

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05535

研究課題名（和文）金属錯体結晶の次元性や相転移を利用した熱流束の制御

研究課題名（英文）Low-dimensional structured heat-flux controlling molecular crystals exhibiting phase transitions

研究代表者

星野 哲久 (Hoshino, Norihisa)

新潟大学・自然科学系・特任准教授

研究者番号：30551973

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では錯体化学を基盤とした結晶性熱流制御デバイスの創成を目的として検討を行い、以下の成果を得た。一次元強誘電体NH₄HSO₄およびRbHSO₄の熱伝導度を測定し、結晶学的にほぼ等構造である両者が、結晶内の分子振動によって全く異なる伝熱挙動を示すことを明らかにした。代表的なドナー分子TCNQの部分酸化塩はその一次元バンド構造により大きな熱起電力を示す。これに様々な有機カチオンを導入し、熱伝導度の低減による熱電素子の性能指数（zT値）の変化を明らかにした。スピנקロスオーバー錯体[Fe(R-salEen)]Xについてスピン転移と熱伝導度が強く相関していることを初めて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、分子性結晶の熱伝導度を実際に測定し、構造の次元性や固体内分子運動との相関について明らかにした。このような研究成果は他に類がなく、固体物性研究において有益な手法を提案・実証することに成功したといえる。また本研究において開発した測定装置についても、成果発表論文や総説中において詳細な解説を加えたことで、研究分野の発展に貢献することができたと確信している。また本研究では、スピン状態が熱伝導度と強い相関を持つことや、強誘電体が相転移に伴い熱伝導度変化を大きくスイッチすることを示した。これらの研究成果は新しい熱流制御デバイスの開発を通じて、省エネルギー社会に貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the creation of heat flow control devices based on complex chemistry and obtained the following results. (1) The thermal conductivities of one-dimensional ferroelectrics NH₄HSO₄ and RbHSO₄ were measured, and it was found that the two crystallographically nearly isostructural materials exhibit completely different heat transfer behaviors depending on the molecular vibration in the crystal. (2) The partially oxidized salt of TCNQ exhibits a large thermoelectric effect due to its one-dimensional band structure. In this work, various organic cations were introduced to TCNQ salts. The reduction of thermal conductivity due to their vibrations and the effects to the performance index of the thermoelectric device (zT value) was clarified. (3) A strong correlation between the spin transition and thermal conductivity was found in the spin crossover complex [Fe(R-salEen)]X for the first time in the world.

研究分野：錯体化学・分子磁性・分子科学・有機結晶・構造相転移

キーワード：熱流制御 熱電素子 スピנקロスオーバー錯体 固体内分子振動 強誘電体 有機導体

1. 研究開始当初の背景

熱伝導度は材料工学における基礎的なパラメータである。固体中で熱流を担うのは電子・マグノン・フォノン等の粒子・準粒子であるため、分子性結晶の相転移においては、柔軟性結晶に見られる固体内分子運動、変位型強誘電におけるソフトモード、スピנקロスオーバー(SCO)や電子移動誘起スピン状態転移(ETCST)におけるスピン状態などが、それぞれフォノンと強くカップリングしていることが知られており、熱伝導度測定はこれらの転移メカニズム研究に有用であると期待される。しかしながら市販の熱伝導度計は10 mm以上の試験片を要求するものが殆どであり、分子性結晶の熱伝導度測定の報告例は極めて僅少であった。近年、分子性導体の研究分野において微小単結晶の熱伝導度・熱起電力測定について特筆すべき進展があり、我々もこれらの先行研究に倣って熱伝導測定装置の開発を進めてきた。そこで本計画研究においては、これまでほとんど研究例のない分子性結晶の低次元性や相転移と熱伝導度の関連に焦点をあてるとともに、これを活かした熱流束制御デバイスの研究をスタートさせた。

2. 研究の目的

本計画研究においては

- (1) 低次元錯体結晶におけるバルク熱伝導度の低次元効果の検証
- (2) 相転移に伴う熱伝導性の変化の測定と、熱伝導度測定による相転移メカニズムの研究
- (3) 金属錯体の相転移を利用した熱流束スイッチングの実現

の3点を目的として、それぞれ検討を行った。

3. 研究の方法

微小試料用熱伝導度計を用いて種々の相転移を伴う低次元性結晶の熱伝導度変化を実測し、X線散乱や比熱測定などと比較することで、結晶状態と熱伝導率の関連について検討を行った。

熱伝導度装置は既存の自作装置に改良を加え、熱伝導度と同時に熱起電力や電気伝導度の測定を可能とした。図1に装置の模式図を示す。棒状に切り出した測定サンプルをマンガン線と直接に繋ぎし、マンガン線側から熱流を与えた。系内が定常状態となったところで、既知のマンガン線の熱伝導度を用いてサンプルの熱伝導度を算出した(図2)。またマンガン線と熱電対を介して4端子法で熱起電力や電気伝導度の測定を行った。測定はターボ分子ポンプで排気されたクライオスタット内で行った。

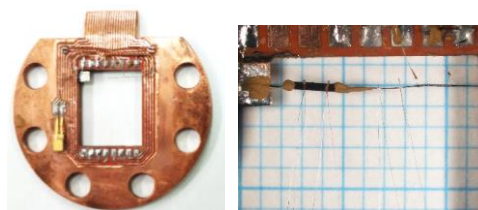
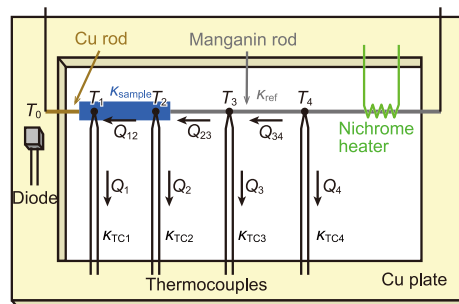


図1 熱伝導度測定装置の模式図と写真

4. 研究成果

- (1) 一次元硫酸水素塩の強誘電転移と熱伝導度

硫酸水素アンモニウム NH_4HSO_4 および硫酸水素ルビジウム RbHSO_4 は、ともに HSO_4^- イオンが水素結合で一次元に連結された結晶構造をもつ(図3)。 NH_4HSO_4 は $T_{1A} = 270 \text{ K}$ で強誘電 (P_n) - 常誘電 (P_{21}/n) 転移を示す一方で、 $T_{2A} = 150 \text{ K}$ 以下では強誘電性を失うことが報告されている。これまで低温相において NH_4HSO_4 は空間群 $P1$ に結晶化すると報告されてきたが、我々が再測定を行ったところ、低温相において 2_1 対称性に対応する消滅則

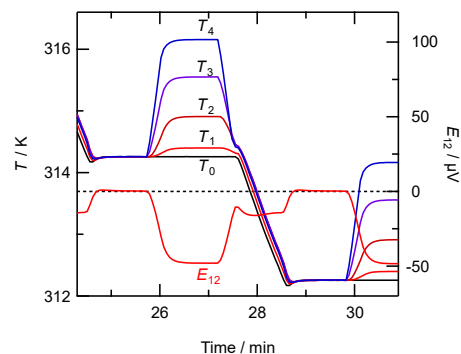


図2 熱伝導度測定の温度タイムプロフィール

が観測された。すなわち、昇温に伴う対称性変化は $P2_1/n \rightarrow (T_{2A} = 154 \text{ K}) \rightarrow Pn \rightarrow (T_{1A} = 270 \text{ K}) \rightarrow P2_1/n$ であり、ロッシェル塩に似た珍しい逐次相転移を示すことを明らかにした。一方で RbHSO_4 は $T_{1R} = 263 \text{ K}$ で強誘電 (Pn) から常誘電相 ($P2_1/n$) に転移するのみである。

これらの一次元強誘電体について熱伝導度を測定したところ、300 K において重元素を含む RbHSO_4 の熱伝導度は NH_4HSO_4 の約半分程度であり、また RbHSO_4 の一次元鎖方向の熱伝導度は垂直方向に対しておよそ 1.5 倍であった。300 K からの冷却に伴い、熱伝導度は NH_4HSO_4 および Rb_4HSO_4 のどちらにおいても低下した。強誘電転移点 T_{1R} において Rb_4HSO_4 はゆるやかな極小値を示し、その後上昇に転じたものの、 NH_4HSO_4 は強誘電転移点 T_{1A} で全く異常を示さず、温度の低下に伴い減少した。すなわち、ほぼ等構造である強誘電相において正反対の温度依存性が観測された。さらに温度を下げると、 T_{2A} において NH_4HSO_4 の熱伝導度は最低値に達したのち約 1.3 倍にジャンプし、その後は増加に転じた。

緩和法による比熱測定を行い、フォノンの平均自由行程 l と群速度 v の積 vl を $\kappa = \frac{1}{3}Cv l$ の関係から求めたところ (図 4)、 NH_4HSO_4 では最低温から T_{2A} の領域で、 RbHSO_4 では最低温から T_{1R} の間で、それぞれ vl 値は T^{-1} の関数であった。また $T_{2A} \cdot T_{1R}$ 以上ではほぼ最低値で一定であり、平均自由行程が単位格子近くで最小化されていると考えられる。そのため $T_{2A} \cdot T_{1R}$ ではそれぞれ熱流に参与するフォンを散乱するような変化が起こっていることが推定される。

NH_4HSO_4 については $^1\text{H NMR}$ のスピン格子緩和時間測定より T_{2A} で NH_4^+ イオンの回転運動が励起されることが報告されている。また結晶構造解析により、 T_{1A} および T_{1R} で HSO_4^- イオンの温度因子のわずかな伸長を確認し、これが回転・振動の励起に対応することが判明した。すなわち NH_4^+ と Rb_4^+ イオンのもつ回転自由度の違いが、互いに等構造である強誘電相の伝熱特性を対照的なものにしていくことが判明した。

(2) 有機フォノンガラス熱電素子の研究

熱電素子は化学反応や機械的動作なしに熱エネルギーを電気エネルギーに変換する素子であり、より変換効率の高い素子を目指して活発に開発が行われている。ゼーベック係数を α 、電気伝導度を σ 、熱伝導度を κ とすると、熱電変換の性能指数 (figure of merit) は $zT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ で表されるため、熱伝導度の低減は変換効率の向上において重要な課題である。近年スクツテルライト等のクラスレートに取り込まれたカチオンの運動 (ラットリング) が格子熱伝導度を大きく低減して高い zT 値を実現することが報告され、いわゆる “Phonon Glass and Electron Crystal” を実現するものとして注目を集めている。そこで筆者らは比較的大きなゼーベック効果 ($\sim 70 \mu\text{V K}^{-1}$) と高い電気伝導度 ($\sim 100 \text{ S cm}$) を示す有機半導体 $\text{Q}(\text{TCNQ})_2$ ($\text{Q}^+ = \text{quinolinium}$, $\text{TCNQ} = 7,7,8,8\text{-tetracyanoquinodimethane}$) をベースとして、より振動・回転しやすいカチオンを導入することで有機熱電素子におけるフォノンガラスの実現を目指した。5 種類の有機半導体 $\text{A}(\text{TCNQ})_2$ ($\text{A} = \text{Q}^+, \text{DPA}^+, \text{TEA}^+, \text{MTPP}^+, \text{MTPAs}^+$ 、図 5 右上) を合成し、その熱伝

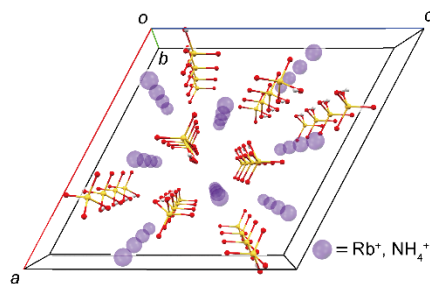


図 3 一次元強誘電体の結晶構造

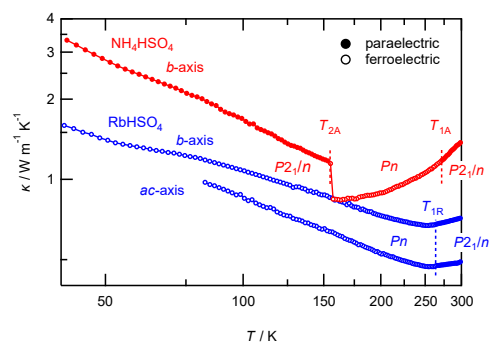


図 3 一次元強誘電体の熱伝導度

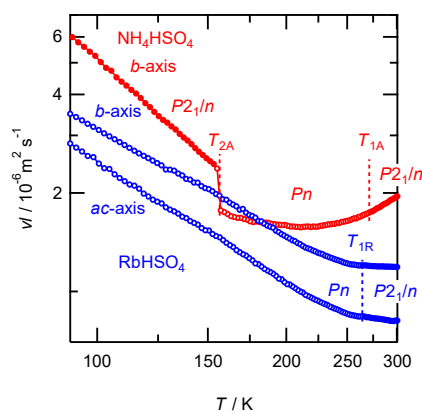


図 4 一次元強誘電体の vl vs. T プロット

導度と熱起電力・電気伝導度の温度測定を測定した。作成した結晶はいずれも既知物であり、TCNQ^{0.5-}ラジカルが積層した一次元半導体である。

これらの結晶の熱伝導度と νl vs. T プロットを図 6 に示す。アルキルアンモニウム (DPA⁺, TEA⁺) 塩および重原子を含む塩 (MTPP⁺, MTPAs⁺) はいずれも測定温度全域で Q⁺ 塩に対して低い熱伝導度を示し、300 K における κ 値は Q⁺ 塩比でそれぞれ 42, 25, 25, 13 % という低い値であり、分子振動や重原子の導入により大きく熱伝導度が低減できることが判明した。 κ vs. T プロットは 195-243 K の間で、 νl vs. T プロットは 251-292 K の間でそれぞれ極小を示した。フォノンの平均自由行程 l の最小値は TCNQ^{0.5-} スタックの周期に近い値であると思われるため、各塩の熱伝導度 κ の差異は主にフォノンの群速度 ν に起因するものと思われる。

P_{\max} および zT 値の温度依存性を図 7 に示す。一次元 quarter-filled 半導体である TCNQ^{0.5-} 塩のゼーベック係数はあまりカウンターイオンの影響を受けず、いずれも $-60 \sim -70 \mu\text{V}/\text{K}$ の範囲であったが、電気伝導度は TCNQ^{0.5-} カラムのパッキング構造に大きく依存して軒並み低い値となりとなった。結果として、 zT 値のカウンターイオン依存性は熱伝導度よりも電気伝導度の影響を大きく受け、Q(TCNQ)₂ が最も大きな値を示すことが判明した。しかしながら Q⁺ 塩と DPA⁺ 塩について P_{\max} と zT 値を比較すると、Q⁺ 塩の P_{\max} は DPA⁺ 塩の 23 倍であるのに対し、 zT 値は熱伝導の違いにより 7 倍に留まっている。Q(TCNQ)₂ の電気伝導度を高く保ちながら熱伝導度を低減するためには、TCNQ^{0.5-} の積層ピッチを乱さないような平面型の環状脂肪族アンモニウムや、ヨウ化物など重元素を導入した芳香族カチオンが有効であると思われる。

(3) スピノクロスオーバー錯体の熱伝導度

金属イオンのスピン状態は配位結合長に大きく影響する。そのためスピノクロスオーバー (SCO) 転移がフォノン状態と深く関連していることは、徂徠らの比熱測定や Bousseksou らの振動スペクトル測定などによって以前より指摘されてきた。そのため金属錯体のスピン状態は、色や磁性のみならず結晶の熱伝導度にも影響を与えると推定される。スピン転移は温度変化だけでなく光や圧力・ゲスト吸着など様々な物理的刺激に誘起されるため、熱流制御素子としての応用が期待されるが、実際に熱伝導度との相関を調べた例は皆無であった。

現状の装置では、微小サンプルの熱伝導測定を正しく見積もる為には、高真空による断熱が必須である。そこで本研究では結晶溶媒を含ま

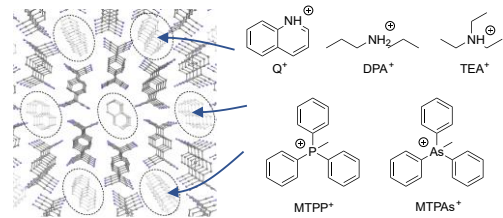


図 5 有機フォノングラス熱電素子の作成

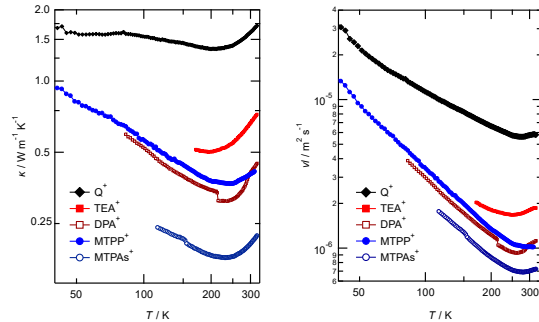


図 6 A(TCNQ)₂ 塩の熱伝導度と νl 値

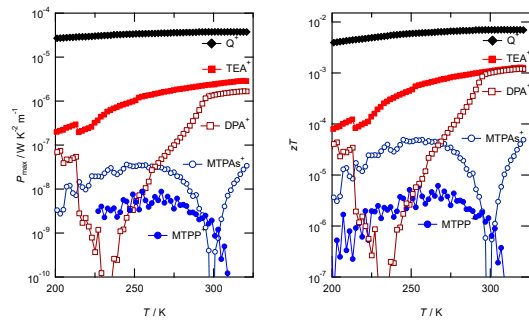


図 7 A(TCNQ)₂ 塩の Power factor と zT 値

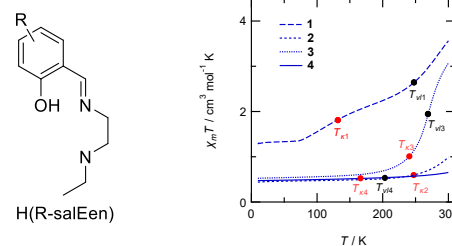


図 8 [Fe(R-salEen)₂]X の $\chi_m T$ vs T プロット

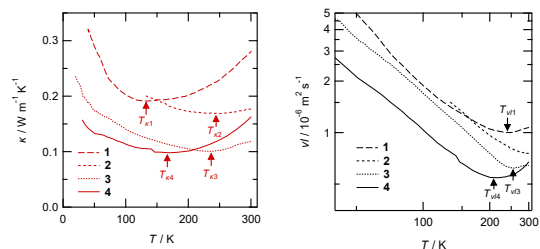


図 9 [Fe(R-salEen)₂]X の熱伝導度と νl 値

ない SCO 錯体の探索を行い、代表的な Fe(III) SCO 錯体である $[\text{Fe}(\text{R-salEen})_2]\text{X}$ の誘導体について、熱伝導測定に適した単結晶サンプルが得られた 4 種の塩 (**1**: R = H, $\text{X}^- = \text{NO}_3^-$; **2**: R = H, $\text{X}^- = \text{OTf}^-$; **3**: R = 5-Br, $\text{X}^- = \text{OTf}^-$; **4**: R = 3,5-Cl₂, $\text{X}^- = \text{OTf}^-$) について、それぞれ磁化率と熱伝導度の測定を行った。磁化率の測定結果を図 8 に示す。結晶 **1-3** は測定温度範囲内 (10-300 K) において不完全で緩慢なスピン転移を示した。また熱伝導度と κ vs. T プロットを図 9 に示す。熱伝導度が最小となる温度を $T_{\kappa 1} \sim T_{\kappa 4}$ として図 8 にプロットすると、結晶 **1-3** においてはスピン転移の始点に近い値となった。同様に κ 値の極小点の温度を $T_{\nu 11} \sim T_{\nu 14}$ として図 8 上にプロットすると、結晶 **1, 3** においておおよそスピン転移の中間点 ($\chi_m T = 4.375/2 = 2.188$) の近傍となった。すなわち伝熱フォノンの平均自由行程が最小化される温度付近において、金属イオンのスピン転移と配位結合の伸長が許容されたことになる。結晶 **4** についてはスピン転移と熱伝導度の間に関連は無く、他のメカニズム ($-\text{SO}_3$ 基の回転・振動など) と関連しているものと考えられる。これらの結果は筆者らが知る限り、電子スピン状態と熱伝導度に関連があることを実験的に示した初めての実験結果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計40件（うち査読付論文 39件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Uchida Noriyuki, Ryu Yunosuke, Takagi Yuichiro, Yoshizawa Ken, Suzuki Kotono, Anraku Yasutaka, Ajioka Itsuki, Shimokawa Naofumi, Takagi Masahiro, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Matsubara Teruhiko, Sato Toshinori, Higuchi Yuji, Ito Hiroaki, Morita Masamune, Muraoka Takahiro	4. 巻 145
2. 論文標題 Endocytosis-Like Vesicle Fission Mediated by a Membrane-Expanding Molecular Machine Enables Virus Encapsulation for In Vivo Delivery	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6210 ~ 6220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c12348	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 Mizoue Ryohei, Kawana Moeko, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 127
2. 論文標題 Ferroelectricity and Phase Change Memory of Bis(tetradecylamide)-Substituted Benzene Derivatives	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1981 ~ 1991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c07343	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 Zhu Huie, Hiruta Shogo, Demirci Ali, Kim Soyeon, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Mitsuishi Masaya	4. 巻 55
2. 論文標題 Effects of Hydride Transfer Ring-Opening Reaction on B(C6F5)3 Catalyzed Polymerization of D4H Cyclosiloxane and Dialkoxysilanes toward Thermally Stable Silsesquioxane-Siloxane Hybrid Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 10134 ~ 10144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00948	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 Koyama Shohei, Horii Yoji, Sato Tetsu, Takaishi Shinya, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Iguchi Hiroaki	4. 巻 23
2. 論文標題 Benzenetriimide Based Molecular Conductor with Antiferro to Ferromagnetic Switching Induced by Structural Change of stacked Array	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 e202200322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202200322	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 Zahrn Zaki N., Mohamed Eman A., Katsuki Tomohiro, Tsubonouchi Yuta, Chandra Debraj, Hoshino Norihisa, Yagi Masayuki	4. 巻 6
2. 論文標題 A highly efficient and stable platinum film deposited via a mixed metal-imidazole casting method as a benchmark cathode for electrocatalytic hydrogen evolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 4265 ~ 4274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SE00803C	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 Tsubonouchi Yuta, Watanabe Takeumi, Yoshida Kazuha, Watabe Shunsuke, Inaba Keisuke, Hirahara Masanari, Hatanaka Tsubasa, Funahashi Yasuhiro, Chandra Debraj, Hoshino Norihisa, Zahrn Zaki N., Yagi Masayuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Distinctive Aspects in Aquation, Proton-Coupled Redox, and Photoisomerization Reactions between Geometric Isomers of Mononuclear Ruthenium Complexes with a Large-π-Conjugated Tetradentate Ligand	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13956 ~ 13967
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c01937	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 Hoshino Norihisa, Hayashi Akari, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 51
2. 論文標題 The strong correlations between thermal conductivities and electronic spin states in the crystals of Fe(III) spin crossover complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12698 ~ 12703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT01597H	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 Tadokoro Makoto, Itoh Masaki, Nishimura Ryota, Sekiguchi Kensuke, Hoshino Norihisa, Kamebuchi Hajime, Miyazaki Jun, Kobayashi Fumiya, Mizuno Motohiro, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 28
2. 論文標題 Proton Conduction at High Temperature in High Symmetry Hydrogen Bonded Molecular Crystals of Ru(III) Complexes with Six Imidazole Imidazolate Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202201397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202201397	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 Yuta, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 24
2. 論文標題 Tetranitro- and tetraamino-dibenzo[18]crown-6-ether derivatives: complexes for alkali metal ions, redox potentials, crystal structures, molecular sorption, and proton conducting behaviours	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5570 ~ 5579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CE00582D	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 Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 24
2. 論文標題 Large electric piezoresistance of the flexible molecular semiconductive crystal Q(TCNQ) ₂ during bending	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5234 ~ 5237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CE00571A	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 星野 哲久	4. 巻 49
2. 論文標題 熱伝導度測定による分子性結晶の相転移の研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 熱測定	6. 最初と最後の頁 129 ~ 134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11311/jscta.49.3_129	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 Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Thermal Conductivities and Figures of Merit of Tetracyanoquinodimethane-Based Thermoelectric Materials Consisting of Cations Exhibiting Order-Disorder Transitions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 3359 ~ 3364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c00161	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 Wu Jianyun, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 126
2. 論文標題 Ferroelectrics Coupled with Unidirectional Rotation in Liquid Crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3864 ~ 3871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c10313	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 Seto Shinya, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Effective Na ⁺ Binding Ability and Molecular Assembly of an Alkylamide-Substituted Penta(ethylene)glycol Derivative	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6349 ~ 6358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03188	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 Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 21
2. 論文標題 Ionic Conductivities Induced by the Partial Solvent Molecule Removal from Diruthenium(II,III) Adamantanecarboxylate Salts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4640 ~ 4646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00496	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 Wu Jianyun, Zhu Qingyang, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 3
2. 論文標題 Ferroelectricity of Hydrogen-Bonded Azobenzene Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 3521 ~ 3529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c00462	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 Akutagawa Tomoyuki, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa	4. 巻 57
2. 論文標題 Dynamics of proton, ion, molecule, and crystal lattice in functional molecular assemblies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8378 ~ 8401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01586A	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 Seki Tomohiro, Hoshino Norihisa, Suzuki Yasutaka, Hayashi Shotaro	4. 巻 23
2. 論文標題 Functional flexible molecular crystals: intrinsic and mechanoresponsive properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5686 ~ 5696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00388G	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 Suzaki Yuji, Fukuchi Yugo, Tadami Hiroko, Koizumi Take-aki, Osakada Kohtarō, Ide Tomohito, Horie Masaki, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 23
2. 論文標題 Further investigations of the crystal-to-crystal phase transition of a [2]pseudorotaxane composed of ferrocene-terminated dialkylammonium and dibenzo[24]crown-8-ether	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5944 ~ 5952
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00457C	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 Kubo Kazuya, Sadahiro Mamoru, Arata Sonomi, Hoshino Norihisa, Kadoya Tomofumi, Akutagawa Tomoyuki, Kato Reizo, Yamada Jun-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Donor-Type Nickel-Dithiolene Complexes Fused with Bulky Cycloalkane Substituents and Their Application in Molecular Conductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1154 ~ 1154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11101154	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 Sambe Kohei, Hoshino Norihisa, Takeda Takashi, Nakamura Takayoshi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 21
2. 論文標題 Crystal Structures and Physical Properties of (M ⁺)(Crown Ethers) _x (TCNQ) _y Salts with M ⁺ = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , and Cs ⁺	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 5928 ~ 5942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00812	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 Kawasaki Ayumi, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Matsuda Wakana, Seki Shu, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Electrostatic versus van der Waals Interactions in an n-Type Semiconducting Dianionic Naphthalenediimide Derivative with C _n H _{2n} +1NH ₃ ⁺ (n = 1-16)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21595 ~ 21606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c05176	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 Yuan Guohao, Kimura Yuko, Kobayashi Takayuki, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Ion polarisation-assisted hydrogen-bonded ferroelectrics in liquid crystalline domains	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 13520 ~ 13529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC03301H	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 Shen Yongbing, Cui Mengxing, Takaishi Shinya, Kawasoko Hideyuki, Sugimoto Kunihisa, Tsumuraya Takao, Otsuka Akihiro, Kwon Eunsang, Yoshida Takefumi, Hoshino Norihisa, Kawachi Kazuhiko, Kasama Yasuhiko, Akutagawa Tomoyuki, Fukumura Tomoteru, Yamashita Masahiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Heterospin frustration in a metal-fullerene-bonded semiconductive antiferromagnet	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 495
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-28134-w	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 Kawana Moeko, Mizoue Ryohei, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Simple molecular ferroelectrics: N,N -dialkyl-terephthalamide derivatives in the solid phase	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4208 ~ 4217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC05001J	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 Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 153
2. 論文標題 Contrasting temperature dependences of isostructural one-dimensional ferroelectric crystals NH4HSO4 and RbHSO4 in terms of thermal conductivities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 194503 ~ 194503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0028153	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 Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 27
2. 論文標題 Inversion Symmetry Breaking in Order-Disorder Transitions of Globular Ligands Coordinating to Cobalt(II) and Nickel(II) Bisacetylacetonato Complexes During Heating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 4064 ~ 4069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004492	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 Furukawa Shunsuke, Wu Jianyun, Koyama Masaya, Hayashi Keisuke, Hoshino Norihisa, Takeda Takashi, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Saito Masaichi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Ferroelectric columnar assemblies from the bowl-to-bowl inversion of aromatic cores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-21019-4	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 Hoshikawa Yasuto, Kawaguchi Rei, Nomura Keita, Akahane Hidenobu, Ishii Takafumi, Ando Mariko, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Yamada Hiroshi, Kyotani Takashi	4. 巻 173
2. 論文標題 Quantitative analysis of the formation mechanism of tightly bound rubber by using carbon-coated alumina nanoparticles as a model filler	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 870 ~ 879
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.11.074	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 Abe Haruka, Kawasaki Ayumi, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Matsuda Wakana, Seki Shu, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 143
2. 論文標題 Crystal Lattice Design of H ₂ O-Tolerant n-Type Semiconducting Dianionic Naphthalenediimide Derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1046 ~ 1060
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11545	査読の有無 無
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 Muraoka Takahiro, Noguchi Daiki, Kasai Rinshi, Sato Kohei, Sasaki Ryo, Tabata Kazuhito, Ekimoto Toru, Ikeguchi Mitsunori, Kamagata Kiyoto, Hoshino Norihisa, Noji Hiroyuki, Akutagawa Tomoyuki, Ichimura Kazuaki, Kinbara Kazushi	4. 巻 11
2. 論文標題 A synthetic ion channel with anisotropic ligand response	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2924
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/S41467-020-16770-Z	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 Abe Haruka, Kobayashi Takahiro, Hoshino Norihisa, Takeda Takashi, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 23
2. 論文標題 Dynamic structural reconstruction of (guanidinium) ⁺ ₂ (benzene-1,4-disulfonate ²⁻) host crystal by guest adsorption	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 1149 ~ 1157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CE01616K	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 Nishi Miki, Hoshino Norihisa, Noro Shin-ichiro, Fujimoto Hitoshi, Akutagawa Tomoyuki, Matsuda Masaki	4. 巻 22
2. 論文標題 Dielectric and gas adsorption/desorption properties of x-Li(Pc) having one-dimensional channels surrounded by Pc columns	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 7528 ~ 7531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/DOCE01157F	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 Sambe Kohei, Hoshino Norihisa, Takeda Takashi, Nakamura Takayoshi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 124
2. 論文標題 Dynamics and Structural Diversity of Li+(Crown Ether) Supramolecular Cations in Electrically Conducting Salts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13560 ~ 13571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.JPCC.0C02686	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 Fuku Kentaro, Miyata Momoka, Takaishi Shinya, Yoshida Takefumi, Yamashita Masahiro, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Iguchi Hiroaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Emergence of electrical conductivity in a flexible coordination polymer by using chemical reduction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8619 ~ 8622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/DOCC03062G	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 Wu Jianyun, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 8
2. 論文標題 Ferroelectric low-voltage ON/OFF switching of chiral benzene-1,3,5-tricarboxamide derivative	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10283 ~ 10289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC02414G	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 Fu Chang, Zhu Huie, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Mitsuishi Masaya	4. 巻 36
2. 論文標題 Interfacial Nanostructuring of Poly(vinylidene fluoride) Homopolymer with Predominant Ferroelectric Phases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 14083 ~ 14091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.LANGMUIR.0C02667	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 Abe Haruka, Kawasaki Ayumi, Takeda Takashi, Hoshino Norihisa, Matsuda Wakana, Seki Shu, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Switching of Electron and Ion Conductions by Reversible H ₂ O Sorption in n-Type Organic Semiconductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 37391 ~ 37399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACSAMI.0C09501	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 Koyama Shohei, Kawai Morio, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Kanno Manabu, Iguchi Hiroaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis, Structure and Physical Properties of (trans-TTF-py ₂) _{1.5} (PF ₆).EtOH: A Molecular Conductor with Weak CH-N Hydrogen Bondings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/CRYST10121081	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 Yamamoto Shunsuke, Ono Asami, Matsui Jun, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 36
2. 論文標題 Titania Nanofilms from Titanium Complex-Containing Polymer Langmuir-Blodgett Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10371 ~ 10378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.LANGMUIR.0C01446	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5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 星野哲久、芥川智行
2. 発表標題 Unexpected Inversion Symmetry Breaking in Order-Disorder Transitions of Globular Ligands Coordinating to Cobalt(II) and Nickel(II) Bisacetylacetonato Complexes During Heating
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 星野哲久、芥川智行
2. 発表標題 強誘電体の熱伝導度測定による相転移メカニズムの研究
3. 学会等名 分子科学討論会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Negative-to-positive thermal conductivity temperature coefficient transition in the two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite and the one-dimensional ferroelectric bisulfates
3. 学会等名 The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (PACIFICHEM 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 TCNQ部分酸化塩結晶における熱伝導度と熱電変換性能指数の有機カチオン依存性
2. 発表標題 星野 哲久、芥川 智行
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林あかり、星野哲久、芥川智行
2. 発表標題 Fe(III)シッフ塩基スピントロクロム錯体の相転移挙動と熱伝導度
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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