

【2020 年度学会賞等選考結果報告】

[奨励賞]



受賞者名：鈴木 晴 氏（近畿大学理工学部）

業績題目：低温結晶中における分子の量子的回転と配向秩序化

"Quantum Rotation and Orientational Ordering of Molecules in Crystals at Low Temperature"

熱力学的な測定は、エントロピーやエンタルピーを通じた定量的な議論を可能にし、物質の示す様々な状態の安定性や相変化に関する情報を与える。特に、エントロピーは、原子、分子レベルでの各種自由度の秩序化過程に関する情報を与えるため、分子性物質の物性をミクロな観点から理解する上でも重要である。鈴木晴氏は、断熱型熱量計による精密熱容量測定を中心に、各種の分光測定等と組み合わせることによって、固体結晶の中で、ゆるやかに束縛された分子やイオンの配置や配向、運動に関係した新奇な物性の探索と機構解明を行った。

まず、メチル基をもつ物質に対して、そのメチル基の段階的な重水素置換が、量子的な回転運動にどのような変化をもたらすかを調べる研究を進めた。2,6-ジクロロトルエンのメチル基を-CH₃、-CH₂D、-CHD₂、-CD₃に置き換えた物質の熱容量を、広い温度範囲に亘り系統的に測定し、部分置換した物質ではエントロピーとして $\Delta S = R \ln 3$ に相当する過剰熱容量が極低温領域で出現することを見出した。低温での赤外分光測定からメチル基の伸縮振動モードも分裂し、それが顕著な温度変化を示すことも明らかにした。これらの変化は、部分置換したメチル基の配向の違いによって、分子の重心位置が変化し、ゼロ点振動のエネルギーが変わることに起因していると考え、三準位系のモデルを使って過剰熱異常を定量的に説明することに成功した。

次いで、同氏は、対称性の高いC₆₀分子の中に内包されたLi⁺イオンやH₂O分子の量子化された回転運動や相転移、核スピン交換に関する研究を行った。Li⁺イオンをいれた内包フラーレン分子とカウンターイオンとの結晶である[Li⁺@C₆₀](PF₆⁻)では、フラーレン分子内を周回運動するLi⁺が100 K以下で安定な2か所に局在することを、テラヘルツ分光実験、熱容量測定の結果から初めて指摘した。さらに低温の24 Kで、より安定な1か所に秩序化する新たな相転移が生じることを明らかにした。一方、中性のH₂O分子を内包したC₆₀の結晶においては、極低温領域でも秩序化を示さず、回転のエントロピーによる過剰熱容量が10 K以下でブロードなピークとして出現する。同氏は、その熱容量の温度依存性が経時変化し、1.5 h, 11 hという長いタイムスケールをもつ2つの緩和時間で支配されていることを明らかにした。H₂O分子の核スピンのオルト-パラ変換に関係した回転ダイナミクスが現れていることを明らかにした。

このように、鈴木氏は、断熱型熱測定の特徴である、高い精度での熱力学量の決定と長いタイムスケールの非平衡緩和現象が検出できる利点を生かした独創的な研究を展開し、分子性物質の物理化学に貢献した。今後のさらなる発展・展開が期待される研究であり、同氏の業績は、日本熱測定学会奨励賞に値するものと認められた。

[奨励賞]



受賞者名：山下 智史 氏（大阪大学大学院理学研究科）

業績題目：微小単結晶による熱容量測定の開発と分子性物質の新規物性の開拓

"Development of Heat Capacity Measurements for Small Single Crystals and Exploration of Novel Physical Properties of Molecule-Based Compounds"

複数種類の分子を構成要素とする結晶は、概して合成が容易でなく、特に形状を制御した大型の良質結晶の育成は困難なことが多い。一方で、本質的に、分子形状、分子配列などに由来して物性が異方的であり、外場方向依存性を調べる必要もある。山下智史氏は、このような分子性化合物の100 μg程度の単結晶を対象とした熱容量、誘電測定、AFMを用いた膨張率測定などの実験手法の開発を進めつつ、最先端の物性科学研究を展開している。

二次元の層状化合物を舞台とした Mott-Hubbard 系は、銅酸化物に代表されるような高い転移温度をもつ異方的超伝導をはじめ、近年の固体物理学における最重要な研究対象の一つである。特に、約半世紀前に理論的に予言されながら、2000 年代初頭まで確認されなかったスピン液体状態は、磁性のみならず超伝導との関連も指摘される重要な研究課題であった。その同定には低エネルギーの集団励起を高感度で検出する熱的な測定が必須である。山下氏は、複数の分子ダイマー型三角格子物質において、基底状態として世界で初めて実現したスピン液体の検証を熱容量測定によって行い、博士の学位を取得した。学位取得後は、上述のスピン液体系に対する系統的な化学圧力の導入、別物質のスピン液体状態の検証など、スピン液体と周辺相の関係やスピン液体の普遍的な性質の徹底的な探索を行ってきた。中でも、2017 年に *Phys. Rev. B* に第一著者として投稿した論文では、一連の分子ダイマー型三角格子物質が示すスピン液体状態が、明確なギャップレス励起構造をもつ金属等に類似した Fermi 縮退系であり、量子スピン液体状態の励起構造のキャラクタライズに Wilson 比を用いることができることを示した。この考え方は、現在では、スピン液体の新奇な量子性の理解のための指針として広く用いられている。また、山下氏の一連の研究を背景に、現在では、熱容量を用いたエントロピーに基づく熱的な情報が最も信頼性の高い情報を与えていることが認識され、量子多体状態の励起構造の議論における正確な熱容量測定の重要性が世界的にも認められるに至っている。

集積型金属錯体、配位高分子等の分子性の化合物では、多様な結合形態と、金属イオンを連結する有機配位子の様々な構造構築能と高いデザイン性を利用して、多彩な構造とそれに伴う機能が発現する。とくに、両親媒性配位子の系では、無機固体にないような巨大な電荷が分離積層した構造が生じ得る。山下氏は、このネットワークの間隙にできるカウンターイオンの集積体やその中に含まれる水等の小分子が、硬い固体中でありながら非常に緩やかに束縛されたソフトマター的な特性をもつ分子集合体であることに着目し、小分子の揺らぎや運動、さらには固体内の流れに関する研究を展開している。顕著な電荷分離で生じた空隙での水分子の巨大誘電応答、それに伴う電歪効果、温度勾配による熱流・物質勾配による物質流・電子流が共存する固体内における熱電現象に類似したイオンゼーベック型の新規現象の可能性など、注目すべき成果を上げている。

山下氏のこれらの成果は、結晶性固体の物性研究における熱測定、とくに装置開発を背景とした実験研究の重要性を示したものとして高く評価できる。また、最近の研究対象の広がりや研究者としての高い将来性を示し、今後のさらなる発展・展開が期待される。以上から山下氏の業績は日本熱測定学会奨励賞に値するものと認められた。