 田嶋, 福永, 加藤)

電界効果を用いて分子性導体の物性制御を目指して、以下の研究を行った。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -Br) はバルクでは 10 K で超伝導になる物質であるが、この物質の薄膜単結晶を SiO₂/Si 基板に張り付けると冷却に伴って基板からの負圧効果を受けモット絶縁体となる。この絶縁状態に対して低温で基板からゲート電圧をかけると、n型のトランジスタ動作をした。このデバイスの移動度は 94 cm²/Vs に達し、この数値は現在有機トランジスタとして世界最高である。また、伝導率の温度変化を測定したところ、ゲート電圧で活性化エネルギーを 25 meV から 1 meV に減らすことができた。これは Si-MOSFET の反転層で見られる挙動と酷似しており、現在ホール係数の測定等からその詳細を解析している。他にも分子性導体として(BETS)₂GaCl₄、基板として PDMS/Al を用いた場合等についてデバイス作製と物性評価の検討を行った。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, MOSFET = Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor, BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene, PDMS = Polydimethylsiloxane)



Section of organic Mott-FET device where κ -Br denotes κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br



Characteristics of organic Mott-FET at various gate voltages.

3. 有機導体における Massless Dirac Fermions (田嶋(尚), Ahmad, 加藤)

我々は高圧下にある α -(BEDT-TTF)₂I₃ で質量ゼロの Dirac 電子系を見いだしてきた。質量ゼロの Dirac 電子系は最近 graphene で大変話題になっているが、これは graphite を一層だけにした特殊物質である。それに対し、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は最初バルク Dirac 電子系である。また小林等(名大)のバンド計算によると、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の Dirac 電子系は graphene とは異なり、Dirac cone が大きく傾いている。従って、新しいタイプの Dirac 電子系が期待できる。本研究では分子性導体における Dirac 電子系の特徴を見だし、その背景にある物理探索を目指している。

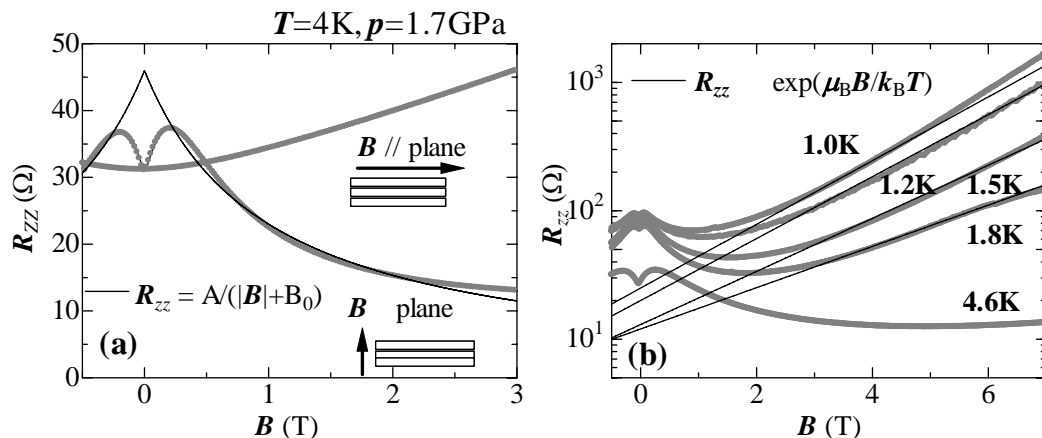
(1) 層間磁気抵抗効果

この系で興味深いのは、面垂直に磁場が加わると Dirac cone は Landau 準位に量子化されるが、contact point を周回する軌道が Berry 位相 π を持つため、必ず contact point の位置にゼロモードと呼ばれている $n=0$ の Landau 準位が現れることである。Landau 準位の縮重度は磁場に比例して増大するので、contact point における状態密度はゼロから磁場に比例して増大する。

昨年度は、低磁場でもゼロモードが支配的となる十分低温で層間磁気抵抗を調べ、ゼロモードの縮重度の増大を反映して、層間抵抗は磁場に反比例して減少する負の磁気抵抗を示すことを見いだした。この結果は、量子極限における層間伝導度をトンネル描像で計算した長田の結果と定量的によく一致している。従って、この層間磁気抵抗の振る舞いは α -(BEDT-TTF)₂I₃ において Dirac 電子系が実現したことを強く示唆する。

今年度前半は、測定温度域を 0.06K まで広げ、高磁場・極低温でゼロモード電子の振る舞いを調べた。

高磁場・低温で負の層間磁気抵抗は正へと変わることが判明した。磁場を B と温度を T とした時に正の層間磁気抵抗は $\exp(\mu_B B/k_B T)$ に従う。この結果は、ゼロモードが高磁場でスピン分裂することを強く示唆する。



(a) Magnetic field dependence of inter-layer resistance under the pressure of about 1.7 GPa at 4 K. When $B > 0.2$ T, remarkable negative magnetoresistance is observed. As for negative magnetoresistance, fitting is done with $R_{zz} = A/(|B| + B_0)$. (b) Magnetic field dependence of inter-layer resistance for the magnetic field normal to the two dimensional plane at several temperatures. At low temperature and high field, it obeys an exponential law as $\exp(\mu_B B/k_B T)$.

また、今年度後半では測定対象物質を α -(BETS) $_2$ I $_3$ 、 α -(BEDT-STF) $_2$ I $_3$ 、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ まで広げた。低温でゼロモードによる負の層間磁気抵抗、そのスピン分裂による正の磁気抵抗をそれぞれの物質で観測し、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 以外のバルク Dirac 電子系であることを明らかにした。

(2)誘電特性

最近、小林等は Dirac cone の傾きの効果が誘電特性に現れることを理論的に提案した。そこで本研究では誘電率測定システムを構築し、常圧下における誘電率測定から始めた。常圧下にあるこの物質は 135K 以下で電荷秩序絶縁体であるが、高温相は電荷の不均化がゼロギャップ電子系を形成していることが最近判明してきた。その結果、高温相のゼロギャップ電子相では約 10^6 程度の非常に高い誘電率を示し、その温度変化は殆どないことを見いだした。この非常に高い誘電率はこの系の特徴を何か表していると考えている。一方、135K 以下では、電荷秩序絶縁体転移に伴い誘電率は約 2 桁急激に減少する。

Key Sentence :

1. Synthesize new supramolecular assemblies and explore their electronic properties
2. Clarify the interrelation between crystal structures and electronic properties in molecular solids
3. Control electronic states by means of chemical and physical methods

Key Word :

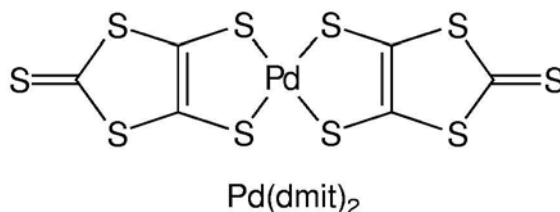
Molecular solids, Molecular conductors, Molecular devices, Electrical and magnetic properties, Superconductivity, Strongly correlated electron systems

Purpose of Research :

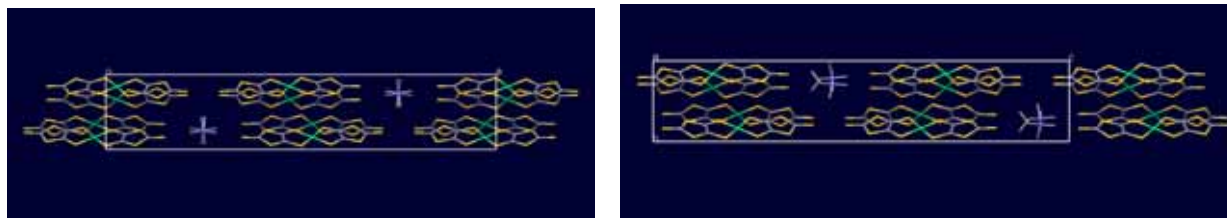
Synthesis, characterization, and design of molecular materials, especially molecular conductors (including superconductors), have been undertaken. Molecular conductors exhibit a variety of physical properties which can be systematically understood on the basis of "simple" and "clear" electronic structures. From a chemical point of view, the most fascinating character of the molecular conductor is its "designability", that is, we can finely control solid state properties with chemical modifications of the molecule. The newly synthesized materials are characterized by the X-ray diffraction method and physical measurements (electrical conductivity...etc.). The electronic structure is investigated by the simple band structure calculation. All these results are devoted to the design of new molecular materials.

1. Development of molecular conductors based on novel metal dithiolene complexes**(1) Structure and physical properties of a molecular conductor $\text{Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ under high pressure****(A. Tajima, Fukunaga, Kato)**

Metal dithiolene complexes have provided a variety of molecular conductors. Among them, most of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts belong to a strongly correlated two-dimensional system with a quasi triangular lattice of $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$ dimers. Their electronic state is associated with various degrees of freedom (including charge, spin, orbital, and lattice) and can be modified by pressure. Me_4N salt was reported in the early stage of the research on the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts. Two forms, α (triclinic, $P-1$) and β (monoclinic, $C2/c$), were known. We have found the third form, the γ form (monoclinic, Cc). Although these three forms share common structural properties, anisotropies of inter-dimer interactions within the conduction layer are different from each other. At ambient pressure, they are all Mott insulators. Temperature dependent resistivity of the α form shows an anomaly at ca.110 K and a peak around 20 K with sample dependence, which is different from the previous report. Surprisingly, the application of hydrostatic pressure to the γ form induces an irreversible structural change toward the α form. In addition, rapid application of pressure induces superconductivity ($T_c = 4$ K at 3 kbar). Since the α form under the uni-axial strain along the $a+b$ direction is found to exhibit superconductivity with $T_c = 7$ K at 3 kbar, it is plausible that this superconductivity originates from the α form domain in non-hydrostatic environment.

**(2) Structure and physical properties of a molecular conductor $\text{Me}_3\text{ViN}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (Darpin, Fukunaga, Kato)**

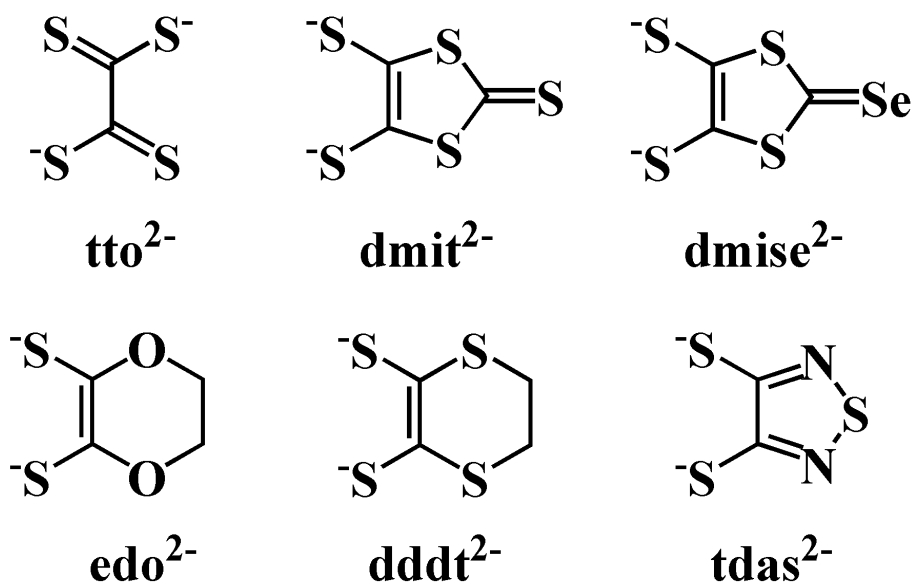
We prepared new $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anion radical salts with Me_3ViN^+ cation, and carried out X-ray crystal structure analysis at room temperature and 150 K. The salt is a semiconductor, and shows structural transition around 240 K which is associated with resistivity anomaly. At room temperature, the cation looks like a Me_4N^+ cation, because the position of a terminal C atom of the vinyl group is disordered. At 150 K, the cation moiety is ordered. The space group changes from $Pccn$ to $Pna2_1$ where the inversion centre disappears in the crystal. In the low temperature crystal structure, all the vinyl groups turn in the same direction.



Crystal structure of $\text{Me}_3\text{ViN}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ at room temperature (left) and at 150 K (right).

(3) Development of molecular conductors based on bimetallic dithiolene complexes including a bridging tetrathiooxalate (tto) ligand with orbital degrees of freedom (Kubo, Fukunaga, H.M Yamamoto, Kato)

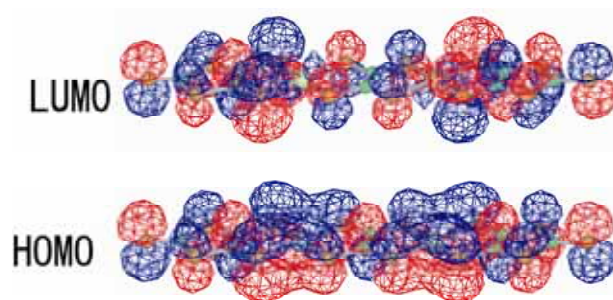
Previously, we succeeded in preparation and crystallization of bimetallic complexes with tto bridging ligands $[(\text{tto})\text{Ni}_2(\text{S-S})_2]^{2-}$; S-S = dmit, dmise, tdas, dddt, edo; dmit = 1,3-dithiole-2-thion-4,5-dithiole; dmise = 1,3-dithiole-2-selenon-4,5-dithiole; tdas = 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithilate; dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithiine-2,3-ditholate; edo = 5,6-dihydro-1,4-dioxine-2,3-dithiolate; Figure).



Structures of ligands

Spectroscopic measurements and MO calculations of the complexes were performed. UV-VIS-NIR spectra can reveal energy gaps between molecular orbitals around HOMO and LUMO. The spectra were analyzed based on their X-ray molecular structural data by using of RIKEN RSCC system. These analyses suggest that the bimetallic complexes have very small HOMO-LUMO gap which would induce orbital degrees of freedom around the conduction band. Highly symmetrical molecular orbitals were also observed in their HOMO orbitals (Figure). Thus, the complexes are good candidates for single component molecular metal, new type of molecular conductors with highly external-stimuli responses

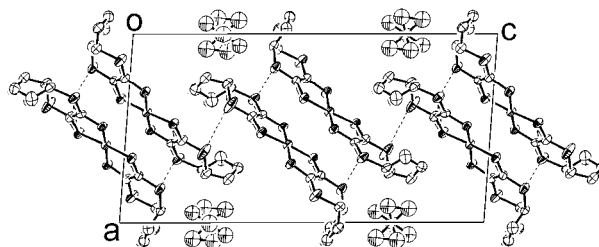
and multiferroics.



HOMO and LUMO of [(tto)Pd₂(dmit)₂]

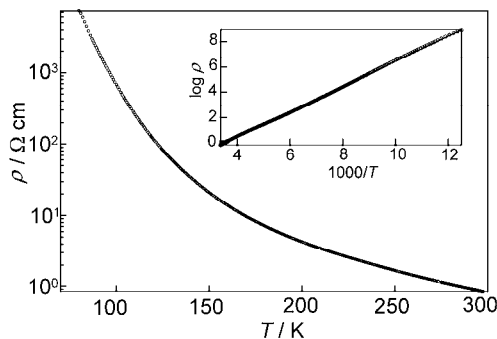
(2) Development of molecular conductors based on donor type Ni-dddt complexes with cycloalkane (Kubo, Fukunaga, H.M Yamamoto, Kato)

The acceptor type metal bis-dithiolene complexes including [M(dmit)₂] (M = Ni, Pt and Pt) have been extensively studied, and are known to provide various anion radical salts which exhibit superconducting and metallic behavior. The donor-type metal bis-dithiolene complexes are also promising materials for molecular conductors. However, the number of metals based on the donor type metal bis-dithiolene complexes is quite limited. Previously, we reported preparation and physical properties of donor type molecules based on Ni-dddt complexes with cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane and cyclooctane, [Ni(C_n-dddt)₂] (n = 3, 4, 5, 6). In this work, single crystals of cation radical salts (anion=PF₆⁻, ClO₄⁻) of the complexes with the cyclopentane moiety were obtained. The crystals have unique molecular arrangements due to the bulky cyclopentane substituents (Figure).



Crystal structure of [Ni(C₃-dddt)₂]₂[ClO₄]

Both of the crystals have similar structures. Quasi-one dimensional intermolecular interactions and Fermi surfaces were indicated by tight-binding band calculations based on their crystal structures. The salts, however, are semiconductors due to the strong electron correlation. Magnetic susceptibility measurements revealed that the salts are paramagnetic insulators.

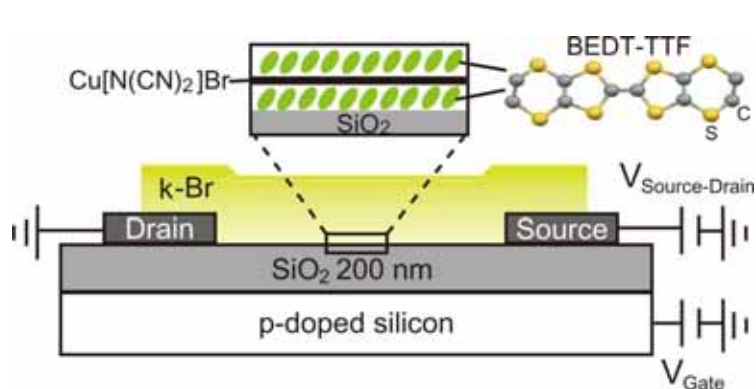


Temperature dependence of electrical resistivity for [Ni(C₃-dddt)₂]₂[ClO₄]

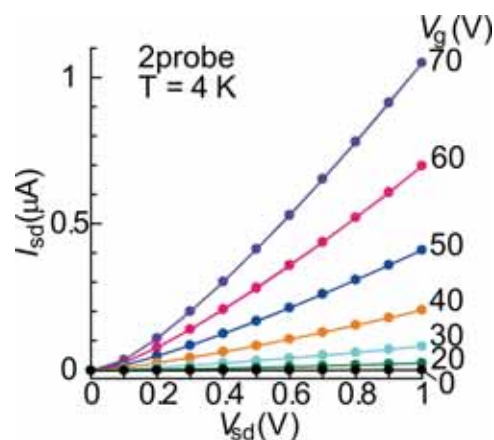
2. Physical properties of molecular conductors on silicon substrate and their field effects (H.M Yamamoto, Kawasugi, Ueno, Tajima, Fukunaga, Kato)

Conduction properties of molecular conductors have been controlled by the field effect. κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br exhibits superconductivity at 10 K in its bulk phase. It, however, turned to a Mott-insulator at low temperature when its thin-layer single-crystal was laminated onto a SiO₂/Si substrate due to the negative pressure effect from the substrate. This device based on the Mott-insulating state showed an n-type transistor behavior. Its device mobility reached 94 cm²/Vs, which is the highest among organic field effect transistors. Meanwhile, the activation energies of this device could be reduced from 25 meV to 1 meV by applying the gate voltage. This behavior is quite similar to that of the Si-MOSFET inversion layer. The analysis based on Hall coefficient measurements is now under way. Device fabrication and transport measurements with (BETS)₂GaCl₄ on PDMS/Al substrate were also examined.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, MOSFET = Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor, BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene, PDMS = Polydimethylsiloxane)



Section of organic Mott-FET device where κ -Br denotes κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br



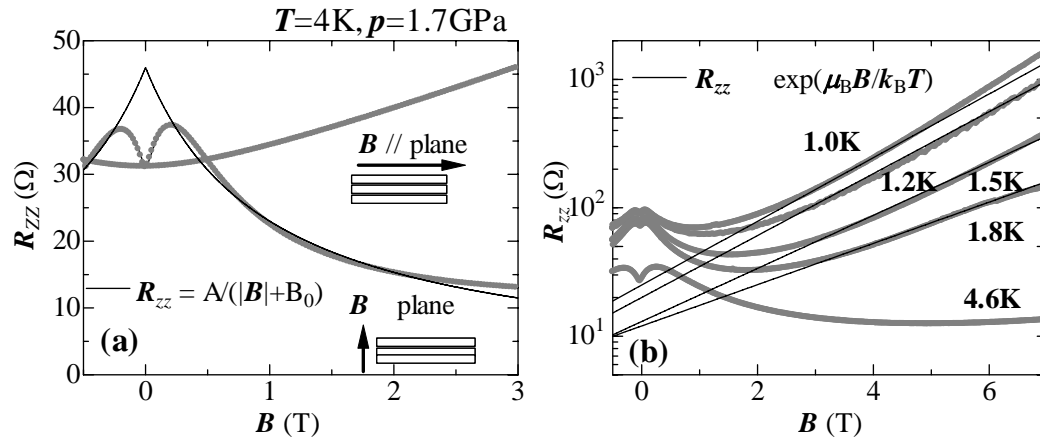
Characteristics of organic Mott-FET at various gate voltages.

3. Massless Dirac Fermions in Organic Conductors (N. Tajima, Ahmad, Kato)

In this work, we investigated (1) inter-layer magnetoresistance and (2) dielectric property of massless Dirac Fermions system α -(BEDT-TTF)₂I₃. The purpose is to clarify the nature of Dirac particles in this system.

(1) Inter-layer magnetoresistance

We have investigated inter-layer magnetoresistance in an organic massless Dirac Fermions system, α -(BEDT-TTF)₂I₃, under hydrostatic pressure. This material exhibits the first two-dimensional zero-gap state in a bulk crystal with a layered structure. In the zero-gap system, n=0 Landau level (zero-mode) always appears at the contact points of Dirac cones under the magnetic field normal to the two-dimensional plane. We demonstrated that the increase of zero-mode degeneracy conduces strong negative inter-layer magnetoresistance. This is a characteristic feature of transport in multilayer massless Dirac Fermions systems. At high magnetic field, spin splitting of the zero-mode level plays an important role in determining the carrier density. It works to reduce the density. Inter-layer resistance depends on the magnetic field (B) and the temperature (T) as $\exp(\mu_B B / k_B T)$.



(a) Magnetic field dependence of inter-layer resistance under the pressure of about 1.7 GPa at 4 K. When $B > 0.2$ T, remarkable negative magnetoresistance is observed. As for negative magnetoresistance, fitting is done with $R_{zz} = A/(|B| + B_0)$. (b) Magnetic field dependence of inter-layer resistance for the magnetic field normal to the two dimensional plane at several temperatures. At low temperature and high field, it obeys an exponential law as $\exp(\mu_B B / k_B T)$.

(2) Dielectric property

In this work, the low frequency dielectric spectroscopy measurements have been performed along the different crystallographic directions of organic conductor α -(BEDT-TTF)₂I₃. The charge order phase transition at 135 K manifests itself by a sharp drop of the ac conductivity by several orders of magnitude. In the high temperature phase, the dielectric constant in the conduction plane exhibits a giant value of about 10^6 , which is almost independent of temperature and frequency. This unusual giant dielectric behavior may be intrinsic in nature, due to the charge disproportionation that already exists in the room temperature phase. At the charge order transition, the dielectric constant abruptly decreases to still a high value of 7000 – 10000.

Head

加藤 礼三 Reizo Kato

Members

田嶋 陽子 Akiko Tajima

Mohamad Mohamad Ahmad

久保 和也 Kazuya Kubo

福永 武男 Takeo Fukunaga

大島 勇吾 Yugo Oshima

佐藤 英俊 Hidetoshi Sato

田嶋 尚也 Naoya Tajima

山本 浩史 Hiroshi Yamamoto

Special Postdoctoral Researchers

田久保 直子 Naoko Takubo

Visiting Members

川楯 義高 Yoshitaka Kawasugi

青沼 秀児 Syuji Aonuma

澤 博 Hiroshi Sawa

谷口 弘三 Hiromi Taniguchi

田村 雅史 Masafumi Tamura

山浦 淳一 Jun-ichi Yamaura

山本 貴 Takashi Yamamoto

柏木 浩 Hiroshi Kashiwagi

Trainees

上野 純 Jun Ueno

Assistant and Part-timer

倉片 由紀子 Yukiko Kurakata

岸野 みゆき Miyuki Kishino