

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」

平成 14 年度採択研究代表者

小林 速男

(自然科学研究機構・分子科学研究所 教授)

「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」

1. 研究実施の概要

新規な機能性分子物質の開発および極微小サイズの分子物質の物性評価のための新しい技術の開拓を図るとともに、分子物質のデバイス機能の開拓を目指した新規な分子物質の開発研究を行い、分子ナノワイヤ・分子ナノパターンニングの研究などを進めた。極微小サイズの分子物質の物性評価の新技術の開発研究では、これまで単一分子性金属の磁気的量子振動の観測を報告し、有機反強磁性伝導体では微小結晶の磁気トルク実験等を報告してきたが、今年度はマイクロ楕形電極を用いた微小結晶の伝導度測定により単一分子性金属、 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ が 100K という、従来に例を見ない高い反強磁性転移温度を持つ分子性金属であることを明瞭に示す実験結果を得た。新しい磁性伝導体の開発の試みでは、外場応答を示すスピントロニクスオーバー伝導体、屈曲形分子による新規磁性伝導体開発および $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 分子が独立な磁性層と伝導層を形成する新規な磁性伝導体などの合成・物性評価がなされた。また、水素結合を持つ分子性結晶の誘電特性の研究などの新たな試みも行われた。分子ナノワイヤの開発については、分子ナノワイヤと金ナノ粒子から形成されるナノネットワークを構築とその電気伝導特性の解明がなされた。相分離 LB 幕の構造制御によりナノワイヤを作成し、その構造を鋳型として銅ナノワイヤを作成する試みもなされた。

2. 研究実施内容

本研究計画では分子デバイス機能の探索を目指した新規な機能性分子物質の開発、従来は不可能であった微小な分子物質試料の物性評価技術の開発および分子ナノワイヤの開発と物性評価の研究などを進めている

微小試料の物性評価技術に関しては微少単結晶試料の磁気トルク測定については、これまで初めての単一分子性金属 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ (図1参照)のフ

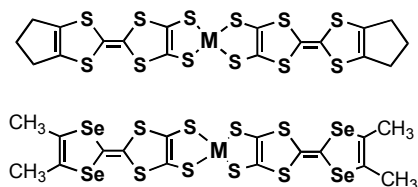


図1 $[\text{M}(\text{dmdt})_2]$ (上) および
 $[\text{M}(\text{dmdt})_2]$ (下) (M=Ni,Au)

エルミ面の決定などの成果を報告してきたが、新たに、櫛形電極を用いて大きな ($> 100 \mu\text{m}$) 単結晶試料を育成することが困難な物質の電気的特性を測定する手法の開発に着手した。具体的には電気化学的手法により微少電極上に直接成長させた微小な多結晶試料の2端子法抵抗測定の温度変化を行うことにより、これまで粉末微結晶を加圧成形した試料では半導体的な特性しか示さなかったいくつかの物質で金属的な電気抵抗の温度依存性を初めて観測することに成功した。特に、分子性伝導体としては初めて100Kを越える高い温度で反強磁性金属に転移することが報告されている単一分子性金属、 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ では、予想通りヘリウム温度まで金属状態を保つことを証明することが出来た。同様な単一分子性伝導体、 $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ ($\text{dmdt} = \text{dimethyl tetrathiafulvalene dithiolate}$)についても、結晶成長を行い、電気伝導度の温度依存性を検討した。粉末微小結晶を加圧成形した試料が非金属的な温度依存性を示すのに対し、微小櫛型電極上に育成した微結晶試料は ($[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ や $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ と同様) 低温まで金属的な挙動を示すことを確認する事が出来た。また、粉末 X 線回折パターンを測定した結果、櫛型電極基板上で多くの $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ 分子が分子の短軸を基板に垂直に向けて成長していることが判明した。

分子集積体ナノワイヤ材料の開発の試みに関しては両親媒性マクロサイクリック bis-TTF 誘導体が形成する分子集合体ナノワイヤ ($2.5 \times 50 \times 1000 \text{ nm}$) を、Langmuir-Blodgett 法を用いて、直径 13 nm の金ナノ粒子と複合化させることで、ネットワーク構造の作製を行った。ネットワーク内での金ナノ粒子の占有状態が2次元パーコレーション閾値を越えた薄膜に着目して、金ナノ粒子間の多次元的なネットワークに起因する電気伝導性を評価した。室温付近では、半導体ナノワイヤの伝導物性に対応した挙動が観測されるのに対して、150 K 以下の温度領域においては、非常に小さな活性化エネルギーを有する伝導領域が出現した。また、6 K における電流-電圧 ($I-V$) 特性から、閾電圧を有する非線形的な $I-V$ 挙動が観測され、これは LB 膜中における単電子トンネル素子のランダムな多重接合に起因するクーロンブロックードと結論できる。低温におけるナノ粒子間のトンネル電流は、協奏的なランダムなトンネル接合に対応する $I \propto (V/V_{th} - 1)^\zeta$ に従って変化し、接合の次元性を表すパラメーター (ζ) は、金ナノ粒子間の2~3次元的なトンネル接合の形成を示唆した

また、分子間相互作用及び成膜条件の制御により、シランカップリング剤を含む混合 LB 膜の構造を制御することが可能となった。特定の条件下ではナノワイヤの形状を持つ混合 LB 膜が形成し、その膜を加熱処理、溶媒処理することによりテンプレートを作製した。このテンプレートの表面特性の違いを利用することにより、ワイヤー部分に選択的に金微粒子を固定した。固定した金微粒子を触媒として利用することにより、幅、高さともにナノスケールの銅ナノワイヤを作製することができた。

磁性有機超伝導体の新規物性としては昨年度に続き、新たに見出されたゼロ抵抗と金属抵抗の中間の一定抵抗状態について検討し、報告を行った(図2)。この抵抗一定状態は電流を c 軸方向(針状結晶の成長方向)に流し、磁場を ac 伝導面内で c 軸に垂直 $\pm 10^\circ$ 方向に磁場をかけた時に観測され、 λ 型 BETS 超伝導体 ($\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$) と磁場誘起超伝導体 ($\lambda\text{-(BETS)}_2\text{FeCl}_4$) の混晶で ($\lambda\text{-(BETS)}_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$)、極く

狭い範囲の混晶比($x=0.37\sim 0.4$)だけで実現する。今後この新規な抵抗状態が他の研究者によっても確認され、その原因の解明が進む事が期待される。

磁性分子性伝導体の開発に関しては、屈曲型ドナー分子を種々合成し、これらを用いて FeX_4^- 塩の作製と電気伝導・磁気性質について検

討し、強磁性分子性金属開発の大きな手掛かりを得た。また、外場応答する新しいタイプの伝導体としてスピノスオーバー伝導体の開発を試み、温度変化により伝導性を制御する手掛かりを得た。また、2種類の $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 層を持ち、それぞれが反強磁性相互作用する局在スピンと金属伝導を担っている新しいタイプの磁性伝導体の開発を行った。

最近、分子性結晶の誘電性が注目されている。本年度、 $-\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O}-$ 水素結合系分子性結晶 (Chloranilic acid)(1,2-diazine)の誘電特性を調べ、温度降下により $-\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O}-$ から $-\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O}-$ へプロトンが移動することによる、赤外透過率の変化、および、120 Kにおける誘電応答を見出した。

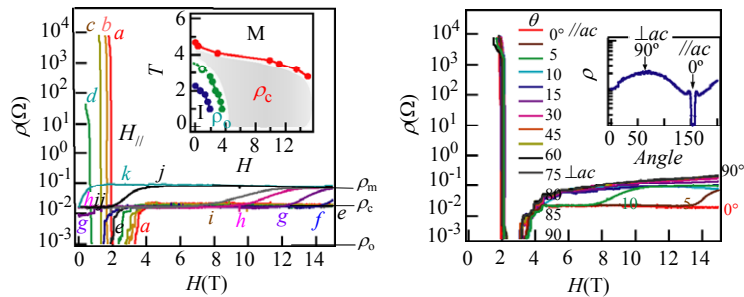


図 2 λ -(BETS) $_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ での抵抗一定状態の実現を示す低温 (1~4.5K, a~k)での抵抗の温度変化 (相図) (左) と抵抗の磁場方向依存性 (1 K)。

3. 研究実施体制

(1) 小林グループ

① 研究者名

小林 速男 (自然科学研究機構・分子科学研究所 教授)

② 研究項目

- ・ 磁性有機伝導体の開発と物性評価
- ・ 単一分子性金属の開発
- ・ 分子集積ナノ構造を利用した新規な分子機能性の開発

(2) 徳本グループ (分子性金属の開発と物性評価)

① 研究者名

徳本 圓 (防衛大学校 教授)

② 研究項目

- ・ 機能性分子物質の微小な試料の物性評価技術の開発と物性評価
- ・ 単一分子性金属の開発

(3)加藤グループ(超分子性導体)

①研究者名

加藤 礼三 ((独) 理化学研究所加藤分子物性研究室 主任研究員)

②研究項目

- ・微小電極による分子性導体の基板上単結晶成長とその電気特性評価
- ・超分子ナノワイヤーの合成・構造・物性解析
- ・伝導性アニオンラジカル塩への超分子相互作用の導入

(4)森グループ(新規電子物性創出)

①研究者名

森 初果(東京大学物性研究所 助教授)

②研究項目

- ・結晶中のプロトンダイナミクスによる機能発現を目指した、水素結合系分子性錯体の開拓。
- ・ $d\pi$ 系相互作用の強い磁性伝導体を目指した、超分子金属錯体の構築。

(5)杉本グループ(機能性分子導体合成)

①研究者名

杉本 豊成(大阪府立大学大学院理学系研究科 教授)

②研究項目

- ・屈曲型ドナー分子の合成、およびそれを用いた磁性 FeX_4^- ($X = Cl, Br$)イオンとの電荷移動塩の作製と電気伝導・磁気性質の検討
- ・リン脂質で修飾したシリコンウエハー電極を用いる分子伝導体ナノワイヤーの作製

(6)中村グループ(分子性金属の開発と物性評価)

①研究者名

中村 貴義(北海道大学電子科学研究所 教授)

②研究項目

- ・分子集積ナノワイヤーの開発と物性評価
- ・分子ローターを目指した超分子構造体の開発
- ・分子ナノパターンニングの研究

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- S. Otsubo, H.-B. Cui, H.-J. Lee, H. Fujiwara, K. Takahashi, Y. Okano, and H. Kobayashi, "A Magnetic

- Organic Conductor Based on a π Donor with a Stable Radical and a Magnetic Anion — A Step to Magnetic Organic Metals with Two Kinds of Localized Spin Systems”, *Chem. Lett.*, **35**, 130-131 (2006).
- B. Zhang, Z. M. Wang, Y. Zhang, K. Takahashi, Y. Okano, H. B. Cui, H. Kobayashi, K. Inoue, M. Kurmoo, F. L. Pratt and D. B. Zhu, “Hybrid Organic-Inorganic Conductor with a Magnetic Chain Anion: κ -BETS₂[Fe^{II}(C₂O₄)Cl₂] [BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *Inorg. Chem.*, **45**, 3275-3280 (2006).
 - S. Ichikawa, S. Kimura, H. Mori, G. Yoshida, and H. Tajima, “Antiferromagnetic Interaction Achieved by a 3-D Supramolecular Cu^{II} Complex with Pyrazino-Fused TTF as the Ligand [CuCl₂(BP-TTF)]”, *Inorg. Chem.*, **45**, 7575-7577(2006).
 - Y. Tatewaki, T. Akutagawa, T. Nakamura, H. Hasegawa, S. Mashiko, C. A. Christensen, J. Becher, Molecular-assembly nanostructures of 1:1 mixed Langmuir–Blodgett Films of Amphiphilic bis-TTF Macrocycle and F₄-TCNQ, *Colloids and Surfaces A*, **284-285**, 631-634 (2006).
 - M. Ashizawa, H. M. Yamamoto, A. Nakao, and R. Kato, “The First Methyl Antimony Linked Dimeric Tetrathiafulvalene and Tetraselenafulvalenes”, *Tetrahedron Letters*, **47**(50), 8937-8941 (2006).
 - T. Akutagawa and T. Nakamura, “Crystal and Electronic Structures of Hydrogen-bonded 2,5-Diamino-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone”, *Crystal Growth and Design*, **6**, 70-74 (2006).
 - T. Akutagawa, T. Motokizawa, K. Matsuura, S. Nishihara, S. Noro, T. Nakamura, “Structural Phase Transition of Magnetic [Ni(dmit)₂]⁻ Salts Induced by Supramolecular Cation Structures of (M⁺)([12]crown-4)₂”, *J. Phys. Chem. B* **110**, 5897-5904 (2006).
 - S. Ohira, Y. Shimizu, K. Kanoda, G. Saito, “Spin Liquid State in κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ Studied by Muon Spin Relaxation Method”, *J. Low Temp. Phys.*, **142**(3/4), 153-158 (2006).
 - K. Hiraki, H. Miyaffre, M. Horvatic, C. Berthier, H. Tanaka, A. Kobayashi, H. Kobayashi and T. Takahashi, “ π -d interaction in the field induced superconductor λ -(BETS)₂FeCl₄: Studied by Se⁷⁷ NMR”, *J. Low Temp. Phys.*, **142-4**, 185-190 (2006)
 - H. M. Yamamoto, H. Ito, K. Shigeto, I. Yagi, K. Tsukagoshi, and R. Kato, “Nano-Size Molecular Conductors on Silicon Substrate—Toward Device Integration of Conductive CT Salts(”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 215-220 (2006).
 - H. Sawa, Y. Wakabayashi, R. Tazaki, T. Kakiuchi, K. Kanoda, and R. Kato, “Role of Frustration in Quasi 1D Conductor —Charge Ordering and/or CDW in (R₁,R₂-DCNQI)₂M (M=Ag, Li, Cu) System”—, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 355-360 (2006).
 - K. Kubo, A. Nakao, Y. Ishii, M. Tamura, R. Kato, and G. Matsubayashi, “Two Electrically Different Molecular Conductors Based on Unsymmetrical Au(III)-Dithiolene Complexes with Similar Crystal Structures”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 413-416 (2006).
 - M. Ashizawa, A. Nakao, H. M. Yamamoto, and R. Kato, “Development of the First Methyl Antimony

Bridged Tetrachalcogenafulvalene Systems”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 449-452 (2006).

- Y. Ishii, N. Tajima, M. Tamura, and R. Kato, “An Interlayer Magnetoresistance Peak Effect below the Superconducting Transition Temperature in $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 511-514 (2006).
- K. Katayama, T. Nagai, H. Taniguchi, K. Satoh, N. Tajima, and R. Kato, “Anomalous Sign Change in Hall Coefficient of κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ under Pressure”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 515-518 (2006).
- T. Okuhata, T. Nagai, H. Taniguchi, K. Satoh, T. Itou, Y. Shimizu, K. Miyagawa, Y. Ishii, N. Tajima, and R. Kato, “High-Pressure Study of a Doped-Type Organic Superconductor, κ -(BEDT-TTF) $_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ ”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 547-550 (2006).
- H. Tanaka, S. Hara, M. Tokumoto, H.-B. Cui, H. Kobayashi and A. Kobayashi, “Observation of Antiferromagnetic Spin-Flop Transition in λ -type BETS salts using AFM Microcantilever”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142-4**, 605-608 (2006)
- M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, R. Kato, T. Kato, T. Nakamura, K. Furukawa, K. Hiraki, T. Takahashi, T. Yamamoto, and H. Tajima, “Electron Spin Dynamics in $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x(x<0.14)$, Ag)”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 617-620 (2006).
- K. Mizoguchi, Y. Shinohara, S. Kazama, M. Hiraoka, H. Sakamoto, R. Kato, K. Hiraki, and T. Takahashi, “Determination of the π -Charge Distribution of the DMe-DCNQI Molecule in $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{M}$, $\text{M}=\text{Li}$, Ag and Cu”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**(3/4), 625-628 (2006).
- S. Noguchi, T. Kosaka, M. Wang, H. Fujiwara, T. Sugimoto, T. Ishida, “A New Ferromagnetic Organic Semiconductor $(\text{BEDT-TTFVS})\cdot\text{FeBr}_4$ ”, *Low Temp. Phys.*, **CD850**, 1063-1064 (2006)
- S. Noguchi, A. Kuribayashi, T. Hiraoka, H. Fujiwara, T. Sugimoto, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kindo, T. Ishida, “High Field Magnetization of $(\text{Benzo-TTFVS})_2\text{FeBr}_4$ and $(\text{Benzo-TTFVO})_2\text{FeBr}_4$ ”, *J. Phys., Conf. Ser.*, **51**, 331-334 (2006)
- H. Fujiwara, K. Wada, T. Hiraoka, T. Hayashi, T. Sugimoto, and H. Nakazumi, “An Antiferromagnetic Semiconductor Based on Ethylenedioxytetrathiafulvaleno-thioquinone-1,3-dithiolemethide, $(\text{EDO-TTFVS})\cdot\text{FeBr}_4$ ”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**, 401-404 (2006)
- T. Hiraoka, H. Fujiwara, T. Sugimoto, L. Li, Y. Weng, K. Yokogawa, and K. Murata, “Magnetic Ion Salts Using Selenium Analogues of a New Donor Molecule, Benzotetrathiafulvalenothioquinone-1,3-dithiolemethide”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**, 433-436 (2006)
- L. Li, S. Yasuzuka, Y. Weng, K. Yokogawa, T. Fujimoto, T. Sugimoto, H. Fujiwara, T. Hayashi, T. Hiraoka, and K. Murata, “Evidence for the π - d Interaction Comparing Magnetoresistance in $(\text{EDT-DSDTFVO})_2\text{X}$, $\text{X}=\text{FeCl}_4$, GaCl_4 ”, *J. Low. Temp. Phys.*, **142**, 469-472 (2006)
- M. Teramura, K. Yokogawa, S. Yasuzuka, T. Sasaki, K. Wada, T. Hiraoka, T. Hayashi, H. Fujiwara, T.

- Sugimoto, and K. Murata, "Field-Induced Anomaly in the Magnetoresistance of (EDO-TTFVO)₂FeCl₄ below 1.5 K", *J. Low. Temp. Phys.*, **142**, 485-489 (2006)
- T. Fujimoto, S. Yasuzuka, K. Yokogawa, T. Hayashi, T. Hiraoka, H. Fujiwara, T. Sugimoto, M. Hedo, Y. Uwatoko, and K. Murata, "Pressure Effect on Insulating State in Ferrimagnetic π -*d* System (EDT-TTFVO)₂FeBr₄", *J. Low. Temp. Phys.*, **142**, 613-616 (2006)
 - B. Zhou, M. Shimamura, E. Fujiwara, A. Kobayashi, T. Higashi, E. Nishibori, M. Sakata, H.-B. Cui, K. Takahashi, H. Kobayashi, "Magnetic transitions of single-component molecular metal [Au(tmdt)₂] and its alloy systems," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3872-3873 (2006).
 - K. Kubo, A. Nakao, H. M. Yamamoto, and R. Kato, "Preparation and Characterization of Conducting Trimetallic Nickel-Dithiolene Complexes with Bridging Tetrathiooxalate Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(38), 12358-12359 (2006).
 - M. Tamura, A. Nakao, and R. Kato, "Frustration-Induced Valence-Bond Ordering in a New Quantum Triangular Antiferromagnet Based on [Pd(dmit)₂]", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**(9), 093701/1-093701/4 (2006).
 - R. Kato, A. Tajima, A. Nakao, and M. Tamura, "Two Pressure-Induced Superconducting Anion Radical Salts Exhibiting Different Spin States at Ambient Pressure", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(31), 10016-10017 (2006).
 - T. Hayashi, X.-W. Xiao, H. Fujiwara, T. Sugimoto, H. Nakazumi, S. Noguchi, T. Fujimoto, S. Yasuzuka, H. Yoshino, K. Murata, T. Mori, H. Aruga-Katori, "A Metallic (EDT-DSDFVSDS)₂·FeBr₄ Salt: Antiferromagnetic Ordering of *d* Spins of FeBr₄⁻ Ions and Anomalous Magnetoresistance due to Preferential π -*d* Interaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11746-11747 (2006)
 - H.-B. Cui, Z. Wang, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, "Ferroelectric Porous Molecular Crystal [Mn(HCOO)₆](C₂H₅OH), Exhibiting Ferrimagnetic Transition", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15074-15075 (2006).
 - Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Nakao, and R. Kato, "Multicomponent Molecular Conductors with Supramolecular Assemblies Prepared from Neutral Iodine-Bearing *p*BIB (*p*-Bis(iodoethynyl)benzene) and Derivatives", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**(7), 1148-1154 (2006).
 - R. Kondo, M. Higa, S. Kagoshima, H. Hoshino, T. Mori, and H. Mori, "Electrical and Structural Properties of θ -type BEDT-TTF Organic Conductors under Uniaxial Strain", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 044716(2006).
 - H. Mori, "Materials Viewpoint of Organic Superconductors", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 051003(2006).
 - M. Uruichi, K. Yakushi, H. M. Yamamoto, and R. Kato, "Infrared and Raman Studies of the Charge-Ordering Phase Transition at 170 K in the Quarter-Filled Organic Conductor, β "-(ET)(TCNQ)", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**(7), 074720/1-074720/10 (2006).
 - S. Ohira, M. Tamura, R. Kato, and M. Iwasaki, "Magnetic Order and Charge Separation in 2D Distorted

Triangular Lattice Systems β' -X[Pd(dmit)₂]₂”, *Physica B*, **374-375**, 122-125 (2006).

- S. Sugawara, T. Ueno, Y. Kawasugi, N. Tajima, Y. Nishio, and K. Kajita, “Out-of-Plane Resistance under Transverse Magnetic Field in Quasi-One-Dimensional Layered Metals”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**(5), 053704 (2006).
- K. Kajiyoshi, T. Kambe, M. Tamura, and K. Oshima, “Antiferromagnetic Ground State in Organic Quasi-1D Ferromagnet γ -Phase para-Nitrophenyl Nitronyl Nitroxide”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**(7), 074702-1 - 074702-7 (2006).
- H. Fujiwara, T. Hayashi, T. Sugimoto, H. Nakazumi, S. Noguchi, L. Li, K. Yokogawa, S. Yasuzuka, K. Murata, T. Mori, “Magnetoresistance Effects Evidencing the π - d Interaction in Metallic Organic Conductors, (EDT-DSDTFVO)₂·MX₄ (M = Fe, Ga; X = Cl, Br)”, *Inorg. Chem.*, **45**, 5712-5714 (2006)
- K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, Y. Einaga, O. Sato, “Electrical Conductivity Modulation Coupled to a High-Spin(Low-Spin Conversion in the Molecular System [Fe^{III}(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₃·CH₃CN·H₂O”, *Inorg. Chem.*, **45**, 5739-5741 (2006).
- T. Yamaguchi, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terashima, S. Uji, and H. M. Yamamoto, “Current-Voltage Characteristics of Charge-Ordered Organic Crystals”, *Phys. Rev. Letters*, **96**(13), 136602/1-136602/4 (2006).
- S. Uji, T. Terashima, M. Nishimura, Y. Takahide, T. Konoike, K. Enomoto, H.-B. Cui, H. Kobayashi, A. Kobayashi, H. Tanaka, M. Tokumoto, e. S. Choi, T. Tokumoto, D. Graf and J. S. Brooks, “Vortex Dynamics and the Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov State in a Magnetic-field-induced Organic Superconductor”, *Phys. Rev. Letters*, **97**, 157001-1-4 (2006)
- N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, “Electronic Phases in an Organic Conductor α -(BEDT-TTF)₂I₃: Ultra Narrow Gap Semiconductor, Superconductor, Metal, and Charge-Ordered Insulator”, *J. Phys. Soc. Jpn., Special Issue "Organic Conductors"*, **75**(5), 051010 (2006).
- Akutagawa and T. Nakamura, “Crystal and Electronic Structures of Hydrogen-bonded 2,5-Diamino-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinone”, *Crystal Growth and Design*, **6**, 70-74 (2006).
- T. Akutagawa, T. Motokizawa, K. Matsuura, S. Nishihara, S. Noro, T. Nakamura, “Structural Phase Transition of Magnetic [Ni(dmit)₂]⁻ Salts Induced by Supramolecular Cation Structures of (M⁺)([12]crown-4)₂”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5897-5904 (2006).
- X. M. Ren, S. Nishihara, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura, W. Fujita, and K. Awaga, “Novel Spin Transition Observed in two Quasi-one-dimensional Spin system Based on [M(mnt)₂] Monoanion Compounds (M = Ni or Pt; mnt²⁻ = maleonitriledithiolate)”, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 423-427 (2006).
- Akutagawa, T. Nakamura, and J. Becher, “Organic Nanodots of a Cation Radical Salt of Amphiphilic Bis-TTF Annulated Macrocyclic”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 71-74 (2006).
- X. M. Ren, S. Nishihara, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura, “Design of a Magnetic Bistability

- Molecular System Constructed by H-Bonding and $\pi - \pi$ Stacking Interactions”, *Inorg. Chem.* **45**, 2249-2234 (2006).
- X. M. Ren, T. Akutagawa, S. Noro, S. Nishihara, T. Nakamura, Y. Yoshida, K. Inoue, “Structural and Magnetic Investigations for the Doping Effect of Nonmagnetic Impurity on the Spin-Peierls-like Transition in a Quasi-One-Dimensional Magnet: 1-(4'-Nitrobenzyl)pyridinium Bis(maleonitriledithiolato) Nickelate”, *J. Phys. Chem. B* **110**, 7671-7677 (2006).
 - X. M. Ren, S. Nishihara, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura, W. Fujita, K. Awaga, Z. P. Ni, J. L. Xie, Q. J. Meng, R. K. Kremer, “Quasi-one-dimensional Molecular Magnets Based on Derivatives of (fluorobenzyl)pyridinium with the $[M(\text{mnt})_2]$ Monoanion ($M = \text{Ni, Pd or Pt; mnt}^{2-} = \text{maleonitriledithiolate}$): Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties”, *J. Chem. Soc. Dalton. Transaction* **16**, 1988-1994 (2006).
 - T. Akutagawa, D. Endo, H. Imai, S. Noro, L. Cronin, and T. Nakamura, “Formation of *p*-Phenylenediamine-Crown Ether- $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ Salts”, *Inorg. Chem.* **45**, 8626-8637 (2006).
 - T. Nakamura, H. Miyata, K. Wakahara, T. Akutagawa, T. Hasegawa, H. Hasegawa, S. Mashiko, C. A. Christensen, J. Becher, “Surface Pressure Induced Charge Transfer between Fullerene and Tetrathiafulvalene Derivative in Langmuir-Blodgett Films”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 1833-1837 (2006).
 - X. M. Ren, Z. P. Ni, S. Noro, T. Akutagawa, S. Nishihara, T. Nakamura, Y. X. Sui, and Y. Song, “Diversities of Coordination Geometry at Cu^{2+} Center in the Bis(maleonitriledithiolato)cuprate Complexes: Syntheses, Magnetic Properties, X-ray Crystal Structural Analyses, and DFT Calculations”, *Crystal Growth & Design*, **6**, 2530-2537 (2006).
 - T. Nakamura, K. Ueki, H. Sakai, M. Matsumoto, M. Abe, I. Nakai, H. Kondoh and T. Ohta, “Adsorption States of Thienylalkanethiol on Au(111)”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**, 589-591 (2006)
 - J. Fujisawa, N. Tajima, K. Tamaki, M. Shimomura, and T. Ishihara, “Electronic Interactions between Inorganic Nanowires and Organic Electron Acceptors: Drastic Changes in Optical Response and Molecular Vibration”, *J. Phys. Chem. C* **111**(3), 1146–1149 (2007).
 - E. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Shimamura, B. Zhou, A. Kobayashi, K. Takahashi, Y. Okano, H.-B. Cui, H. Kobayashi, “ $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmstfdt})_2]$: A Planar Nickel Coordination Complex with an Extended-TTF Ligand Exhibiting Metallic Conduction, Metal-Insulator Transition, and Weak Ferromagnetism,” *Chem. Mater.*, **19**, 553-558 (2007).
 - M. Nakamura, K. Yoshimi, and H. Mori, “Charge Ordering and Superconductivity in Two-dimensional Organic Conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ ”, *J. Mag. Mag. Mater.*, **310**, 1099-1101(2007).
 - K. Yoshimi, M. Nakamura, and H. Mori, “Superconductivity in the Vicinity of Charge Ordered State in Organic Conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ ”, *J. Phys.Soc.Jpn.*, **76**, 24706(2007).

- T. Mochida, T. Koinuma, T. Akasaka, T. Sato, M. Nishio, Y. K. Kajita, H. Mori, “Hexagonal Supramolecular Architectures from Ferrocenium Cations Incorporating $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^+$ Columns: Structures and Properties of [alkylferrocene] $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^+$ Charge-Transfer Complexes (mnt = maleonitriledithiolate)”, *Chemistry-A European Journal*, **13**(6), 1872-1881(2007).
- S.Iwai, K.Yamamoto, A.Kashiwazaki, F.Hiramatsu, H.Nakaya, Y.Kawakami, K.Yakushi, H.Okamoto, H.Mori, and Y.Nishio, “Photoinduced Melting of a Stripe-Type Charge Order and Metallic Domain Formation in a Layered BEDT-TTF-Based Organic Salt”, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 097402(2007).
- Hideaki Suzuki, Hatsumi Mori, Jun-ichi Yamaura, Masaki Matsuda, Hiroyuki Tajima and Tomoyuki Mochida, “Proton Migration in $-\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-$ Hydrogen-bonded Complex of (Chloranilic Acid)(1,2-Diazine)₂ Studied by Dielectric Response and Infrared Absorption Spectra” *Chem. Lett.*, **36**, 402-403(2007).

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 0 件 (CREST 研究期間累積件数: 10 件)