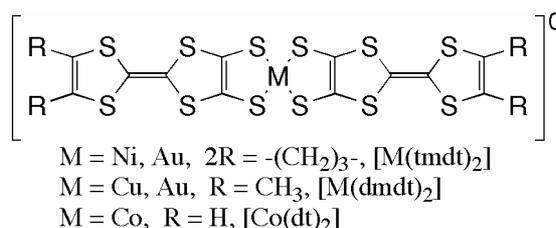


平成 16 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (S)) 研究状況報告書

ふりがな		こばやし あきこ					
研究代表者氏名		小林 昭子			所属研究機関・部局・職 東京大学・大学院理学系研究科・教授		
研究課題名	和文	中性単一成分分子性金属の創成と展開					
	英文	Creation and Development of Neutral Single-Component Molecular Metals					
研究経費		平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計
16年度以降は内約額 金額単位：千円		28,600	9,200	9,200	8,400	0	55,400
研究組織 (研究代表者及び研究分担者)							
氏名		所属研究機関・部局・職		現在の専門		役割分担 (研究実施計画に対する分担事項)	
小林 昭子		東京大学・大学院理学系研究科・教授		物性化学・構造化学		総括及び中性拡張型ジチオレン金属錯体の構造決定と物性測定	
藤原 絵美子		東京大学・大学院理学系研究科・助手		物性化学・構造化学		中性拡張型ジチオレン金属錯体の合成と結晶作成及び物性測定	
当初の研究目的 (交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。)							
<p>近年、機能性分子物質の開発研究は表面ナノテクノロジーと結び付いた単一分子を対象とする物質開発から、三次元的に集積した分子固体の機能開発まで極めて広範囲に渡るようになった。中性単一分子のみからできた結晶の金属状態を実現することは、新たな分子物質の開発として、分子性伝導体の大きな目標の一つであったが、最近筆者等は拡張型テトラチアフルバレン配位子を持つ単一中性錯体分子を用いて低温まで安定な金属結晶を作り出すことに成功した。[Science, 291, 285-287 (2001)] この中性単一分子による金属結晶の実現により、従来の無機・有機物質群を越える新しい機能性物質群の創成が期待できるようになった。本研究では、これまでの研究成果を発展させ、拡張型テトラチアフルバレン骨格を持つジチオレン金属錯体による中性単一成分分子性超伝導体や高い転移温度をもつ(強)磁性金属、溶解性分子性金属等の実現を目標とし、配位子の修飾や中心金属の選択により一連の新物質を創成し、この分子性結晶と金属結晶の性質をあわせ持つ新しい物質群の構造、物性および機能性を明らかにしようというものである。</p>							

これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

1) 拡張 TTF 型骨格を有するジチオレン配位子のニッケル錯体[Ni(tmdt)₂]は初めての中性単一成分分子金属である。ニッケルと同じように平面四配位構造をとる金は、通常+3 価で *d⁸* 電子状態をとることが知られている。ニッケルと金の中性ジチオレン錯体を比較すると前者は中性状態で 1 分子が偶数電子を持つこととなるが、一方後者は 1 分子が奇数電子を持つことになる。この違いが物性に与える影響は、単一成分分子性金属をつくる上で大変興味深い。この点に注目し、中性金錯体の研究を行った。



THF 中 0.1 μA でモノアニオン錯体(*n*-Bu₄N)[Au(tmdt)₂]を定電流電解酸化し、黑色粉末の [Au(tmdt)₂]を合成した。[Au(tmdt)₂]の加圧成形試料による室温電気伝導度は 11 S·cm⁻¹であり活性化エネルギーは 22 meV という、単一成分からなる分子としては比較的高い伝導度を示した。XPS の測定を行い、(*n*-Bu₄N)[Au(tmdt)₂]と中性錯体[Au(tmdt)₂]の 4f 電子の結合エネルギーを比較したが、それらに違いはみられなかったため、[Au(tmdt)₂]の Au イオンはモノアニオン錯体とほぼ同様な電子状態であることが強く支持された。従って電解酸化の過程で主に配位子部分が酸化されていると考えられる。[Au(tmdt)₂]の ESR のシグナルの強度は、室温から 100K 付近まで徐々に増大しているが、100K 以下で急激な減少が見られた。磁場を変えた静磁化率測定から、室温から 100K までは Pauli 常磁性的で 1T と 3T の間でスピフロップする反強磁性相転移が起っていることが示された。[Au(tmdt)₂]は単結晶が得られず単結晶 X 線構造解析を行うことができなかったが、構造が明らかとなっている[Ni(tmdt)₂]と同型であることが Spring-8 (播磨)の放射光を用いた粉末 X 線回折測定により判明した。そこで粉末回折のデータから MEM/Rietveld 法を用い構造解析を行った。(Crystal Data for [Au(tmdt)₂]: triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 6.4129(1), *b* = 7.5514(2), *c* = 12.1543(3) Å, α = 90.473(3), β = 96.698(2), γ = 103.008(3)°, *V* = 569.21(2) Å³, *Z* = 1, *R*_{wp} = 0.028, *R*_i = 0.073) [Au(tmdt)₂]は[Ni(tmdt)₂]と比べファンデルワールス距離以内の S··S 接触距離は若干長くなっているが、ニッケル塩と同様三次元方向に分子間相互作用がみられた。拡張 Hückel 法による強束縛近似のバンド計算を行った結果、一次元的な高い三次元的なフェルミ面が得られた。従って、[Au(tmdt)₂]は三次元的な金属であり、高い伝導性を保った状態で反強磁性相転移を 100K 付近という高い温度で起こすこれまでの有機物には見られない系であることが強く示唆された。この後の実験については特記すべき事項の所で詳しく述べる。本研究の目的である高い磁性転移温度を持つ系を実現できたと考えている。

一方、配位子を dmdt(dimethyltetraethiafulvalenedithiolate)とする[Au(dmdt)₂]の加圧成形試料による室温電気伝導度は 12 S·cm⁻¹であり、活性化エネルギーは 9 meV とかなり小さく、[Au(tmdt)₂]と同様に単一成分分子としては比較的高い伝導性を示した。30 kOe で測定した静磁化率は室温から低温まで温度変化がなく Pauli 常磁性的であり、不純物の補正を行った結果[Au(dmdt)₂]は低温まで本質的には金属であることがわかった。[Au(dmdt)₂]は単結晶が得られれば極低温で超伝導体である可能性も期待される。

2) 最近有機ドナーの伝導電子と磁性アニオンの局在電子との間の π -*d* 相互作用に注目した研究が盛んになされている。磁性金属を中心金属とする中性単一成分分子は、趙蜜な構造を取り TTF 型配位子と磁性イオンが大きな π -*d* 相互作用を持つことが期待される。磁性イオンである Cu²⁺を中心金属とする[Cu(dmdt)₂]を合成したところ、配位子どうしが有機超伝導体として有名な κ 型の構造と類似した配列をとり、極めて充つな特異的な構造をなし、Cu²⁺の S=1/2 スピンが 80%局在している常磁性高伝導体であることが解かった。次に Co²⁺と拡張 TTF 型配位子を用いた単一成分分子性伝導体である[Co(dt)₂]₂を合成し、その構造や物性を調べた。微少結晶しかできないため、Spring-8 の放射光を用い、X 線粉末回折実験を行い、GA 法と Rietveld 法により構造を決定した。[Co(dt)₂]₂は金属錯体として粉末データにより未知の構造が決まった珍しい例である。(Crystal Data for [Co(dt)₂]₂: triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 11.7185(3), *b* = 10.9513(2), *c* = 7.7336(3) Å, α = 79.737(2), β = 96.474(2), γ = 113.973(2)°, *V* = 891.45(7) Å³, *Z* = 1, *R*_{wp} = 0.053, *R*_i = 0.082) その結果、中性分子は二個の Co(dt)₂ ユニットが face to face で重なる二量体構造をとっていることが明らかとなった。伝導度は室温で 19S·cm⁻¹で Pauli 常磁性を示し、低温まで金属的である。この錯体について、バンド計算を行ったところ電子とホールからなる三次元フェルミ面が得られた。この系は特異的な二量体分子構造を取り、低温まで金属性を示す珍しい系である。

この他、極性の高い CF₃ を配位子末端に導入したジチオレン錯体[Ni(S₆C₆(CF₃)₂)]を合成し、有機溶媒に溶解する単一成分分子合成をめざした。この目的の一つは小さいと考えられる中性単一成分分子の HOMO-LUMO gap を実験的に求めることを目指した物である。しかしこの錯体は通常の有機溶媒には溶けないことがわかった。そこで固体状態でこれまでに得られた一連の中性単一成分分子金属・伝導体の赤外スペクトルを測定し、この種の中性単一成分分子が赤外領域に電子励起スペクトルを持つことを示すことができた(特記すべき事項参照)。更に金属的伝導性を持つ Pd,Zn,Fe 錯体や、セレンを配位子に導入した類似錯体について、その構造、物性、電子状態に関する研究を進めている。

特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

本研究によりこれまでに得られた特記事項は以下のとおりである。

1) 筆者らは単一原子で出来た簡単な無機金属の場合のように、一種類の分子が集まっただけで金属状態をつくり出すという新しい機能を持つ分子を合成することに成功した(*Science*, 2001, **291**, 285-287)。本研究では、田中・徳本(産総研)・Brooks (FSU)等と共同で米国フロリダ州タラハシーの強磁場実験施設の 33 テスラ強磁場を使用し、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ (tmdt=trimethylenetetrafulvalenedithiolate)の磁気量子振動の観測に成功し、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ における電子とホールからなる三次元的なフェルミ面の存在を確認した。より詳細な情報を得るために、石橋(産総研)による第一原理擬ポテンシャル法と局所密度近似(LDA)を用いたバンド構造計算を行った。Fermi 準位を横切るバンドは 2 本存在し、分子の HOMO と LUMO に由来することがわかった。求められた Fermi 面の断面積は、磁気量子振動測定実験の結果と比較し、角度依存性も含め、実験結果を良く再現した。又実験より得られた Fermi 面の断面積が Fermi 面のどの部位に対応するか等、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ の電子構造に関する重要な知見が得られた。この実験により、この中性単一成分分子が金属であることを実験的に完全に証明することができた。

2) 通常の分子性結晶の金属は伝導バンド形成と、そのバンド内にキャリアを発生させるために二種以上の分子種間の電荷移動が必要である。ところが単一成分分子金属は、HOMO-LUMO gap が小さく、分子間相互作用が大きく、HOMO バンドと LUMO バンドが混じることによって金属状態を発生させ、中性分子どうしが緊密に凝縮して結晶格子が安定化するという分子性結晶と金属性結晶の性質をあわせ持つユニークな新たな分子物質である。縮環ポルフィリン 12 量体はその電子吸収スペクトルが赤外線領域に吸収極大(3500 cm^{-1})を持つことで有名であるが、単一成分分子金属結晶 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ や $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ (dmdt = dimethyltetrafulvalenedithiolate)では更に長波長に吸収極大が観測され、単一分子の集合体によるこれまでの最長波長吸収帯(2200 cm^{-1})を示すことがわかった。

3) 中性ジチオレン金錯体はニッケル錯体と同様平面 4 配位である。しかしニッケル錯体と異なり分子全体で奇数電子を 1 個持つことから、この対を作らない電子の振る舞いが注目されてきた。拡張型 TTF 骨格を持つジチオレン金錯体 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ を合成し、その磁化率測定、ESR 測定を行ったところ、100K 付近に反強磁性的な磁気相転移を観測した。最近の鹿野田(東大工)等による ^1H NMR の測定の結果、反強磁性相転移を示す緩和率の発散と、二次モーメントの急激な立ち上がりが見られた。電気伝導度測定および石橋、寺倉(北大)による第一原理バンド計算からこの単一成分分子は三次元金属で、相転移の下でも Fermi 面が消えずに残っており、金属的伝導性を示すこと、また三次元 Fermi 面は $a^*/2$ を nesting vector とする擬一次元的な Fermi 面を擁していることがわかった。20K における粉末構造解析から、低温においても室温構造と比較し、大きな構造変化がないことからこの磁気転移はこれまでの有機物で観測されたことのない高い転移温度を持つ SDW 反強磁性相転移であることがわかった。これまで有機物の反強磁性転移温度は 30K 以下であり、このように高い磁気転移温度を持つ分子の実現は、本研究の目的の一つが実現したことを示し、また今後の電子機能分子システムの開発研究に大きな寄与をなすものである。

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(発表予定のものを記入することも可能)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

原著論文

- 1) B.Zhang, H.Tanaka, H.Fujiwara, H.Kobayashi, E.Fujiwara and A.Kobayashi: "Dual-Action Molecular Superconductors with Magnetic Anions." J.Am.Chem.Soc. 124, (2002) 9982-9983.
- 2) H.Tanaka, H.Kobayashi and A.Kobayashi: "A Conducting Crystal Based on A Single-Component Paramagnetic Molecule, [Cu(dmdt)₂](dmdt=Dimethyltetrathiafulvalenedithiolate)." J.Am.Chem.Soc. 124, (2002) 10002-10003.
- 3) H.Kobayashi, E.Fujiwara, H.Fujiwara, H.Tanaka, T.Otsuka, A.Kobayashi, M.Tokumoto and P.Cassoux: "Antiferromagnetic Organic Superconductors, BETS₂FeX₄ (X=Br, Cl)." Mol.Cryst.Liq.Cryst. 380 (2002) 139-144.
- 4) W.Suzuki, E.Fujiwara, A.Kobayashi, A.Hasegawa, T.Miyamoto and H.Kobayashi: "Syntheses, Structures and Physical Properties of Palladium Complexes with an Extended-TTF Dithiolate Ligand, Bis(di-*n*-propylthiotetrathiafulvalenedithiolato)palladate." Chem.Lett. (2002) 936-937.
- 5) S.Uji, C.Terakura, T.Terahima, T.Yakabe, Y.Terai, M.Tokumoto, A.Kobayashi, F.Sakai, H.Tanaka and H.Kobayashi: "Fermi Surface and Internal Magnetic Field of the Organic Conductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄." Phys.Rev. B65 (2002) 113101-1-113101-4.
- 6) A.Kobayashi, W.Suzuki, H.Tanaka, Y.Okuno and H.Kobayashi: "Molecular Metals and Superconductors Based on Transition Metal Complexes with DMIT or Extended-TTF Ligands." Mol.Cryst.Liq.Cryst. 380 (2002) 37-43.
- 7) H.Kobayashi, E.Fujiwara, H.Fujiwara, H.Tanaka, H.Akutsu, I.Tamura, T.Otsuka, A.Kobayashi, M.Tokumoto and P.Cassoux: "Development and Physical Properties of Magnetic Organic Superconductors Based on BETS Molecules [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]." J.Phys.Chem.Solids, 63 (2002) 1235-1238.
- 8) E.Ojima, H.Fujiwara, H.Kobayashi, M.Tokumoto and A.Kobayashi: "New Organic Conductors Based on Tellurium-Containing Donor Molecules." Mol. Cryst. Liq. Cryst. 380 (2002) 175-181.
- 9) H.Fujiwara, H.Kobayashi, E.Fujiwara and A.Kobayashi: "An Indication of Magnetic-Field-Induced Superconductivity in a Bifunctional Layered Organic Conductor, κ -(BETS)₂FeBr₄." J.Am.Chem.Soc. 124, (2002) 6816-6817.
- 10) H.Kobayashi, E.Fujiwara, H.Fujiwara, H.Tanaka, I.Tamura, Z.Bin, V.Gritsenko, T.Otsuka, A.Kobayashi, M.Tokumoto and P.Cassoux: "Magnetic Organic Superconductors Based on BETS Molecules – Interplay of Conductivity and Magnetism." Mol. Cryst. Liq. Cryst. 379 (2002) 9-18.
- 11) H.Tanaka, H.Kobayashi and A.Kobayashi: "Syntheses and Physical Properties of Metal Complex Conductors with Extended TTF Ligands." Mol.Cryst.Liq.Cryst. 380 (2002) 197-202.
- 12) E.Fujiwara, V.Gritsenko, H.Fujiwara, I.Tamura, H.Kobayashi, M.Tokumoto and A.Kobayashi: "Magnetic Molecular Conductors Based on BETS Molecules and Divalent Magnetic Anions [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]." Inorg.Chem. 41 (2002) 3230-3238.
- 13) I.Tamura, H.Kobayashi and A.Kobayashi: "X-ray Diffraction Study of α -(BEDT-TTF)₂I₃ Single Crystal under High Pressure." J.Phys.Chem.Solids. 63 (2002) 1255-1257.
- 14) E.Fujiwara, H.Fujiwara, H.Kobayashi, T.Otsuka and A.Kobayashi: "A Series of Organic Conductors, κ -(BETS)₂FeBr_xCl_{4-x} (0 ≤ x ≤ 4), Exhibiting Successive Antiferromagnetic and Superconducting Transitions." Adv.Mater. 2002, 1376-1379.
- 15) T.Otsuka, H.B.Cui, A.Kobayashi, Y.Misaki and H.Kobayashi: "Magnetism of Metallic Molecular Crystals with Rare-Earth Complex Anions." J.Solid State Chem. 168, (2002) 444-449
- 16) Uji S, Terakura C, Terashima T, Yakabe T, Imanaka Y, Terai Y, Yasuzuka S, Tokumoto M, Kobayashi A, Sakai F, Tanaka H, Kobayashi H, Balicas L, Brooks JS: "Magnetic phase diagram in field induced superconductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄." Int. J. Modern Phys. B 16, 3084-3088 (2002)

- 17) Balicas L, Brooks JS, Storr K, Uji S, Tokumoto M, Tanaka H, Kobayashi H, Kobayashi A, Barzykin V, Gor'Kov LP: "High field phase diagram of the field-induced superconducting state of λ -(BETS)₂FeCl₄." *Int. J. Modern Phys. B* 16, (2002) 3101-3104
- 18) Kobayashi A, Suzuki W, Fujiwara E, Otsuka T, Tanaka H, Okano Y, Kobayashi H: "Molecular design and development of single-component molecular metals with extended TTF ligands." *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 379 (2002) 19-28
- 19) Pesotskii SI, Lyubovskii RB, Biberacher W, Kartsovnik MV, Nizhankovskii VI, Kushch ND, Kobayashi H, Kobayashi A: "On the possibility of a radical decrease in the strength of many-body interactions in the organic metal α -(BETS)₂KHg(SCN)₄." *J. Exper. Theor. Phys.* 94 (2002) 431-433
- 20) H.B.Cui, T.Otsuka, A.Kobayashi, Y.Misaki and H.Kobayashi: "Structural and Electrical Properties of Novel Molecular Conductors Based on Extended-TTF Donors BDT-TTP and I-Anions." *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 76, 97-102 (2003)
- 21) W.Suzuki, E.Fujiwara, A.Kobayashi, Y.Fujiwara, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, H.Fujiwara and H.Kobayashi: "Highly Conducting Crystals Based on Single-Component Gold Complexes with Extended-TTF Dithiolate Ligands." *J.Am.Chem.Soc.* 125, 1486-1487 (2003)
- 22) A.Kobayashi, W.Suzuki, E.Fujiwara, H.Tanaka, Y.Okano, H.Kobayashi: "Molecular design and development of single-component molecular metal." *Synth.Met.* 133-134, 393-395 (2003)
- 23) S.Uji, T.Terashima, C.Terakura, T.Yakabe, Y.Terai, S.Yasuzuka, Y.Imanaka, T.Takamasu, M.Tokumoto, F.Sakai, A.Kobayashi, H.Tanaka, H.Koayashi, L.Balicas and J.S.Brooks: "Superconductivity in organic alloys λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄." *Synth.Met.* 137, 1183-1185 (2003)
- 24) S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, T.Yakabe, Y.Imanaka, T.Terai, S.Yasuzuka, M.Tokumoto, F.Sakai, A.Kobayashi, H.Tanaka, H.Kobayashi, L.Balicas, J.S.Brooks: "Novel electronic properties under magnetic fields in organic conductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄." *Synth.Met.* 133-134, 481-483 (2003)
- 25) E.Fujiwara, A.Kobayashi and H.Kobayashi: "Structures and physical properties of nickel complexes." *Synth.Met.* 135-136, 535-536 (2003)
- 26) H.B.Cui, T.Otsuka, E.Fujiwara, A.Kobayashi, Y.Misaki, H.Kobayashi: "Syntheses and physical properties of new organic conductors with lanthanoid chloride complex anions." *Synth.Met.* 135-136, 641-642 (2003)
- 27) A.Kobayashi, W.Suzuki, E.Fujiwara, H.Tanaka, Y.Fujishiro, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, Y.Okano, H.Kobayashi: "Development of single-component molecular metals based on extended-TTF dithiolate ligands." *Synth.Met.* 135-136, 511-513 (2003)
- 28) H.Kobayashi, B.Zhang, H.Tanaka, H.Fujiwara, T.Otsuka, E.Fujiwara and A.Kobayashi: "Interplay of magnetism and superconductivity in BETS conductors (BETS=bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)." *Synth.Met.* 137, 1157-1162 (2003)
- 29) S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, T.Yakabe, Y.Terai, Y.Imanaka, S.Yasuzuka, M.Tokumoto, F.Sakai, A.Kobayashi, H.Tanaka, H.Kobayashi, L.Balicas, J.S.Brooks: "Large anisotropy in magnetic field induced superconductors λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄." *Pysica C*, 388-389, 611-612 (2003)
- 30) H.Fujiwara, H-J.Lee, H.Kobayashi, E.Fujiwara and A.Kobayashi: "A Novel TTP Donor Containing a PROXYL Radical for Magnetic Molecular Conductors." *Chem.Lett.*, 32, 482-483 (2003)
- 31) H.Cui, T.Otsuka, A.Kobayashi, N.Takeda, M.Ishikawa, Y.Misaki and H.Kobayashi: "Structural, electrical, and magnetic properties of a series of molecular conductors based on BDT-TTP and lanthanoid nitrate complex anions (BDT-TTP=2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene)." *Inorg.Chem.*, 42, 6114-6122 (2003)
- 32) E.I.Zhilyaeva, O.A.Bogdanova, V.V.Gritsenko, O.A.Dyachenko, R.B.Lyubovskii, K.V.Van, A.Kobayashi, H.Kobayashi and R.N.Lyubovskaya: "New Organic Metal κ -(BETS)₄Hg₃Cl₈." *Synth.Met.*, 139, 535-538 (2003)
- 33) W.Suzuki, E.Fujiwara, A.Kobayashi, Y.Fujishiro, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, Y.Okano, and H.Kobayashi: "Structures of a Single-component Palladium Complex with Extended TTF-type Dithiolate Ligands, Bis(tetrathiafulvalenedithiolato)palladium Determined by Powder X-ray Diffraction." *Chem.Lett.* 32, 1106-1107, (2003)

- 34) Kobayashi, M.Sasa, W.Suzuki, E.Fujiwara, H.Tanaka, M.Tokumoto, Y.Okano, H.Fujiwara, and H.Kobayashi: "Infrared Electronic Absorption in a Single-Component Molecular Metal." *J.Am.Chem.Soc.*, 126, 426-427 (2004)
- 35) E.Fujiwara, A.Kobayashi, H.Fujiwara, and H.Kobayashi: "Syntheses, Structures, and Physical Properties of Nickel Bis(dithiolene) Complexes Containing Tetrathiafulvalene (TTF) Units." *Inorg.Chem.*, 43, 1122-1129 (2004)

総説

- 1) 小林昭子、「CCD X線構造解析装置による分子性伝導体微小結晶の構造研究」*理学電機ジャーナル* 33(2002) 4-9.
- 2) 小林速男、小林昭子、「分子性金属開発研究の最近の展開」*電気化学および工業物理化学* 70(2002) 287-291.
- 3) 田中寿、小林速男、小林昭子、「単一種の分子から成る分子性金属結晶」*応用物理* 71(2002)1497-1501

招待講演

- 1) A.Kobayashi, "Development of Single-Component Molecular Metals Based on Extended-TTF Ligands", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2002), Shanghai, June29-July5
- 2) 小林昭子「単一成分分子金属」
東大物性研短期研究会「分子性導体の物質探索と新機能開拓」
2002年11月25日-11月27日, 東大物性研6階大講義室(東大柏キャンパス)
- 3) A.Kobayashi: "Recent Progress in Development of Single-Component Molecular Metals." International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, ISCOM' 2003, Port-Bourgenay (France) Sep.21-26, 2003
- 4) A.Kobayashi: "Highly Conducting Crystals Based on Single-Component Complex Molecules with Extended-TTF Dithiolate Ligands." Functional Organic and Inorganic Materials with Electrical Conductivity, Superconductivity, Ferromagnetism and Other Functions, Rennes-Japan Meeting, Rennes (France) Sep.27-28,2003
- 5) 小林昭子「単一成分分子金属」第16回佐々木学術シンポジウム「新しい環境下の分子性伝導体」2003年12月11日-12日 理化学研究所 鈴木梅太郎ホール
- 6) 小林昭子「中性単一成分分子金属の最近の発展」平成14年度分子科学研究所(後期)研究会「分子を構成要素とする新しい電子機能物質」岡崎コンファレンスセンター2003年3月3日-5日
- 7) 小林昭子「単一成分分子超伝導体・高温磁性金属の開発」分子ナノテクノロジー第174委員会 第6回研究会 日本学術振興会,けいはんなプラザ中会議室 平成15年7月9日

学会発表

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2002), Shanghai, June29-July5

- 1) Zhang, H.Tanaka, A.Kobayashi, H.Kobayashi: "Magneto-Resistance Experiment of λ -BETS₂Fe_{0.40}GaCl₄"
- 2) R.N.Lyubovskaya, E.I.Zhilyaeva, O.A.Bogdanove, R.B.Lyubovskii, S.K.Konovalikhin, B.V.Gritsenko, O.A.Dyachenko, A.Kobayashi, H.Kobayashi: "Organic Metals and Superconductors Based on BETS, BEDO and ET with Halomercurate Anions."
- 3) B.Zhang, H.Tanaka, A.Kobayashi, H.Kobayashi: "A New Charge-Transfer Salt of BETS₄Fe₂(C₂O₄)₅."
- 4) H.Tanaka, H.Kobayashi, A.Kobayashi: "Structural and Physical Properties of Single-Component Molecular Conductors Based on Magnetic Metal Complexes."
- 5) H.B.Cui, T.Otsuka, E.Fujiwara, A.Kobayashi, Y.Misaki, H.Kobayashi: "Syntheses and Physical Properties of New Molecular Conductors Including Lanthanoid Chloride Complex Anions."
- 6) E.Fujiwara, A.Kobayashi, H.Kobayashi: "Structures and Physical Properties of Nickel Complexes with TTF-Type Ligands."
- 7) S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, T.Yakabe, Y.Terai, S.Yasuzuka, Y.Imanaka, M.Tokumoto, F.Sakai, A.Kobayashi, H.Tanaka, H.Kobayashi, L.Balicas, J.S.Brooks: "Superconductivity in Organic Alloys λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄."

分子構造総合討論会 2002 神戸国際会議場 2002 年 10 月 1 日 ~ 4 日

- 1) 拡張型 TTF 配位子にフッ素を有する置換基を導入した中性ジチオレン遷移金属錯体の合成 (東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻・分子科学研究所) 佐々 匡昭, 藤原 絵美子, 小林 昭子, 小林 速男
- 2) TTF 型配位子を有するジチオレン遷移金属錯体の合成, 構造と物性 (東京大学大学院 理学系研究科付属 スペクトル化学研究センター・分子科学研究所 分子集団研究系) 藤原 絵美子, 鈴木和佳子, 小林 昭子, 岡野 芳則, 小林 速男
- 3) 反強磁性超伝導体 κ -(BETS)₂FeBr₄ 塩の高圧下における伝導挙動 (岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 分子集団研究系・東京大学大学院 理学系研究科) 大塚 岳夫, 藤原 秀紀, 小林 速男, 藤原 絵美子, 小林 昭子
- 4) イオン液体物質 bmimCl(1-n-butyl-3-methyl-imidazolium chloride) の結晶多形 (東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻・東京大学大学院 理学系研究科 付属スペクトル化学研究センター) 林 賢, 小林 昭子, 浜口 宏夫

International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, ISCOM

2003 Port-Bourgenay (France) Sep.21-26, 2003

- 1) H.Tanaka, M.Tokumoto, D.Graf, E.S.Choi, J.S.Brooks, S.Yasuzuka, S.Uji, S.Ishibashi, Y.Okano, H.Kobayashi, A.Kobayashi: "Observation of Magnetic Quantum Oscillations in a Single-Component Molecular Metal Using a Microcantilever."
- 2) N.Drichko, V.N.Semkin, R.M.Vlasova, O.A.Bogdanova, E.I.Zhilyaeva, R.N.Lyubovskaya, J.Olejniczak, H.Kobayashi, A.Kobayashi: "Comparative Mid-Infrared Study of Molecular Superconductor κ -BETS₄Hg_{2.89}Br₈ and Metal κ -BETS₄Hg₃Cl₈."
- 3) H.J.Lee, G.B.Cui, H.Fujiwara, H.Kobayashi, E.Fujiwara, A.Kobayashi: "Development of New Magnetic Organic Conductors Based on π Donor Molecules with Stable Organic Radical Part."
- 4) N.Spitsina, A.Dubrovskii, E.Yagubskii, L.Buravov, G.Shilov, O. Dyachenko, Y.Okano, H.Kobayashi, A.Kobayashi: "[BETS]₂ · C₆₀ Complex and BETS Salts with Square-Planar Platinat (II), Nickelate (II) Anions: (BETS)₄ · Pt(CN)₄."

日本化学会第 83 春季年会(2003) 早稲田大学西早稲田キャンパス 平成 15 年 3 月 18 日 ~ 21 日

- 1) 二価の磁性アニオンを有する TTP 錯体の構造および物性 (東大理・分子研) 草本 哲郎・藤原 絵美子・崔 亨波・小林 昭子・大塚 岳夫・藤原 秀紀・小林 速男
- 2) TTF 型ジチオレン配位子にフッ素を有する置換基を導入した中性遷移金属錯体 [M(hfdt)₂] (M = Au, Ni) の合成と物性 (東大院理・分子研) 佐々 匡昭・藤原 絵美子・小林 昭子・藤原 秀紀・大塚 岳夫・小林 速男
- 3) 単一種分子性金属 [Ni(tmdt)₂] の電子構造 (産総研ナノテク・フロリダ州立大・物材機構・分子研・東大院理・CREST) 田中 寿・徳本 圓・BROOKS, James S.・CHOI, Eun Sang・GRAF, DAVID・安塚 周磨・宇治 進也・小林 速男・小林 昭子

Functional Organic and Inorganic Materials with Electrical Conductivity, Superconductivity, Ferromagnetism and Other Functions, Rennes-Japan Meeting Rennes (France) Sep.27-28, 2003

- 1) H.Kobayashi, H.J.Lee, H.B.Cui, H.Fujiwara, E.Fujiwara, A.Kobayashi: "Crystal Structures and Physical Properties of Magnetic Organic Conductors Based on π Donor Molecules with Stable Organic Radical Part."

分子構造総合討論会 2003 京都テルサ 2003 年 9 月 24 日 ~ 27 日

- 1) 単一成分分子から成る TTF 型ジチオラトコバルト錯体の合成、構造と物性 (東大院理・名大院工・分子研・科技団 CREST) 藤原絵美子・小林昭子・藤城雄一・西堀英治・高田昌樹・坂田誠・藤原秀紀・小林速男
- 2) 拡張 TTF 型ジチオレン配位子を有する単一成分分子性金属 [Ni(tmdt)₂] の構造 (東大院理¹・産総研²・分子研³・科技団 CREST⁴) 鈴木和佳子¹・藤原絵美子¹・小林昭子¹・田中寿²・藤原秀紀^{3,4}・岡野芳則³・小林速男^{3,4}

- 3) TSF 骨格を有する中性遷移金属錯体[Ni(tsfedt)₂]の合成、構造、物性 佐々匡昭 (東大院理、COE)・藤原絵美子 (東大院理、COE)・小林昭子 (東大院理、COE)・瀧宮和男 (広大院工)・大坪徹夫 (広大院工)・藤原秀樹 (IMS, JST CREST)・小林速男 (IMS, JST CREST)
- 4) BETS と MX₄⁻ (M=In, Tl, X=Cl, Br)アニオンとの分子性伝導体の構造と伝導性 (分子研, CREST¹, 東大院理²) 崔亨波¹, 岡野芳則¹, 藤原秀紀^{1,2}, 小林速男^{1,2}, 小林昭子²
- 5) 二価の無機アニオンを有する BDT-TTP 錯体の系統的研究 (東大院理¹, 分子研², 科技団 CREST³) 草本哲郎¹, 藤原絵美子¹, 小林昭子¹, 崔亨波^{2,3}, 大塚岳夫², 藤原秀紀^{2,3}, 小林速男^{2,3}
- 6) 単一成分分子性金属 Ni(tmtdt)₂,および類縁体の電子構造 (分子研¹, CREST², 産総研³, 東大院理⁴) 岡野芳則¹, 小林速男^{1,2}, 田中寿^{2,3}, 徳本圓^{2,3}, 藤原絵美子⁴, 小林昭子⁴
- 7) ピリダジン環を有する非対称ドナー分子を用いた有機伝導体の構造と物性 (分子研¹, 総研大², JST/CREST³, 東大院理⁴) 大坪才華^{1,2}, 高橋一志^{1,3}, 崔亨波^{1,3}, 藤原秀紀^{1,2,3}, 小林速男^{1,2,3}, 藤原絵美子⁴, 小林昭子⁴
- 8) 近赤外ラマン分光によるイオン液体物質の融解過程における構造変化 (東大院理) 林賢, Satyen Saha, 小澤亮介, 小林昭子, 浜口宏夫
- 9) PROXYL ラジカルを有する TTP ドナーのカチオンラジカル塩の構造と物性 (分子研¹, JST/CREST², 東大院理³) 藤原秀紀^{1,2}, 崔亨波^{1,2}, 李夏珍¹, 小林速男^{1,2}, 藤原絵美子³, 小林昭子³

日本化学会第 83 春季年会(2003) 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス 平成 16 年 3 月 25 日~29 日

- 1) 拡張 TTF 型ジチオラト配位子を有する単一成分分子性伝導体[ZnL₂](L = tmtdt, dmdt, dt)の合成および物性 (東大院理¹,分子研²,JST/CREST³) 山本貴美子¹,藤原絵美子¹,小林昭子¹,崔亨波^{1,2},小林速男^{1,2}
- 2) PROXYLラジカルを有するTTPドナーとMCl₄⁻ (M = Fe, Ga)錯体の構造と物性 (東大院理¹,分子研²,JST/CREST³) 崔亨波^{2,3}, 李夏珍², 藤原秀紀², 高橋一志^{2,3}, 大坪才華², 小林速男^{2,3}, 藤原絵美子¹, 小林昭子¹
- 3) TEMPOラジカルを有するドナー分子の合成と物性 (東大院理¹,分子研²,JST/CREST³) 大坪才華², 崔亨波^{2,3}, 高橋一志^{2,3}, 藤原秀紀², 小林速男^{2,3}, 藤原絵美子¹, 小林昭子¹