

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H01862

研究課題名(和文) 高度なソフトマター性と巨大電荷分離を伴う超分子塩化合物の新たな固体物性の開拓

研究課題名(英文) Development of Novel Physical Properties of Supramolecular Charge Separation Compounds Containing Soft Matter Characters

研究代表者

中澤 康浩 (Nakazawa, Yasuhiro)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60222163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大きな電荷と空間的に広がりをもつカチオン性、アニオン性のクラスターユニットからなる分子性塩や、空間的な分離積層が可能なドナー、アクセプター分子の電荷移動複合塩などを対象に、強い分子間相互作用に根差した非平衡性や局所性を伴う新しい物性開拓を進めた。結晶格子の中で水やアニオン性低分子が集積した構造の中での誘電特性、磁気特性、電荷分離に誘引されたガラス状態の顕著な特性とその起源について議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究目的達成のため、大量合成が困難な極微単結晶試料や分子性複合塩の粉末試料に対して、広い温度領域や外場環境下で、その誘電、磁気、熱物性の測定を進めるための技術開発を進めることで、分子性化合物の物性測定の可能性を広げることが出来た。また、電荷の分離が駆動力として働く分子性物質では、硬い固体結晶の中でも電荷の不均衡によってつくられる局所空間や間隙に分子の動的構造からくる柔らかい系としての特徴があることがわかった。二面性をもつ新たな凝集相の概念の構築に繋がる学術的な意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel physical properties inherent in molecular compounds consisting of cationic and anionic framework units with relatively large cluster charges and spatial extent or charge-transfer complexes consisting of donor and acceptor molecules stacked in segregated structures. The large cationic or anionic frameworks tend to form interstitial space which gives local and non-equilibrium dynamics of counter ions and small molecules like water. The physical properties such as permittivity and thermal conductivity, heat capacity and magnetic susceptibility were measured in a wide temperature region. We also studied charge-disproportionation-induced glassy states of phonons in several materials with frustrated structure.

研究分野：物性熱力学

キーワード：電荷分離 微量試料 熱容量 誘電特性 磁気特性

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電荷移動塩、集積型金属錯体、配位高分子等の分子性の化合物では、化学合成によって様々な形状をもって作られる有機ドナー、アクセプター分子や、多様な結合形態をとりながら金属イオンを連結する有機配位子が有する高い構造デザイン性によって、多彩な積層、結合形態、機能性が発現され、次元性やキラル構造などの制御、コリニアな構造の構築、光学活性、磁気応答などの外場応答性などを使った機能開発が行われて来た。また、ドナー性、アクセプター性分子の分子性電荷移動塩では、HOMO/LUMO などの分子のフロンティア軌道にある電子を使った電荷移動相互作用によって開殻電子状態が安定化するため、それらの分子を分離積層させることで電子の遍歴性や局在性、電子相関などを使った多様な電子系が構築され、様々な量子現象が発現することも数多くの研究から知られていた。しかしながら、分子性物質では、こうした多様性がある反面、エネルギースケールそのものが小さく、生じる現象が低温となるなど、実用等の面では大きな問題である。分子性化合物の機能性の発現にむけての研究では、この多様な機能のより高いエネルギースケールへの展開がもとめられている。分子の集積体、凝集体では、電子の強相関効果や構造制御によって、電荷の偏在を結晶固体中に作りだすことが可能であることが、研究開始の当初、少しずつ明らかになっていった。分子間で働く方向性をもった van der Waals の相互作用や、強い電子相関を由来した電荷移動塩の中での電荷秩序化は、大きな電荷の偏りと電場勾配を作り出す。これらの静電的效果が柔らかく変容しやすい格子系の集団運動(フォノン)や局所的な分子運動と共存、競合することを使って、分子性化合物ならではの新しいタイプの現象の開拓とその機構の解明を進めて行く可能性がある。同時にこれらの静電的效果は、エネルギースケールの増大をもたらす。

2. 研究の目的

上記のような状況をうけ、分子性固体の新規な現象を見出し、電子のもつ電荷やスピン、さらにはそれらの運動ダイナミクスが関係した新たな物性を開拓するために、分子間相互作用の異方性を調節しながら構造構築を行うことで、大きな電荷の偏りが生じる系を構築できることに着目した。こうした特徴を利用し、分子性固体ならではの物性開拓を行うことを計画した。電荷の分離のためには、金属錯体のネットワークの繋がりを利用し、カチオン性部位、アニオン性部位のネットワークを広げた配位高分子の骨格を基礎にし、その間隙での空間でのカウンターイオンの集積をはかる。また、空間的な分離積層構造の構築が可能なドナー、アクセプター分子の電荷移動複合塩で、ドナーもしくはアクセプター層が電子の広がりをつくり強い電子相関が空間的な電荷分離をおこす特徴がある。こうした分子性化合物では、大きな電荷をもつイオン性の巨大クラスターが積層した異常な電場勾配をもつ間隙や、その内部に生じる極めて柔らかい空間での分子の運動や量子性を反映した新しい動的な機能性、外場印加等によって生じる非平衡熱力学特性などが生じる。こうした物性を、熱的測定、誘電的測定、磁気、輸送現象測定等を通して追跡することを目指した。

3. 研究の方法

アミノ酸有機配位子が作る多核金属錯体は、多様な結合形態の構築が可能であり、例えばD-ペニシラミンはカチオン性、L-システインなどはアニオン性のクラスターネットワーク構造をつ

くる。 $[\text{Co}_2\text{Au}_4(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]^{2+}$ のネットワーク化合物中で生じる超分子塩では、カチオンクラスターの巨大集積体ネットワークとその隙間に ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- アニオン8-10個と隙間を埋めるように水和分子が数個集積した大きな負電荷クラスター構造が生じる。カチオン部位とアニオン部位が数ナノメートルのスケールで+12価と-10価のように(-2価分のアニオンは別位置に存在)電荷分離した大きな電荷ユニットをもつNaCl型の立方晶固体が形成される。アニオンクラスター内は負電荷同士の反発力が強く不安定な構造のため、内包された水分子の位置が確定せず、液体として振る舞い、水分子の運動とクラスターの構造変形が共同現象を起こしリラクサー型巨大誘電応答が生じる。これらの塩の誘電ダイナミクスが結晶内の小分子の液体様の大きな運動によるものか、あるいは、そのような液体的な特徴が熱、誘電特性にどのように現れるかを調べるために、高圧力の誘電測定、熱容量測定の方法によって調べた。

一方、アニオン性クラスターのフレームをもつネットワーク化合物、 $\text{M}_6[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]_n\text{H}_2\text{O}$ 系物質では、ネットワークの中に正の電荷をもつ金属イオンが水とともに存在し、運動する。その誘電性、熱特性を評価する実験を行った。また、これらの物質は、カチオンであるアルカリ水和イオンを他の金属カチオンで置き換えていくと、カチオンが特異な構造に集積した化合物になる。特に希土類 Ln^{3+} に置き換えた系ではキューバン構造のクラスターができることが明らかになっている。置換系の磁気効果を調べる目的で特にスピン多重度の大きな Gd^{3+} の系で磁気熱容量、磁化測定、磁気熱量効果の直接計測法で研究を行うことで、その特性の開拓を目指した。

電荷移動塩では 電子の強い電子相関によってもたらされる $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ 系電荷移動塩での電荷密度の不均衡が誘引するフォノンのガラス化現象を単結晶による広い温度範囲にわたる熱伝導度測定装置の開発を行いそのフォノン特性を検出することを行った。この塩は、1/4充填のバンド状態からなる非ダイマー型の構造をとる BEDT-TTF ドナーとカウンターイオンからなる分離積層型電荷移動塩で、ドナー層の 電子の強い相関効果によって発現する電荷分布の秩序化、揺らぎや、乱れの凍結現象（電荷ガラス）が生じる。その効果を電系統的に調べ、「フォノン構造のガラス化」の解明とその制御を行う実験をすすめた。

4. 研究成果

分子性化合物に対する本研究でかけた目的を実現のために必要となる実験を行うために、測定のダウンサイズ化が必須である。そのため、本研究では、100 μg 程度あるいは、それ以下の微小単結晶を用いた誘電測定、熱伝導測定、熱容量測定を進めてきた。また誘電測定を、電荷分離型の複合化合物の圧力印加条件下で行うための開発をすすめた。熱伝導、熱容量の測定は、低温から室温付近まで連続して高い精度で測定可能な装置の作成を進めてきた。以下にまず、研究成果の一部として開発結果の概略を示し、その後、それらのシステムを用いて得られた成果を示す。

(1) 誘電率測定装置の開発

Solartron社のSI 1260とその高抵抗インターフェイスユニット1296を用いた交流インピーダンスの測定を0.1Hzの直流付近から10MHzまで連続的に変化させる実験装置を作成した。50-350Kの温度領域はGM冷凍機を用い、2K-300Kは内径 30mmの温度可変インサート内にいれたFig.1のようなプローブで行った。プロ

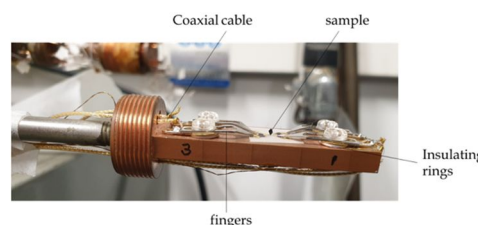


Fig.1 低温まで測定可能な誘電率の測定システムの試料部、プローブの先端には高圧セルも設置できる。

ープ電極部分は、異なる4つの金属製の爪で押さえつけられ固定され、試料にはカーボンペーストで金線を端子づけした。試料ステージの逆面にはPt温度計とCernox1050温度計がはんだによって取り付けられPID制御で温調する。さらに先端部に高圧セルを変更することで、加圧下の測定も可能となる。

(2) 単結晶熱容量測定

熱伝導計測の極微化と広い温度領域での実現、磁場など外場下での測定と冷却速度をコントロールするための測定開発を行った。Fig.2 に本研究で開発した熱伝導測定セルの概略図を示している。極微化加工した酸化ルテニウムセンサーと極細熱電対を使ったセンサーの切替手法を用いて、セットアップを変更することなくスムーズな温度領域の接続を実現し、0.1mm 角程度の極微単結晶で0.6K から 300K までの温度領域での計測を実現化した。センサーや試料が小型化するため、これらの装置を温度可変インサートのあるクライオスタット入れることで、Cooling rate の制御が可能となる。室温から He 温度まで最低 0.001K/min の超徐冷から 10^4 K/min などの超急速冷凍を一定のレートで制御することもソフトウェアを用いて行うことが可能になった。また、熱伝導測定

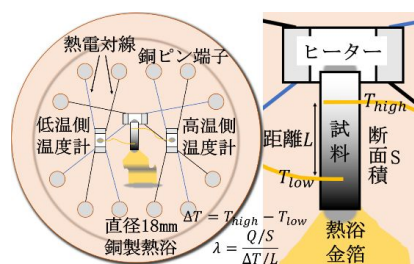


Fig.2 本研究で分子性化合物単結晶測定用の熱伝導セルの模式図。

等、熱の関係した計測の大きな問題である、室温付近の輻射によるエネルギーのロスに関する補正が可能になるような開発をおこなった。熱伝導の定量的な補正がステファンボルツマンの式に材料の誘電率データを加味することで絶対値の決定が可能である。線径の異なるマンガン線等の標準試料の計測を複数行い、絶対値が正しく計測できていることを確認した。

(3) 熱容量測定

熱伝導装置と同様に分子性化合物の極微結晶を対象した熱容量の測定システムを構築した。本研究で対象とする電荷分離塩では物性現象のエネルギースケールが高くなるため、従来進めてきた装置ではカバーできない 40-300K くらい的高温域での単結晶測定を目的とした。熱浴部の銅ブロックには、12本の熱浴から電気的には絶縁されたリードターミナルがつけられており、各ターミナルから細いリード線がチップ型温度計とさらに微小なヒーター部に接続される。これらの温度計とヒーターは、極微量のスタイキャストによって接合され、温度計のチップはサンプルステージも兼ねており、温度計、ヒーターのリード線は熱浴にある銅製の支柱に接続されている。温度勾配の発生を極力、抑えるために、各チップの絶縁層であるアルミナ Al_2O_3 の台座は抵抗素子部分を残すように従来の 10-20%程度の厚さになるようにマイクロ研磨をした。このセルでは、温度計のチップの重量は 100 μ g 程度、ヒーター部分の重量は 20 μ g 程度の重量になっているため、 10^{1-2} μ g オーダーの試料に対応できる構造になっている。

これらの開発した装置を用いることで、極微量の粉末試料、単結晶試料の測定により以下のことが明らかになった

カチオン性フレームをもつ電荷分離塩の分子運動のダイナミクス

カチオン性フレームをもつ $[Co_2Au_4(dppe)_2(D-pen)_4]X_2 \cdot nH_2O$ (Xは対アニオン)の組成をもつ一連の物質群を中心に、熱伝導測定、熱容量測定、誘電率測定を通して、Co, Auのカチオン性フレームの間隙に生じる小分子アニオンの凝集体クラスター $\{X^-\}_m$ と、水分子のクラスターの運動を調べた。交流インピーダンスの測定から誘電率の温度依存性を比較した。水やアニオン分子など双極子をもつ分子の動的挙動による誘電性の増大が電場により生じる。さらに、 $\{NO_3^-\}_{10}$

$\{\text{Cl}\}_{10}$, $\{\text{Br}\}_{10}$ などのクラスターや2価イオンである $\{\text{SiF}_6^{2-}\}_6$ 中では、水分子の運動によるダイナミクスがリラクサ 的な誘電特性として現れる。これらの効果が予想外に大きいこともあり、その起源をより詳細に調べるために作成した装置で圧力によってどのように変化していくかを検討した。高圧力セルを用いた加圧下交流インピーダンスを精密に測定することで検討を加えた結果、圧力印加による水の運動空間の縮小による誘電率の劇的な低下が観測された。

一方、熱容量測定 of 温度依存性を断熱型、緩和型熱容量測定法で行い熱力学的特性を評価した。広い温度域の測定から相転移ピークは一切、現れないことが判った。しかしながら、双方のデータには190-210K付近にブロードなhump構造が見いだされた。これは、比較的自由に動ける結晶内の水の液体様の運動が関係しているものと思われる。

アニオン性のネットワークフレームをもつ塩の交流電場応答、磁気熱量効果

アニオン性のフレームをもつ $\text{M}_6[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cyc})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ をよび $\text{M}_6[\text{Ir}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cyc})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の物質について、アルカリイオンを遷移金属イオン、希土類イオンに置き換えるとアニオンフレーム内に新規構造をもった特異な配列をつくる。特に、希土類の場合にはフラストレーションをもつキューバン型構造になる。次いで、希土類のキューバン型の集積配列に起源をもつ磁気特性について調べた。構造的な揺らぎを残した中で、大きなスピンモーメントと格子の自由度が相互作用をしながら比較的ソフトな磁性を示す可能性がある。これらの物質の交流電場応答、磁場下熱容量、磁気測定を行い大きな磁気エントロピーが秩序化せず低温まで残っていることが判った。 Gd^{3+} に単結晶 単結晶変換で置き換えたカチオンサイトが $\text{Gd}_{0.33}[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{OAc})_3]$ の構造になる。これらの系ではカチオンの磁気クラスターがキューバン構造となり、間隙にはソフトな水分子が集積し超常磁性的な振る舞いを示した。 Gd^{3+} が密につまったこの多核ユニットでありながら、キューバンのフラストレーションによる長距離秩序の阻害により、低温まで大きなスピン縮退が残る。そのため、磁場の制御によって、低温で磁場に誘引された大きなエントロピー変化が現れる。磁気熱量効果、磁場中熱容量、磁化率等の測定を行い、磁気エントロピーを定量的な評価する実験を行い、それぞれ、Rh、Irを含んだアニオンフレームの構造が異なる系の Gd^{3+} 塩で、2 Kにおいて $15.15 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $17.49 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ のエントロピーに相当する磁気冷却効果の発現を確認した。磁場中の熱容量測定結果との整合性からこの値は信頼性が高いことを検証した。

電荷揺らぎのある分子性電荷移動塩の強相関効果

分子が分離積層型に配列した電荷移動塩 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の急冷電荷ガラス状態と、 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ の電荷ガラス状態の熱伝導率を測定した。ともにガラス性物質特有のプラトー状の熱容量の温度依存性を示すことを見出した。二種類の電荷ガラス物質をそれぞれのオンセット温度 ($-(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$: 9.09K、 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$: 2.20K) とプラトー領域における熱伝導率の絶対値で規格化したところ、二つの曲線は殆ど重なり、ガラス物質の普遍性が保たれていることが分かった。この事は、二つの現象の起源が全く同一の機構で生じていることを示しており、電荷ガラスがフォノンをガラス化させる特徴をもつことを指摘することができる。非晶質の物性に対するフォノンモデルとしては、Anderson らによって提案された二準位モデルやそれを発展させたソフト・ポテンシャル・モデル、クラストレート系や準結晶にまで対象範囲を拡張したハイブリッドモデルなどの理論が存在する。電荷揺らぎに由来するこの系の普遍的な温度依存性はハイブリッドモデルで良く説明できることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計26件（うち査読付論文 26件 / うち国際共著 10件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Satoshi Yamashita, Emre Yesil, Luming Zhang, Tetsuya Nomoto, Hiroki Akutsu, Alexander Krivchikov, and Yasuhiro Nakazawa	4. 巻 50
2. 論文標題 Nonlinear phenomena in charge transport properties of a hole-doped organic spin-liquid compound	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Low Temp. Phys.	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/10.0025620	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 R. Pelka, Y. Miyazaki, Y. Nakazawa, D. Pinkowicz, and B. Sieklucka	4. 巻 -
2. 論文標題 Exploring Magnetocaloric Effect of Coordination Polymer Based on Mn(II) and Nb(IV) by Relaxation Calorimetry	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Solids in press.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Nomoto, S. Imajo, H. Akutsu, Y. Nakazawa and Y. Kohama	4. 巻 14
2. 論文標題 Anion Correlation-driven organic 3D topological insulator with relativistic fermions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nat. Commun.	6. 最初と最後の頁 2130 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-023-37293-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Ishikiriyama, K. Kondo, Y. Miyazaki, Y. Sasada, K. Sawada, R. Endo, N. Man, M. Nakano, and Y. Nakazawa	4. 巻 722
2. 論文標題 Heat Capacity of Poly(N-vinylpyrrolidone)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Thermochim. Acta 179456	6. 最初と最後の頁 179456 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tca.2023.179456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nomoto, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa	4. 巻 107
2. 論文標題 Magnetic field induced transition in the charge-glass former - (BEDT - TTF)2CsCo(SCN)4	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 085121 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.085121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Bujakiewicz-Koronska, L. Gondek, L. Vasylechko, M. Balanda, E. Juszynska-Galazka, M. Galazka, D. Majda, W. Piekarczyk, A. Zywczyk, A. Cizman, M. Sitarz, P. Jelen, W. Salamon, P. Czaja, J. Jedryka, K. Koronski, A. Kalvane, K. Gornicka, E. Markiewicz, S. Yamashita and Y. Nakazawa	4. 巻 946
2. 論文標題 Magnetoelectric, spectroscopic, optical and elastic properties of Co-doped BaTiO3 ceramics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 169344 1-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.169344	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 L. Zhang, T. Nomoto, S. Yamashita, H. Akutsu, A.I. Krivchikov and Y. Nakazawa	4. 巻 49
2. 論文標題 Thermal conductivity measurement system for molecules-based compounds available in a wide temperature region	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Low Temp. Phys.	6. 最初と最後の頁 539-544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/10.0017814	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Imajo, T. Kobayashi, Y. Matsumura, T. Maeda, Y. Nakazawa, H. Taniguchi, and K. Kindo	4. 巻 7
2. 論文標題 Pseudogap formation in organic superconductors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Mater.	6. 最初と最後の頁 124803 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.7.124803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Emre Yesil, Shusaku Imajo, Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu, Yohei Saito, Andrej Pustogow, Atsushi Kawamoto, and Yasuhiro Nakazawa	4. 巻 107
2. 論文標題 Thermodynamic properties of the Mott insulator-metal transition in a triangular lattice system without magnetic order	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 045133 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.045133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 今城周作、中澤康浩	4. 巻 78
2. 論文標題 分子性電荷移動塩の超伝導ギャップの構造と対称性の熱力学的解析	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 79-84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11316/butsuri.78.2_79	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nomoto, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, and R. Kato	4. 巻 105
2. 論文標題 Systematic study on thermal conductivity of organic triangular lattice systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 245133 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.245133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsumura, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa	4. 巻 48
2. 論文標題 Thermodynamic measurements of doped dimer-Mott organic superconductor under pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Low Temp. phys.	6. 最初と最後の頁 51-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/10.0008964	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Imajo, N. Kato, R. J. Marckwardt, E. Yesil, H. Akutsu, and Y. Nakazawa	4. 巻 105
2. 論文標題 Persistence of fermionic spin excitations through a genuine Mott transition in -type organics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 125130 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.125130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Kusamoto, C. Ohde, S. Sugiura, S. Yamashita, R. Matsuoka, T. Terashima, Y. Nakazawa, H. Nishihara and S. Uji	4. 巻 95
2. 論文標題 An Organic Quantum Spin Liquid with Triangular Lattice: Spinon Fermi Surface and Scaling Behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 306-313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210411	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsumura, S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa	4. 巻 12
2. 論文標題 Electronic Heat Capacity and Lattice Softening of Partially Deuterated Compounds of -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 2 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst12010002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Yoshimoto, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, T. Kusamoto, Y. Oshima, T. Nakano, H. M. Yamamoto, and R. Kato	4. 巻 11
2. 論文標題 Electric Dipole Induced Bulk Ferromagnetism in Dimer Mott Molecular Compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sci. Rep.	6. 最初と最後の頁 1332 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-79262-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. H. Sugiyarto, D. Onggo, H. Akutsu, V. R. Reddy, H. Sutrisno, Y. Nakazawa and A. Bhattacharjee	4. 巻 23
2. 論文標題 Structural, magnetic and Mossbauer spectroscopic studies of the [Fe(3-bpp) ₂](CF ₃ COO) ₂ complex: role of crystal packing leading to an incomplete Fe(II) high spin low spin transition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2854-2861
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ce01687j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Sugiura, H. Akutsu, Y. Nakazawa, T. Terashima, S. Yasuzuka, J. A. Schlueter and S. Uji	4. 巻 11
2. 論文標題 Fermi Surface Structure and Isotropic Stability of Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov Phase in Layered Organic Superconductor -(BEDT-TTF) ₂ SF ₅ CH ₂ CF ₂ S ₀₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1525 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11121525	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Matsumura, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa	4. 巻 48
2. 論文標題 Thermodynamic measurements of doped dimer-Mott organic superconductor under pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Fiz. Nizk. Temp.	6. 最初と最後の頁 56 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/10.0008964	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Yamamoto, T. Naito, M. Uruichi, H. Akutsu, and Y. Nakazawa	4. 巻 90
2. 論文標題 Lattice and Charge Fluctuations in a Molecular Superconductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 063708 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.063708	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Barabashko and Y. Nakazawa	4. 巻 48
2. 論文標題 Experimental Heat Capacity of Low-Dimensional Systems: Carbon Nanotube and 1D Atomic and Molecular Chains of Adsorbates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Netsu Solutei	6. 最初と最後の頁 164 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11311/jscta.48.4_164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 E. Yesil, S. Imajo, T. Nomoto, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa	4. 巻 89
2. 論文標題 Variation of Electronic Heat Capacity of kappa-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br Induced by Partial Substitution of Donor Layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 073701 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.073701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Hino, T. Nomoto, S. Yamashita, and Y. Nakazawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Single Crystal Heat Capacity Measurement of Charge Glass Compound theta-(BEDT-TTF) ₂ CsZn(SCN) ₄ Performed under Current and Voltage Application	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1060 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10111060	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Nomoto, E. Yesil, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa	4. 巻 34
2. 論文標題 Thermodynamic Properties of Glassy Phonon States Induced by Strong Electron Correlations in theta-Type Organic Charge Transfer Salts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mod. Phys. Lett. B	6. 最初と最後の頁 2040059 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S021798492040059X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nomoto, T. Maruyama, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa	4. 巻 34
2. 論文標題 Development of Frequency Tuning AC Modulation Method for High-Pressure Heat Capacity Measurements of Molecules-Based Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mod. Phys. Lett. B	6. 最初と最後の頁 2040062 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S021798492040062X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Imajo, H. Akutsu, R. Kurihara, T. Yajima, Y. Kohama, M. Tokunaga, K. Kindo, and Y. Nakazawa	4. 巻 125
2. 論文標題 Anisotropic Fully Gapped Superconductivity Possibly Mediated by Charge Fluctuations in a Nondimeric Organic Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Lett.	6. 最初と最後の頁 177002 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.125.177002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Y. Nakazawa
2. 発表標題 thermodynamic properties of molecular dimer Mott system
3. 学会等名 Workshop on Molecular Solid State Science (愛媛) (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Y. Nakazawa
2. 発表標題 Thermodynamics Related to the Mott-Hubbard Physics in Organic Conductors
3. 学会等名 Workshop of Research Center for Thermal and Entropic Science (Toyonaka, Osaka) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中澤康浩, 松村祐希, 張 路明, 今城周作, 山下智史, 坪 広樹
2. 発表標題 分子性電荷移動塩のMott転移における相境界の熱力学的挙動
3. 学会等名 第59回熱測定討論会 (東京)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中澤康浩
2. 発表標題 Pd(dmit) ₂ 電荷移動塩のスピン液体相と周辺相の熱伝導
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会 (仙台) (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Nakazawa, E. Yesil, S. Imajo, S. Yamashita, and H. Akutsu
2. 発表標題 Heat Capacity Measurements of Non-Ordered Spin States in Dimer-Mott Molecular Compounds
3. 学会等名 The 26th International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2023) (Toyonaka) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Nakazawa, T. Nomoto, S. Imajo, S. Yamashita and H. Akutsu
2. 発表標題 Hole Doping in the Spin Liquid State of Organic Charge Transfer Complexes
3. 学会等名 3rd International Advanced Research Workshop Thermal Conductivity of solid states at low temperature (on-line) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Nakazawa, E. Yesil, S. Imajo, S. Yamashita and H. Akutsu
2. 発表標題 Thermodynamic Properties around the Metal-Insulator Spin Phase Boundary in the Dimer-Mott Organic Compounds
3. 学会等名 Multiscale Phenomena in Condensed Matter (Multis 2022) (Online) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Nakazawa
2. 発表標題 Introduction of Calorimetry and its Application for Researches
3. 学会等名 Virtual Intercontinental Assembly on Calorimetry and Thermal Analysis (VIACTA2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Nakazawa, Emre Yesil, Y. Matsumura, S. Imajo, S. Yamashita and H. Akutsu
2. 発表標題 Quantum Features around the Mott Boundary in Organic p _{ai} -electrons Compounds
3. 学会等名 2nd International Workshop Thermal Conductivity of Solid States at Low Temperatures (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Emre Yesil, 松村祐希, 今城周作, 山下智史, 坏広樹, 中澤康浩
2. 発表標題 分子性電荷移動塩における金属絶縁体転移近傍の熱力学的性質
3. 学会等名 第58回熱測定討論会 (オンラインおよびハイブリット (東京))
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張 路明, 山下智史, 坏広樹, 野本哲也, 星野哲久, 芥川智行, 中澤康浩
2. 発表標題 二次元層状金属錯体の面内、面間熱伝導測定
3. 学会等名 第58回熱測定討論会 (オンラインおよびハイブリット (東京))
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yu Zhang, Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu, Tetsuya Nomoto, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, and Yasuhiro Nakazawa
2. 発表標題 Magneto-caloric effect of frustrated metal complexes containing Gd ions
3. 学会等名 第58回熱測定討論会 (オンラインおよびハイブリット (東京))
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張 路明, 山下智史, 坏広樹, 中澤康浩
2. 発表標題 微小結晶熱伝導率測定装置の開発と層状有機分子の物性研究
3. 学会等名 分子科学討論会2022 (横浜)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野本哲也, 今城周作, 坏広樹, 中澤康浩, 小濱芳允
2. 発表標題 -(BETS)2I3における2D-3Dクロスオーバーとカイラル磁気異常効果
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会 (ハイブリッド (東京))
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Nakazawa
2. 発表標題 Thermal Conductivity of Organic Charge Transfer Complexes with Strong Correlation in 2D π -Electrons Layers
3. 学会等名 The International Advanced Research Workshop “Thermal Conductivity of Solid State at Low Temperature” (Online) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中澤康浩
2. 発表標題 熱測定による分子性電荷移動塩の物性研究
3. 学会等名 九州大学先端物質化学研究所セミナー(オンライン)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中澤康浩, Emre Yesil, 今城周作, 山下智史, 坪 広樹
2. 発表標題 二次元ダイマー型電荷移動錯体の電子状態と量子相転移
3. 学会等名 第57回熱測定討論会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野本哲也, 山下智史, 坪 広樹, 中澤康浩, 加藤礼三
2. 発表標題 フラストレート系有機伝導体に対する低温熱伝導率測定
3. 学会等名 第57回熱測定討論会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宇野陽亮, 中澤康浩, 坏 広樹, 山下智史
2. 発表標題 薄膜型装置の微小単結晶試料量に対する比熱測定
3. 学会等名 第57回熱測定討論会 (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Nakazawa
2. 発表標題 Thermodynamic Studies of Novel Molecular Ferromagnets in Dimer-Mott Charge Transfer Compounds
3. 学会等名 International Advanced Study Conference on Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020 (CMLTP2020) (Online) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Nakazawa
2. 発表標題 Possibility to Tune Thermodynamic Parameters of Organic Spin Liquids Using Chemical Substitutions
3. 学会等名 International Symposium of Thermal and Entropic Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中澤康浩, 今城周作, Emre Yesil, 山下智史, 坏 広樹
2. 発表標題 フラストレーションをもつ分子性電荷移動塩の電子状態
3. 学会等名 第56回熱測定討論会 (オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野本哲也, 山下智史, 坪 広樹, 中澤康浩
2. 発表標題 電荷フラストレート系theta-(BEDT-TTF)2CsCo(SCN)4における磁場誘起相転移
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 E. Yesil, Y. Saito, S. Yamashita, H. Akutsu, A. Kawamoto, and Y. Nakazawa
2. 発表標題 Low Temperature Heat Capacity Measurement of a Spin Liquid / Fermi Liquid Alloying System
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 中澤康浩	4. 発行年 2020年
2. 出版社 丸善	5. 総ページ数 1534
3. 書名 改訂6版 化学便覧 基礎編 担当 10. 熱的性質, 2-8.	

1. 著者名 中澤康浩 (日本熱測定学会編, 執筆分担)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 丸善	5. 総ページ数 363
3. 書名 熱量測定・熱分析ハンドブック 第3版 担当 執筆担当 2.2.16, 5.3.5, 5.3.6, 5.3.7	

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究成果の一部は、大阪大学理学研究科附属熱・エントロピー科学研究センターのレポート、物性物理化学研究室のHPに掲載している
 阪大化学熱学レポート
<https://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/micro/>
 物性物理化学研究室
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/nakazawa/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------