

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 10 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20350069

研究課題名（和文）新規な電子機能を持つ単一分子性金属の開発

研究課題名（英文） Development of Single-component Molecular Metals with New Electronic Functions

研究代表者

小林 昭子 (KOBAYASHI AKIKO)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：50011705

研究成果の概要（和文）：

本研究は分子の電子状態制御により新たな機能性物質の開発を目指すとともに、その物理化学的な特性を解明し、新たな分子物質の開発に寄与する事が目的である。主として中心金属選択や配位子修飾による分子軌道設計に基づき、単一分子性伝導体における多軌道起源の新電子相を探索する。

研究成果の概要（英文）：

The aims of this research are developing new functional materials and clarifying their physical properties. Based on molecular design by selecting the central metal atoms and modifying ligands new electronic materials of single-component molecular conductors are developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	3,200,000	960,000	4,160,000
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性化学

キーワード：単一分子性金属、 $\pi$ -d 相互作用、反強磁性相転移、分子性伝導体

## 1. 研究開始当初の背景

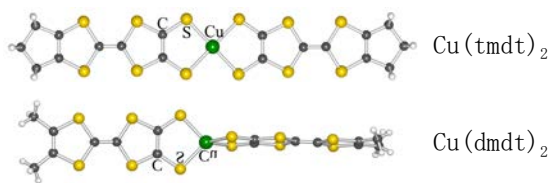
単一分子性金属は一種類の分子が自己集積して自然に金属結晶を作り出すという、従来にはない新しい特性を持つ。[Ni(tmdt)<sub>2</sub>]は同一分子(Ni(tmdt)<sub>2</sub>)が自己集積して出来た初めての単一分子性金属である。この分子の中心金属の Ni を他の遷移金属原子に置換すると結晶構造を同型に保ったままで電子物性が大きく異なる一連の単一分子性金属[M(tmdt)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, Pt, Au)を作ることが出来る。例えば[Au(tmdt)<sub>2</sub>](tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate)の構造は最初の単一分子性金属[Ni(tmdt)<sub>2</sub>]と殆ど同じであり、低温まで金属的な伝導性を示すが、110

K という分子性金属としては“破格の高温”で磁気秩序と金属電子が共存する反強磁性金属に転移する。この単一分子性反強磁性金属( $T_N=110$  K)である[Au(tmdt)<sub>2</sub>]の磁気転移については未だ十分な理解に達していないため、放射光を用いた粉末X線解析により、9 Kの低温まで構造を調べた。磁気転移温度近傍で種々の「構造異常」が出現することが明らかとなった。例えば結合距離 Au-S は室温から相転移温度まで温度低下に伴い結合距離が長くなり、100 K 近傍で約 0.008 Å だけ縮んでいる。これは第一原理計算によって提案されている相転移温度  $T_N$  での「分子内反強磁性スピン分布」の発生によるものと考えている。

つまり計算では中心金属の Au にはスピン密度が存在しておらず、分子内では反強磁性的なスピン配列が実現することが示された。反強磁性に転移したとたん中心の金原子の上にスピン密度が存在しない状態が生じるとすると、Au-S 結合は反結合性軌道と考えられるので、Au-S 距離は短くなることが推定出来、第一原理計算を支持する一つの証拠が得られた。このように単一分子性伝導体の構造と電子状態の研究からその物性を明らかにする取り組みが進行している。

## 2. 研究の目的

1. で述べたように、単一分子性金属で同型構造を保ったまま中心金属を Cu とする事が出来れば、Cu の 3d 軌道のエネルギーが伝導バンドを形成している分子全体に広がった  $\pi$  分子軌道のエネルギーと同程度になると予想されるので、 $\pi$  および d 電子系の相互作用によって、前例のない興味深い磁気伝導物性が実現する可能性が考えられる。このような観点から本研究は主として銅の単一分子性伝導体の合成に主として目標を絞り、結晶構造決定、物性評価について研究を行った。



## 3. 研究の方法

配位子は既知の合成法に従って合成し中性錯体  $[M(tmtdt)_2]$  ( $M = Ni, Cu \dots$ ) および  $[M(dmtdt)_2]$  の結晶はそれぞれ  $(TBA)_2[M(tmtdt)_2]$  および  $(TBA)_2[M(dmtdt)_2]$  の電気化学的酸化により合成した。 $[Cu(tmtdt)_2]$  に限らず、単一分子性金属では物性測定 (特に電気伝導度) が可能な大きさの単結晶を作成することが困難である場合が多く、物性研究の大きな障害となっている。伝導度の測定が可能なサイズを持つ単結晶 (0.1mm 以上) の作成の試み (溶媒を代える、支持電解質を代える、電流電圧を工夫する等) を行っている。物性を明らかにするため、四端子伝導度測定、13 K までの低温 X 線構造解析、磁化率測定、ESR 測定およびダイヤモンドアンビルセルを用いた単結晶高圧下伝導度測定等を行った。

## 4. 研究成果

(1) 構造解析の結果  $[Cu(tmtdt)_2]$  はこれまでの  $[M(tmtdt)_2]$  ( $M = Ni, Au, Pt$ ) と同型構造をしている事が判明した。中性錯体の構造に関して石橋等は孤立分子の全エネルギーを二面角の関数として調べ、 $Cu(dmtdt)_2$  も  $Cu(tmtdt)_2$  も二面角  $80^\circ$  が最もエネルギーが

低いと結論している。従って  $Cu(tmtdt)_2$  については、結晶中での分子末端のグループの“パッキング(立体障害)”によって平面構造がより安定化している事を予想させる。また、 $[Cu(tmtdt)_2]$  が  $[Ni(tmtdt)_2]$  と同型であったことから、 $\pi$  電子系は  $[Ni(tmtdt)_2]$  や  $[Au(tmtdt)_2]$  同様、3次元金属バンドを形成する傾向を持つものと考えられる。 $[M(tmtdt)_2]$  系の伝導バンドは基本的に  $sym-L \pi$  (HOMO) と  $asym-L \pi$  (LUMO) によって形成される事が知られているが (Fig. 1)、予想されたように、 $M = Cu$  では  $d_{xy}$  対称を持つ  $pd \sigma$  (-) が  $sym-L \pi$ ,  $asym-L \pi$  (d) と殆ど同じ程度のエネルギーを持つことがわかった。従来、平面分子の

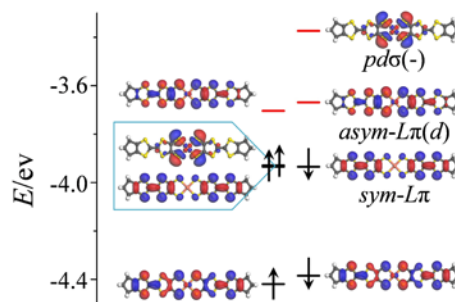


Fig. 1  $Cu(tmtdt)_2$  の分子軌道計算

作る 3次元  $\pi$  伝導バンドのフェルミレベル近傍に分子中心に局在する  $pd \sigma$  (-) 軌道が位置するような伝導体は例がなく、興味深い磁気伝導物性の実現が期待される系である。粉末結晶を押し固めた試料の電気伝導度は他の  $[M(tmtdt)_2]$  と比べて非常に低い値を示した ( $\sigma$  (RT)  $\sim 7 \text{ S cm}^{-1}$ )。恐らく  $\pi$ -d 相互作用を通して、 $\pi$  電子系のフェルミ面が消失したものと考えられる。磁化率は 1D ハイゼンベルグ鎖 ( $J = 117 \text{ cm}^{-1}$ ) の振舞いを示し (Fig. 2)、結晶中には  $pd \sigma$  (-) 軌道に由来する a 軸方向に平行な一次元的スピン鎖と  $\pi$  伝導バンドが共存する事が示唆された。更に ESR 測定、

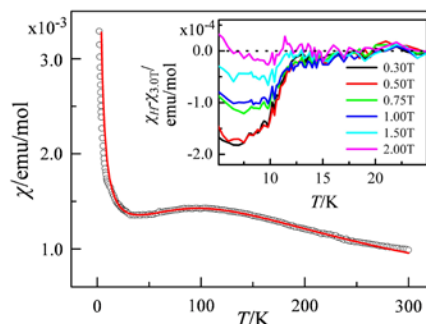


Fig. 2  $[Cu(tmtdt)_2]$  の磁化率

NMR 測定から 13 K に反強磁性相転移が存在することが示された。一方、高圧下では粉末結晶試料であるにもかかわらず、電気伝導性は

著しく上昇し、15 kbar では室温で  $110 \text{ S cm}^{-1}$  に達することが判った。電気抵抗の温度依存性は半導体的であったが、少なくとも高圧下では単結晶では金属に転移しているものと考えられる。

一方、 $[\text{Cu}(\text{dmdt})_2]$  系については、低温構造と物性を更に詳しく調べることを目的として、良質の単結晶試料の合成、四端子伝導度測定、13 K までの低温 X 線構造解析、ESR 測定およびダイヤモンドアンビルセルを用いた単結晶高圧下伝導度測定を行った。Fig. 3 に伝導度の温度変化を示す。得られた単結晶の室温伝導度は  $110 \text{ S cm}^{-1}$  であり、以前粉末で報告した伝導度 ( $\sigma(\text{RT}) \approx 3.5 \text{ S cm}^{-1}$ ) に比べ非常に大きく、また以前の半導体的な温度依存性と異なり、室温から 270 K まで抵抗が温度の低下とともに僅かに減少し、金属的温度依存性がみられた。それ以下で抵抗はゆっ

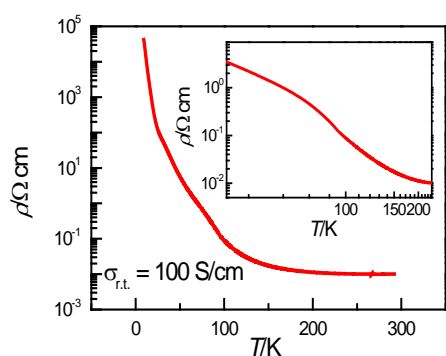


Fig. 3  $[\text{Cu}(\text{dmdt})_2]$  の伝導度

くり上昇し始め 100K 付近で急激に上昇し絶縁化が見られた。単結晶 X 線構造解析を 300 K-13 K の温度範囲で行なったが、伝導性の大きな違いにもかかわらず、構造は基本的には既報の通りであった (*JACS*, 2002, 124, 10002)。また構造の温度変化を吟味した結果、格子定数の温度変化には特に大きな異常は観測されなかった。Fig. 4 に  $\text{Cu}(\text{dmdt})_2$  の 13 K での結晶構造を示す(配位子 dmdt の結晶中での配列の様子が著名な有機超伝導体である  $\kappa$  型の ET 伝導体に類似している)、ここでは  $\text{Cu}(\text{dmdt})_2$  の結晶構造を

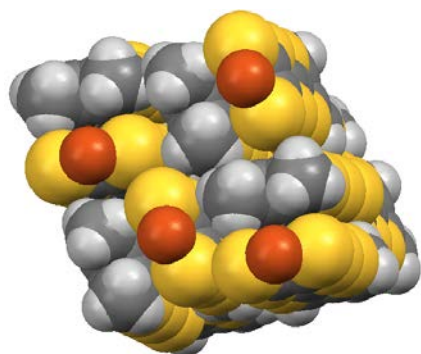


Fig. 4  $\text{Cu}(\text{dmdt})_2$  の  $\kappa$  型結晶構造

仮に、 $\kappa$  型構造と名付ける)。Spring-8 粉末回折から多形の存在が予想されているので、 $\kappa$  型結晶のみを一つずつ選別し、多結晶試料を用いて磁化率および ESR 測定を行った。磁化率は 100K 以上では Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.375$ 、 $\theta = 180 \text{ K}$  と大きな反強磁性相互作用が観測された。ESR では以前の測定では明確でなかった 100 K 付近に明瞭な磁気転移を観測する事が出来た (Fig. 6)。室温付近では線幅が非常に大きいので、強度の詳しい解析は難しいが、200 K 付近から強度は増大し 97 K 付近で最大となり、それより低温で信号強度は消失した。97 K で反強磁性状態への相転移が起っているものと考えられる。線幅は 200 K で 500 G、97 K でも 180 G 程度

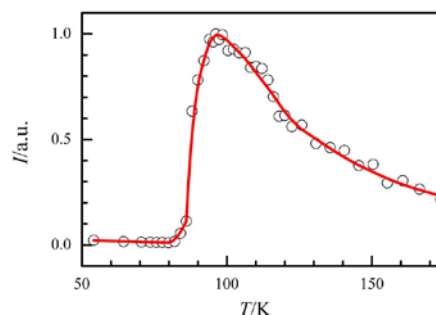


Fig. 5  $[\text{Cu}(\text{dmdt})_2]$  のスピン磁化率

であり、g 値は 200 K-100 K で 2.012-2.025 であった。また DAC を用い単結晶高圧下伝導度測定を行なった (3.3-9.3GPa)。高圧下 3.3GPa でも 100 K での絶縁化が押さえられ、6.0 GPa では 1.9 K まで金属状態が保たれた。

(2) 磁性アニオンサイトと  $\pi$  伝導層が空間的に分離している従来の有機磁性伝導体と異なり、 $\pi$  電子系に取り囲まれて  $d$  電子系が存在し、強い  $\pi$ - $d$  相互作用を期待できる単一分子性金属系の利点を用い、分子性 (稀薄) 磁性合金を作成する事をめざし、 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{tmdt})_2]$  ( $x \approx 0.098, 0.13, 0.18, 0.27$ ) の合成を行い、磁性、伝導性を調べた。 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{tmdt})_2]$  の磁化率は 50 K 以上では金属常磁性を示すが、低温での  $\chi T$  の温度変化は、 $\text{Cu}(\text{tmdt})_2$  の  $pd\sigma$  (-) に由来すると推定される磁気モーメントが 30K 以下で成長し、10K 以下で消失していく事を示唆している。磁場を強くしていくとこの異常は消失する。この様な振る舞いは  $x = 0.13-0.18$  で最もよく観測され、 $x = 0.27$  では見えなくなった。 $x \approx 0.11$  の単結晶伝導度測定を行い、格子振動等によると考えられる抵抗の温度変化を差し引くと、残りの抵抗は 8-20 K で  $\log T$  に比例して増大する事が判明した。単一分子金属

の合金を用いて初めての「分子性 Kondo 系」を実現する事が出来たものと考えている。

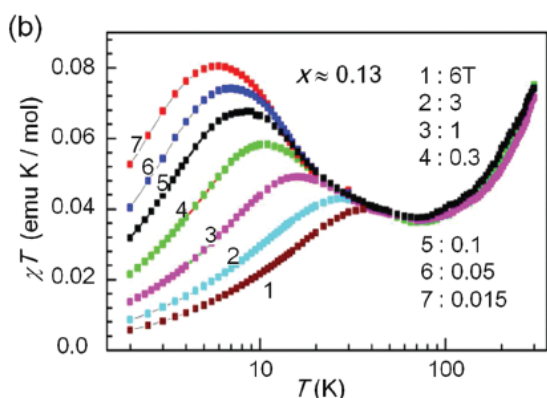


Fig. 6 稀薄磁性合金  $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{tmdt})_2]$  ( $x = 0.13$ ) の磁化率の磁場変化

(3) 以前、含 Se 拡張 TTF 配位子を持つ 1:1 錯体  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmstfdt})_2]$  は室温伝導度が小さいにもかかわらず、「弱い金属的な伝導性」を示し、約 150K で絶縁化転移を示す事を報告した。この奇妙な伝導性の起源を調べるためにこの塩の構造、伝導性を再吟味した。その結果 fresh な結晶は Mott 絶縁体であるが、空气中で保存すると時間経過とともに抵抗が減少し 50 日で 4 桁程も低下する事が判明し、結晶表面の酸化により carrier doping が起こり金属化するという興味深い物質であることが判った。またこの過程で、3:2 という組成比を持つ結晶、 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Ni}(\text{dmstfdt})_2]_2$  を見出した。結晶は単位格子内に 32 分子の  $[\text{Ni}(\text{dmstfdt})_2]$  を含む非常に複雑な構造をした層状伝導体であるが、-1 価と-2 価の分子が配列した電荷秩序状態にあり半導体状態を示すことが判明した。

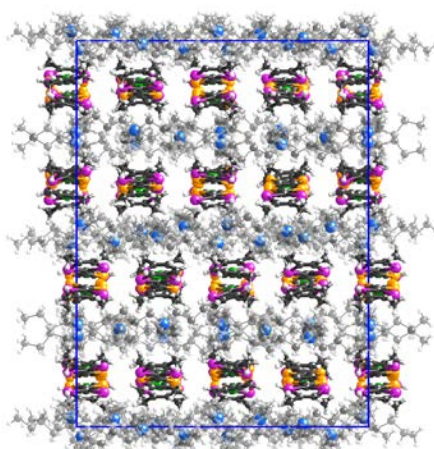


Fig. 7  $[\text{Ni}(\text{dmstfdt})_2]$  の結晶構造

先に記載した  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]_{1-x}[\text{Cu}(\text{tmdt})_2]_x$  合金の他に、以前超伝導の兆候が見えた  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]_{1-x}[\text{Au}(\text{tmdt})_2]_x$  合金と類似の  $[\text{Pt}(\text{tmdt})_2]_{1-x}[\text{Au}(\text{tmdt})_2]_x$  単結晶の合成と物性測定を再開している。また配位子末端がフレキシブルなアルキル系や S-アルキル系の配位子をもつ中性金錯体、中性銅錯体を中心に物性的に興味ある単一分子性伝導物質の探索を進めている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. “Charge Ordering and Carrier Generation by Air Oxidation of a Nickel Complex with Selenium-Containing Extended-Tetrathiafulvalenedithiolate Ligands”, H. Yajima, B. Zhou, E. Fujiwara, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **51**, 2731-2733 (2012). (査読有り) DOI: [10.1021/ic2026768](https://doi.org/10.1021/ic2026768)
2. “Molecular Alloy with Diluted Magnetic Moments—Molecular Kondo System”, Y. Idobata, B. Zhou, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **134**, 871-874 (2012). (査読有り) DOI: [10.1021/ja210019v](https://doi.org/10.1021/ja210019v)
3. “Single-component Layered Molecular Conductor,  $[\text{Au}(\text{ptdt})_2]$ ”, B. Zhou, H. Yajima, Y. Idobata, A. Kobayashi, T. Kobayashi, E. Nishibori, H. Sawa, H. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **41**, 154-156 (2011). (Editor’s Choice). (査読有り) DOI: [10.1246/cl.2012.154](https://doi.org/10.1246/cl.2012.154)
4. “Magnetic Single-Component Molecular Conductors Exhibiting Strong  $\pi$ -d Interactions”, A. Kobayashi, B. Zhou, H. Kobayashi, *Polyhedron*, **30**, 3298-3299 (2011). DOI: [10.1016/j.poly.2011.07.027](https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.07.027)
5. “Studies on Molecular Conductors-From Organic Semiconductors to Molecular Metals and Superconductors”, H. Kobayashi, A. Kobayashi and H. Tajima, *Chemistry-An Asian Journal*, **6**, 1688-1704 (2011). (査読有り) DOI: [10.1002/asia.201100061](https://doi.org/10.1002/asia.201100061)
6. “The First BETS Radical Cation Salts with Dicyanamide Anion: Crystal Growth, Structure and Conductivity Study”, N. D. Kushch,; L. I. Buravov, A. N. Chekhlov, N. G. Spitsina, P. P. Kushch, E. B. Yagubskii, E. Herdtweck, A. Kobayashi, *J. Solid. State. Chem.*, **184**, 3074.(2011). (査読有り) doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.001
7. “Single-Component Molecular Conductor  $[\text{Cu}(\text{tmdt})_2]$  Containing an Antiferromagnetic

- Heisenberg Chain”, B. Zhou, H. Yajima, A. Kobayashi, Y. Okano, H. Tanaka, T. Kumashiro, E. Nishibori, H. Sawa and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **49**, 6740-6747 (2010). (査読有り) DOI:10.1021/ic100845f
8. High-Pressure (up to 10.7 GPa) Crystal Structure of Single-Component Molecular Metal [Au(tmdt)<sub>2</sub>]: Y. Okano, B. Zhou, H. Tanaka, T. Adachi, Y. Oishi, M. Takata, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7169-7174 (2009). (査読有り) DOI:10.1021/ja9010018
  9. Single-component Molecular Conductor [Pt(tmdt)<sub>2</sub>] (tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate) — An Advanced Molecular Metal Exhibiting High Metallicity: B. Zhou, A. Kobayashi, Y. Okano, T. Nakashima, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Tokumoto, and H. Kobayashi, *Adv. Mater.* **21**, 3596-3600, (2009). (査読有り) DOI:10.1002/adma.200803116
  10. “Metallization of the single component molecular semiconductor [Ni(ptdt)<sub>2</sub>] under very high pressure”, H. Cui, J. S. Brooks, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6358-6359 (2009). (査読有り) DOI:10.1021/ja901553z
  11. “Structural Anomalies Associated with Antiferromagnetic Transition of Single-Component Molecular Metal [Au(tmdt)<sub>2</sub>]”, B. Zhou, A. Kobayashi, Y. Okano, H. Cui, D. Graf, J. S. Brooks, T. Nakashima, S. Aoyagi, M. Sakata and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **48**, 10151-10157 (2009). (査読有り) DOI:10.1102/ic9001172u
- [学会発表] (計 20 件)
- (1) “層状構造を持つ単一成分分子性伝導体—[Au(ptdt)<sub>2</sub>]の合成と物性”, 周彪, 矢島寛之, 井戸端裕樹, 小林昭子, 小林速男, 日本化学会第92春季年会(慶應大学, 日吉, 2012年3月25-28日)
  - (2) “セレン原子を導入した拡張 TTF 型ジチオラトニックル錯体の合成および物性”, 矢島寛之, 周彪, 小林昭子, 小林速男, 日本化学会第92春季年会(慶應大学, 日吉, 2012年3月25-28日)
  - (3) “稀薄な磁気モーメントを持つ分子性合金—分子性近藤系”, 井戸端裕樹, 周彪, 小林昭子, 小林速男, 日本化学会第92春季年会(慶應大学, 日吉, 2012年3月25-28日)
  - (4) “新規な電子機能性を示す分子物質の開発—分子性稀薄磁性合金と巨大な誘電異常を示す有機ペロブスカイト” 小林昭子, 周彪, 小林速男, 新学術領域研究 “分子自由度が拓く新物質科学” 第6回領域会議(仙台, 2012年1月5-7日)
  - (5) “銅原子を含む単一分子性伝導体の構造と物性”, 小林昭子, 周彪, 小林速男, 分子アンサンブル2011(理研, 2011年11月10-12日)
  - (6) “金属錯体ポリマー結晶を用いた新しい誘電体の開発”, 周彪, 小林昭子, 小林速男, 分子アンサンブル2011(理研, 2011年11月10-12日)
  - (7) Single-component Multifrontier  $\pi$ - $d$  System, [Cu(dmdt)<sub>2</sub>] with Twisted Molecular Structure and Magnetic Phase Transition around 100 K”, A. Kobayashi, Y. Idobata, B. Zhou, and H. Kobayashi, *The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September 25-30, 2011.
  - (8) “Vortex Dynamics in Superconducting State for  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>”, S. Uji, T. Terashima, A. Harada, S. Tsuchiya, N. Kurita, K. Kodama, K. Sugii, B. Zhou, H. Kobayashi and A. Kobayashi, *The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September 25-30, 2011.
  - (9) “Magnetic Field Effect on Antiferromagnetic Insulating State of  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>”, H. Akiba, K. Nobori, K. Shimada, Y. Nishio, K. Kajita, R. Kato, B. Zhou, A. Kobayashi and H. Kobayashi, *The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September 25-30, 2011.
  - (10) “Heat Capacity Measurements of magnetic conductor  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeX<sub>4</sub>”, S. Fukuoka, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *The 9th*

- International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September 25-30, 2011.
- (11) “Exchange interaction between conduction  $\pi$  and localized d spins in the field induced superconductor,  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>”, K. Hiraki, T. Takahashi, H. Akiba, Y. Nishio, B. Zhou, A. Kobayashi and H. Kobayashi, *The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September 25-30, 2011.
- (12) “Peculiarities of BETS electrocrystallization in the presence of transition metal dicyanamides. The first BETS radical cation salts with dicyanamide anion: crystal growing, structure and conductivity study”, D. Kushch, L. I. Buravov, A. N. Chekhlov, N.G. Spitsina, P. P. Kushch, E. B. Yagubskii, E. Herdtweck, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September 25-30, 2011.
- (13) “Diverse Magnetic Properties of [M(tmdt)<sub>2</sub>] (M = Au, Cu) Studied by <sup>1</sup>H-NMR”, R. Takagi, K. Miyagawa, K. Kanoda, B. Zhou, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September 25-30, 2011.
- (14) “Development of Molecular Materials with Electronic and/or Magnetic Functions”, H. Kobayashi, B. Zhou, A. Kobayashi, *The XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography*, Madrid, Spain, August 22-30, 2011.
- (15) “Magnetic Single-Component Molecular Conductors Exhibiting Strong  $\pi$ -d Interactions”, A. Kobayashi, B. Zhou and H. Kobayashi, *The 12<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets*, Beijing, China, October 8-12, 2010.
- (16) “Single-component Molecular Conductors -New Multi-frontier  $\pi$ -d System”, A. Kobayashi, B. Zhou and H. Kobayashi, *Kyoto International Conference Center*, Kyoto, Japan, September 4-9, 2010.
- (17) “Single-component Molecular Conductors [M(tmdt)<sub>2</sub>]: New  $\pi$ -d System with Strong Three-dimensionality (M = Ni, Pt, Au and Cu; tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate)” A. Kobayashi, B. Zhou, H. Kobayashi, I.F. Schegolev Memorial Conference Low-Dimensional Metallic and Superconducting Systems”, Russian Academy of Science, Institute of Solid State Physics, Chernogolovka, Moscow, October 11-16, 2009.
- (18) “Possibilities of Pressure-induced Metallization of Molecular Crystals, TMTTeN and [Ni(ptdt)<sub>2</sub>] and Anomalous Phase Transitions of Molecular Conductors Based on Transition Metal Complex Molecules with Extended-TTF Ligands” H. Kobayashi, B. Zhou, A. Kobayashi, H. B. Cui, J. S. Brooks, I.F. Schegolev Memorial Conference Low-Dimensional Metallic and Superconducting Systems” Russian Academy of Science, Institute of Solid State Physics, Chernogolovka, Moscow, October 11-16, 2009.
- (19) “A New Single-component Magnetic Molecular Conductor [Cu(tmdt)<sub>2</sub>] (tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate)”, A. Kobayashi, B. Zhou, H. Kobayashi, H. Tanaka, E. Nishibori, H. Sawa, ISCOM2009, Hokkaido Niseko, Sept 12-17, 2009.
- (20) “Structural Studies on [Au(tmdt)<sub>2</sub>] and Metallization of [Ni(ptdt)<sub>2</sub>] at High Pressure”, H. Kobayashi, B. Zhou, A. Kobayashi, H. Tanaka, Y. Okano, E. Nishibori, M. Sakata, H. Cui, J. Brooks, ISCOM2009, Hokkaido Niseko, Sept 12-17, 2009.
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
小林 昭子 (KOBAYASHI AKIKO)  
日本大学・文理学部・教授  
研究者番号：50011705
- (2) 研究分担者  
周 彪 (ZHOU BIAO)  
日本大学・文理学部・助教  
研究者番号：80434067
- (3) 連携研究者  
なし