

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02709

研究課題名(和文)有機三角格子スピン液体の新展開

研究課題名(英文)New frontiers in organic triangular lattice spin liquids

研究代表者

前里 光彦 (Maesato, Mitsuhiro)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60324604

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：三角格子上にスピンの局在し、隣接スピン間に反強磁性的相互作用が働く場合、幾何学的なフラストレーション効果によって極低温まで長距離の磁気秩序が抑制された量子スピン液体状態が期待されるが、これまでに発見された有機三角格子スピン液体候補はすべて結晶構造に乱れを伴っており、フラストレーションと乱れの影響が明確でない。本研究では構造に乱れの無い三角格子をもつ有機スピン液体の開発を目指し、有力物質の合成に成功した。各種磁気測定を徹底的に行い、量子スピン液体候補であることを見出した。ただし、陰イオン層に少量のCu(II)イオンが磁性不純物として混入していることも明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

幾何学的なフラストレーション効果によって極低温まで長距離の磁気秩序が抑制された量子スピン液体状態は、非自明な量子状態として興味深いだけでなく、量子コンピューターへの応用なども期待され、近年注目を集めている。ところが、実際の物質では構造の乱れの影響が無視できず、フラストレーションと乱れの影響が明確でない。本研究では、陰イオン層の構造の乱れが抑制された新しい有機三角格子系の開発に成功し、乱れの無い量子スピン液体の実現に向けた新たな指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：When spins are localized on a triangular lattice with antiferromagnetic interactions between neighboring spins, a quantum spin liquid state can be expected in which long-range magnetic ordering is suppressed down to extremely low temperature due to geometrical frustration effects. However, all organic triangular lattice spin liquid candidates discovered so far are accompanied by disorder in their crystal structure, and the effects of frustration and disorder remain unclear.

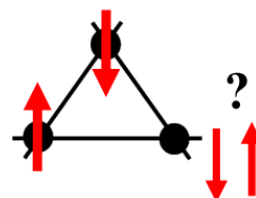
In this study, we aim to develop organic spin liquids with a triangular lattice free from disordered structure and have succeeded in synthesizing a promising material. We performed various magnetic measurements down to very low temperature and found that the material is a good candidate for a quantum spin liquid. However, it was also found that a small amount of Cu(II) ions were contaminated in the anion layer as magnetic impurities.

研究分野：物性物理、物性化学

キーワード：スピン液体 モット絶縁体 低温電子物性 デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

三角格子のスピンの系において隣接スピン間に反強磁性相互作用がある場合、幾何学的なフラストレーションによって長距離磁気秩序が抑制され、非自明な量子スピン液体となることが期待される(図1)。1973年にP.W.Andersonが三角格子スピン液体の理論を提唱して以降、世界中で精力的に実験が行われ、2003年に有機三角格子モット絶縁体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>において量子スピン液体が発見され、これをきっかけに、実験的にも理論的にもスピンの液体の研究が飛躍的に進んだ。その後、有機三角格子系においてもいくつかのスピン液体が報告された。しかしながら、これまで発見された有機三角格子スピン液体はすべて結晶構造に乱れが内在する。構造の乱れは、スピンを担う分子自身ではなく対イオン側にあることが多いが、乱れによる長距離磁気秩序の抑制の効果が議論されている。フラストレーションと乱れ、いずれの要因が重要であるかは議論的になっており、スピン液体の本質の解明に障害となっている。



(図1) スピンフラストレーション

局在ハイゼンベルグモデルによれば、三角格子スピン系では120°構造のスパイラル反強磁性が安定であると理論的にいわれている。ただし、電子相関(局在性)が弱くなるとフラストレーションの効果によりスピン液体が安定化する。また、乱れをある程度導入することにより、スピン液体が安定化することも理論的に確かめられている。しかしながら、実際の物質では、スピン液体状態を実現するうえでフラストレーションと乱れのどちらが重要か?という問いには誰も答えを出せていない。フラストレーションが本質的に重要である場合、スピンの低エネルギー励起にギャップが無いギャップレススピン液体ではスピノンのフェルミ面があるか?(絶縁体なのに金属のようなフェルミ面は存在するのか?)という重要な問いがあるが実験による直接観測は出来ていない。また、スピン液体の周辺電子相はどのようになっているのか?不明である。電子相関の強さや三角格子の異方性およびバンドフィリングを詳細にコントロールしなければ、統一的な描像(相図)は得られない。

## 2. 研究の目的

本研究では、構造に乱れの無い三角格子をもつ有機スピン液体を開発し、スピンフラストレーションと構造の乱れの効果をはっきりと切り分けてスピン液体の本質を解明することを目指す。また、電界効果によるキャリア注入やスピン流の注入によりスピン液体デバイスを構築し、スピン液体周辺の電子相解明や相・コヒーレンスの制御およびスピントロニクスへの応用を目指す。

## 3. 研究の方法

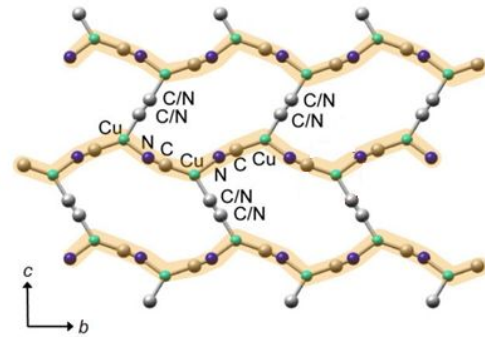
有機三角格子モット絶縁体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>では、陰イオン層の架橋CN基がディスオーダーしている(図2)。このような陰イオン層におけるディスオーダーを無くすために、2種類の金属イオンを組み合わせた新しい陰イオン層を構築する。構造に乱れの無いスピン三角格子系を開発し、その基底状態を徹底的に調べる。それにより、スピン液体状態を実現するうえでフラストレーションと乱れのどちらが重要か?という問いに答えを出したい。さらに、スピン液体を用いて電界効果トランジスタ(FET)を作成し、キャリアドーピングによる相制御、スピン液体周辺

の電子相解明を行う。スピン液体デバイスのプロトタイプを実現するため、絶縁体であるスピン液体に電荷キャリア注入やスピン流注入を行い、量子スピン液体ならではの新しい機能の創生を目指す。

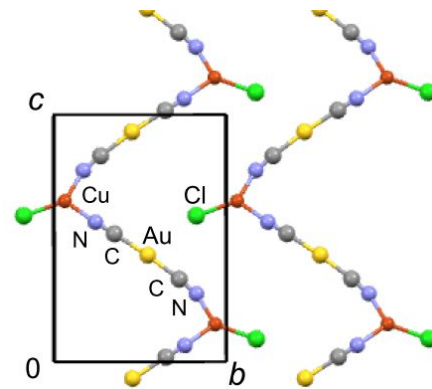
乱れの無いスピン液体の有力物質として、 $\kappa$ -( $\text{ET}$ )<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl およびその置換体の開発を行う。Cu<sup>1+</sup>イオンと Au<sup>1+</sup>イオンを組み合わせることにより、CN 基に配向性を持たせてディスオーダーを無くす。我々は最近この物質の開発に成功し、陰イオン層がディスオーダーの無い結晶構造をもつことを確認した(図3)。しかしながら、合成条件が確立出来ておらず、収率が非常に悪い。そこで、まず様々な合成条件を試みて、 $\kappa$ -( $\text{ET}$ )<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩の単結晶試料の合成条件を確立する。試料作成は、電解酸化法によって行い、支持電解質の組み合わせや溶媒及び作成温度や電流値を変えることにより、最適な条件を見出す。得られた試料の結晶構造解析、SQUID、NMR 及び ESR による磁性の測定などにより基底状態を調べるとともに、圧力下も含めた電気伝導度測定を行い、周辺電子相を解明する。

#### 4. 研究成果

有機三角格子スピン液体 $\kappa$ -( $\text{ET}$ )<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> [M = Cu, Ag]では、陰イオン層の架橋 CN 基がディスオーダーしているため、そのようなディスオーダーの無いスピン液体の開発が望まれていた。本研究では、2種類の金属イオンを組み合わせることにより陰イオン層のCN基を配向させることを目指した。実際に、Cu<sup>1+</sup>イオンと Au<sup>1+</sup>イオンの組み合わせで、陰イオン層におけるCN基のディスオーダーが無い新規有機三角格子モット絶縁体 $\kappa$ -( $\text{ET}$ )<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩の単結晶試料の合成に成功した。本物質の陰イオン絶縁層は、Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンがCu<sup>1+</sup>イオンを介してc軸方向にジグザグ次元鎖を形成しており、CN基の配向が定まっている(図3)。一方、2次元伝導面内ではET分子は2量化しており $\kappa$ 型と呼ばれる配列様式をとっている。結晶学的に非等価なET分子は2分子あるが、Raman分光測定や分子内の炭素原子間距離などから電荷不均化は起きていないことが分かった。さらに、拡張ヒュッケル分子軌道法および強結合近似によるバンド計算を行い、ETダイマー上に局在したスピンが少し歪んだ三角格子構造をとることがわかった。単結晶試料を用いた伝導度測定により常圧では低温まで半導体的な挙動を示すことおよび常磁性を示すことから、モット絶縁体であることが分かった。また、静水圧印加により約4 kbarでモット転移が観測され、金属伝導を示した。これらの結果から、陰イオン層にディスオーダーの無い新規有機三角格子スピン液体候補物質として論文で報告した。しかしながら、 $\kappa$ -( $\text{ET}$ )<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩の合成収率は非常に悪かったため、支持電解質の組み合わせや溶媒及び作成温度や電流値などの条件を変えることにより電解酸化法を行った。合成収率は依然として悪



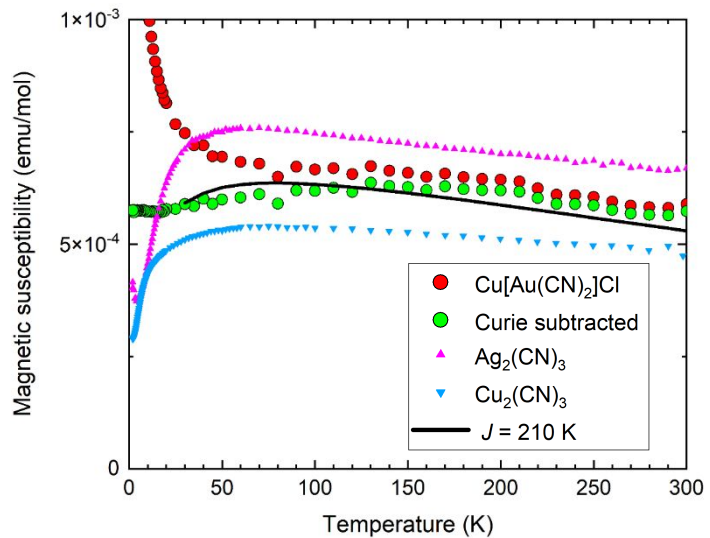
(図2)  $\kappa$ -( $\text{ET}$ )<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の陰イオン層



(図3)  $\kappa$ -( $\text{ET}$ )<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Clの陰イオン層 ディスオーダーが無い。

いが、良質な単結晶試料が得られたため、それを用いて、磁性や伝導性の詳細な測定を行った。

まず、超伝導量子干渉素子 (SQUID) を用いた磁化率測定を行った。室温から常磁性の振る舞いを示し、低温の 2 K まで明確な磁気相転移を示さないことが分かった (図 4)。磁化率の温度依存性は三角格子ハイゼンベルグモデルでよく説明することが出来、それから局在スピン間の交換相互作用  $J$  の大きさを見積もることに成功した。 $J$  の値は  $J = 210$  K と見積もられたが、この値は、他のスピン液体候補である  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の  $J = 250$  K および  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の  $J = 175$  K の値の中間程度であることが分かった。さらに、低温ではキュリー-不純物による磁化率の上昇が確認された。キュリー-ワイスモデルで解析したところ、スピン濃度 1.27%、ワイス温度  $|\theta| = 0.26$  K を得た。後に述べるが、陰イオン層の Cu<sup>1+</sup> イオンの一部が磁性をもつ Cu<sup>2+</sup> イオンに置き換わり、不純物スピンとして観測されたと考えられる。



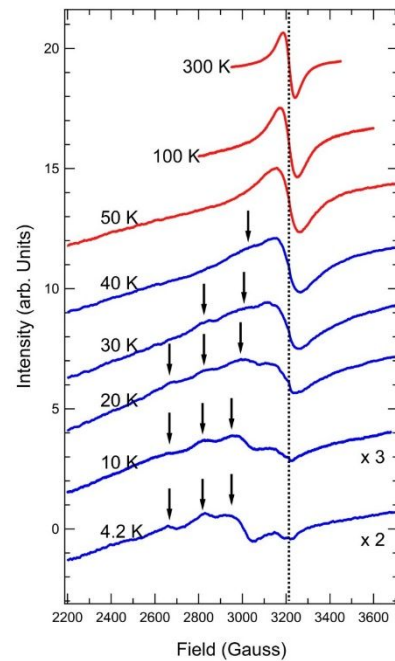
(図 4)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl の磁化率の温度依存性。

さらに、ミクロスコピックなプローブである <sup>1</sup>H-NMR の測定を行った。ET 分子末端には計 8 個の水素原子があり、その原子核スピンを通して高感度で磁気秩序の有無を調べることが可能である。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルは低温で若干線幅の広がりが見られたが、スペクトルの分裂など反強磁性転移に特徴的な振る舞いは示さなかった。また、スピン格子緩和時間  $T_1$  は線幅が広がり始める温度付近でも磁気相転移に特徴的な異常は見られず、 $1/T_1$  は温度にほとんど寄らない振舞いを示した。極低温の 0.45 K まで明確な磁気転移は観測されず、 $J = 210$  K の約 500 分の 1 の低温まで転移がないことから、スピン液体的挙動を示すことが分かった。

また、クランプ式の圧力セルと PPMS (物理特性評価システム、カンタムデザイン社) または 3He 冷凍機を用いて低温高圧下での伝導度測定を行い、周辺電子相を詳しく調べた。静水圧力を印加すると半導体的な振る舞いが徐々に抑制され、約 4 kbar で金属への転移 (モット転移) が観測された。さらに、臨界圧力付近を丁寧に調べたところ、金属 - 絶縁体転移近傍で抵抗が  $\log T$  に比例する特異な振る舞いを示すことが分かった。反強磁性体  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩ではモット転移近傍で絶縁体 - 金属 - 絶縁体のリエントラント転移が観測されるが、反強磁性転移を示さない  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩ではリエントラント転移は無く、モット転移の臨界圧力は圧力とともに単調に増加する振る舞いを示した。また、 $\kappa$ 型 ET 塩では、モット転移近傍で超伝導転移が観測されるが、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩の場合、試料依存性があり、低温で超伝導転移を示唆する抵抗減少を示すものと示さないものがあることが分かった。

<sup>1</sup>H-NMR の場合、ET 分子末端の水素サイトには電子密度はほとんどないため、間接的に電子の磁性を調べているにすぎない。一方、電子スピン共鳴 (ESR) は直接的に電子スピンをプローブできる手段である。そこで、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩の単結晶試料を用いて詳細な ESR 測定を行った。室温で観測されたシグナルは、 $g$  値とその角度依存性から ET 分子由来のものであることが分かり、電子スピンを直接プローブすることができた。さらに温度依存性を調べた

ところ、30 K 以下の低温で  $\text{Cu}^{2+}$  イオンのシグナルを検出した ( 図 5 )。このことから、SQUID で観測された低温のキュリー成分は、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンの混入によるものと考えられる。磁場角度依存性および温度依存性を丁寧に測定したところ、ET ラジカル分子由来、 $\text{Cu}^{2+}$  イオン由来のシグナルの他に、もう一つの特徴的なシグナルが観測された。その  $g$  因子は角度に依存するが、ET ラジカルと  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの  $g$  値の中間程度の値を持っており、シグナルの線幅や強度の温度依存性なども考慮すると、この特徴的なシグナルは ET 分子の電子スピンと  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの  $d$  電子スピンとの交換相互作用によってミキシングした成分であると考えられる。すなわち、これまで陰イオン層の構造に乱れが無いと考えていた  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[Au(CN)}_2\text{]Cl}$  では、磁性不純物である  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが一部混入しており、その局在スピンの周囲にフラストレートした ET 分子スピンと相互作用していると考えられる。 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[Au(CN)}_2\text{]Cl}$  は、スピン液体と磁性不純物スピンとの相互作用を調べることができる新しい系であることが、詳細な物性研究によって明らかになった。



( 図 5 )  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[Au(CN)}_2\text{]Cl}$  の ESR シグナルの温度依存性。矢印は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンのシグナル。

また、有機三角格子モット絶縁体  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  を用いて、数百ナノメートルの厚さの有機薄膜単結晶の合成を試みた。電解酸化法により、特に印加する電流の大きさや時間および結晶作成温度を最適化することにより、良質な薄膜単結晶の作成の条件を見出した。ポリエチレンナフタレート (PEN) やポリスチレン (PS) 基板などに有機薄膜単結晶試料を貼り付けて、伝導度の温度変化を測定し、基板と試料の熱収縮の差による影響を調べた。試料と基板の熱収縮率の違いから、PS 基板を用いると効率的に圧縮ひずみを印加できることが分かった。モット転移近傍に位置するように基板からのひずみを利用しながら、イオン液体などを用いて電界効果によるキャリアドープを検証した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 清水 康弘、前里 光彦	4. 巻 78
2. 論文標題 分子性モット絶縁体のスピン相関制御	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 22 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11316/butsuri.78.1_22	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 Donoshita Masaki, Yoshida Yukihiro, Maesato Mitsuhiko, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 144
2. 論文標題 Rational Construction of Molecular Electron-Conducting Nanowires Encapsulated in a Proton-Conducting Matrix in a Charge Transfer Salt	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17149 ~ 17155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c07258	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 Lu Jiangfeng, Yoshida Yukihiro, Maesato Mitsuhiko, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 61
2. 論文標題 High Performance All Solid State Proton Rectifier Using a Heterogeneous Membrane Composed of Coordination Polymer and Layered Double Hydroxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202213077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202213077	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 Mukoyoshi Megumi, Maesato Mitsuhiko, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki, Cho Keigo, Kitagawa Yasutaka, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 61
2. 論文標題 Systematic Tuning of the Magnetic Properties in Mixed-Metal MOF-74	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7226 ~ 7230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00646	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 Nakayama Ryo, Maesato Mitsuhiro, Lim GyeongCheol, Arita Makoto, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 143
2. 論文標題 Heavy Hydrogen Doping into ZnO and the H/D Isotope Effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6616 ~ 6621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c02039	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 Mukoyoshi Megumi, Kobayashi Hirokazu, Kusada Kohei, Otsubo Kazuya, Maesato Mitsuhiro, Kubota Yoshiki, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 57
2. 論文標題 Ni <sup>2+</sup> -like carbon and Co <sup>2+</sup> -amorphous carbon: control of carbon structures by metal ion species in MOFs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5897 ~ 5900
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC02154K	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 Shimizu Yasuhiro, Maesato Mitsuhiro, Yoshida Makoto, Takigawa Masashi, Itoh Masayuki, Otsuka Akihiro, Yamochi Hideki, Yoshida Yukihiro, Kawaguchi Genta, Graf David, Saito Gunzi	4. 巻 3
2. 論文標題 Magnetic field driven transition between valence bond solid and antiferromagnetic order in a distorted triangular lattice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 023145/1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.023145	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 Yamashita Y., Lim G., Maruyama T., Chikamatsu A., Hasegawa T., Ogino H., Ozawa T., Wilde M., Fukutani K., Terashima T., Ochi M., Kuroki K., Kitagawa H., Maesato M.	4. 巻 104
2. 論文標題 Heavy carrier doping by hydrogen in the spin-orbit coupled Mott insulator Sr <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L041111/1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.L041111	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 Kimura Yojiro, Yoshida Yukihiro, Tanaka Yuki, Maesato Mitsuhiro, Komatsu Tokutarō, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 61
2. 論文標題 An Approach to an Ideal Molecule-Based Mixed Conductor with Comparable Proton and Electron Conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4453 ~ 4458
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c03956	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. Tomeno, M. Maesato, Y. Yoshida, A. Kiswandhi, H. Kitagawa	4. 巻 59
2. 論文標題 Triangular-lattice Organic Mott Insulator with Disorder-free Polyanion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8647-8651
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00880	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 A. Kiswandhi, M. Maesato, S. Tomeno, Y. Yoshida, Y. Shimizu, P. Shahi, J. Gouchi, Y. Uwatoko, G. Saito, H. Kitagawa	4. 巻 101
2. 論文標題 High Pressure Investigation of Organic 3D Dirac Semimetal Candidate Having a Diamond Lattice	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.245124	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 G. Lim, M. Maesato, R. Nakayama, D. Lim, H. Kitagawa	4. 巻 13
2. 論文標題 Reversible Resistance Switching by Excess Hydrogen Doping in Rutile TiO <sub>2</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 105502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abb872	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 G. Sivakumar, M. Mazumder, A. Lahiri, A. Sundaresan, S. K. Pati, M. Maesato, H. Kitagawa, J. Gopalakrishnan, S. Natarajan	4. 巻 29
2. 論文標題 New Series of Pentanary Oxides, AM <sub>2</sub> C <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>18</sub> (A = Pb, Sr; M = Mn, Cd; C = Ni, Co): Synthesis, Structure, and Magnetic and Optical Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25071-25077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c07233	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. Sakaida, K. Otsubo, M. Maesato, H. Kitagawa	4. 巻 29
2. 論文標題 Crystal Size Effect on Spin-Crossover Behavior of {Fe(py) <sub>2</sub> [Pt(CN) <sub>4</sub> ]} (py: Pyridine) Monitored by Raman Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 16819-16823
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02874	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. Sakaida, K. Otsubo, K. Otake, S. Kawaguchi, M. Maesato, S. Kitagawa, H. Kitagawa	4. 巻 57
2. 論文標題 Surface Morphology-Induced Spin-Crossover-Inactive High-Spin State in a Coordination Framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1462-1465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC06682F	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. Kimura, Y. Yoshida, M. Maesato, H. Kitagawa	4. 巻 50
2. 論文標題 Molecule-based Mixed Conductor of Proton and Electron Composed of Neutral $\pi$ -planar Metal Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 439-441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200781	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. Okazoe, K. Kusada, Y. Yoshida, M. Maesato, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa	4. 巻 50
2. 論文標題 First Observation of Superconductivity in Molybdenum-Ruthenium-Carbon Alloy Nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 596-598
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200779	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21件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 M. Maesato, Y. Tanaka, S. Tomeno, Y. Yoshida, S. Yasuhiro, H. Kitagawa
2. 発表標題 New Spin Liquid Candidate $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ with Disorder-Free Anion Layer
3. 学会等名 4th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2022) (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuki Tanaka, Shinya Tomeno, Yukihiro Yoshida, Yasuhiro Shimizu, Hiroshi Kitagawa, Mitsuhiko Maesato
2. 発表標題 Physical properties of a quantum spin liquid candidate $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ at low temperatures and high pressures
3. 学会等名 4th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2022) (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Soichiro Yasaka, Mitsuhiko Maesato, Yukihiro Yoshida, Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Crystal structure and physical properties of new organic conductor $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$
3. 学会等名 4th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2022) (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Maesato, Y. Yamashita, H. Kitagawa
2. 発表標題 Search for Unconventional Superconductivity by Hydrogen Dose
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuki Tanaka, Shinya Tomeno, Yukihiro Yoshida, Yasuhiro Shimizu, Hiroshi Kitagawa, Mitsuhiko Maesato
2. 発表標題 Physical properties of a quantum spin liquid candidate $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ at low temperatures and high pressures
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Soichiro Yasaka, Mitsuhiko Maesato, Yukihiro Yoshida, Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Crystal structure and physical properties of new organic conductor $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前里光彦
2. 発表標題 有機伝導体における次元性・フラストレーションとランダムネス
3. 学会等名 分子系の複合電子機能 第 181 委員会 最終研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Mitsuhiko Maesato
2. 発表標題 Summary for Metal-organic frameworks: Recent evolution for functional and quantum materials (Part II)
3. 学会等名 物理学会2023年春季大会 MOFシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuki Tanaka, Mitsuhiko Maesato, Shinya Tomeno, Yukihiro Yoshida, Yasuhiro ShimizuA, Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Physical properties of a quantum spin liquid candidate $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ with disorder-free anion layer at low temperature
3. 学会等名 物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢坂聡一朗, 前里光彦, 吉田幸大, 北川宏
2. 発表標題 新規有機伝導体 $''-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の結晶構造および物性
3. 学会等名 物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 優輝、前里 光彦、留野 慎也、吉田 幸大、清水 康弘、北川 宏
2. 発表標題 構造に乱れない量子スピン液体候補 $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の低温物性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢坂聡一朗, 前里光彦, 吉田幸大, 北川宏
2. 発表標題 新規有機伝導体 $\text{K}-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の結晶構造および物性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平田 勸、前里 光彦、GyeongCheol Lim、小澤 孝拓、Markus Wilde、福谷 克之、北川 宏
2. 発表標題 水素イオンビームを用いた $\text{KTaO}_3$ に対する電子ドーピング
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中優輝, 前里光彦, 留野慎也, 吉田幸大, 清水康弘, 北川宏
2. 発表標題 量子スピン液体候補 $\text{K}-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の低温・高圧物性
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会 (2022年)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山下裕太, 前里光彦, GyeongCheol Lim, 近松彰, 長谷川哲也, 小澤孝拓, Markus Wilde, 福谷克之, 北川宏, 越智正之
2. 発表標題 水素イオンビーム照射を用いたLa置換 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ に対する電子ドーピング
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会 (2022年)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 優輝、前里 光彦、留野 慎也、吉田 幸大、北川 宏
2. 発表標題 量子スピン液体候補 $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の低温・高圧物性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山下 裕太、前里 光彦、Lim GyeongCheol、近松 彰、長谷川 哲也、小澤 孝拓、Wilde Markus、福谷 克之、北川 宏
2. 発表標題 水素イオンビーム照射を用いたLa置換Sr <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub> に対する電子ドーピング
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jiangfeng Lu, Yukihiro Yoshida, Mitsuhiko Maesato, Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Proton rectification of heterogeneous membrane based on proton conducting metal-organic framework and hydroxy conducting layered double hydroxide
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山下裕太, 前里光彦, GyeongCheol Lim, 丸山敬裕, 近松彰, 荻野拓, 長谷川哲也, 小澤孝拓, Markus Wilde, 福谷克之, 寺嶋孝仁, 北川宏
2. 発表標題 水素イオン照射によるSr <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub> 薄膜への電子ドーピング
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 (2021年)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Yamashita, M. Maesato, G. Lim, T. Maruyama, A. Chikamatsu, H. Ogino, T. Hasegawa, T. Ozawa, M. Wilde, K. Fukutani, T. Terashima, H. Kitagawa
2. 発表標題 Electron Doping into Sr2IrO4 by Hydrogen Ion Beam Irradiation
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 GyeongCheol Lim, Mitsuhiko Maesato, Ryo Nakayama, Dae-Woon Lim, Takahiro Ozawa, Markus Wilde, Katsuyuki Fukutani, Hiroshi Kitagawa
2. 発表標題 Ultra-high concentration hydrogen doping into rutile-TiO2 with in situ transport measurements
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Maesato Mitsuhiko	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer, Singapore	5. 総ページ数 15
3. 書名 Recent Topics on Organic Spin Liquid Candidates. In: Nishimura, K., Murase, M., Yoshimura, K. (eds) Creative Complex Systems. Creative Economy	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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