

解 説

# 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

山下 智史

大阪大学大学院理学研究科化学専攻

(受取日：2021年1月25日，受理日：2021年3月4日)

## Developments of the Heat Capacity Measurements Using Small Single Crystal and Developments of the Novel Physical Properties on Molecular Based Compounds

Satoshi Yamashita

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

(Received Jan. 25, 2021; Accepted Mar. 4, 2021)

Recent molecular based compounds demonstrate various kinds of physical properties based on peculiar crystal, molecular and electronic structures. Sometimes these systems require specific measurements due to quite small sample amount, special treatment at extreme conditions or other difficulty. In our studies, we have developed novel heat capacity measurement systems and established novel technique to investigate dielectric and electrostrictive characters. In the thermodynamic studies on the spin liquid states of organic dimer-Mott insulating systems, we have found the close relation between the spin entropy represented by T-linear coefficient  $\gamma$  and the magnetic interaction in molecular based quantum spin liquid systems. In the study of novel type system of Non-Coulombic-Ionic Solid, we have found the remarkable value of the dielectric constant and high ion conductivity.

Keywords: spin liquid, molecular based conductor, low temperature, heat capacity, ion conductor, dielectric character

### 1. はじめに

この度、2020年度熱測定学会奨励賞を賜り、会長の古賀先生ならびに審査の先生方にお礼申し上げます。

筆者はこれまでに低温熱容量測定を用いて、分子性物質の磁性状態の研究を中心とした低温物性研究を行ってきた。筆者の行った研究における熱容量測定の強みは、選択則がなく、あらゆる変化を検出可能であるという点であった。断熱法熱容量測定などによって1次相転移や2次相転移の転移エンタルピー・転移エントロピーを決定することは物性研究において大変重要である。また、DSC測定などによる相転移の高速検出なども近年の物性研究には欠かせない手段である。しかし、分子ダイマー型 Mott 絶縁体における反強磁性転移などの相転移は、相転移挙動が明瞭ではなく、熱測定による評価が極めて難しい。一方、NMR測定や磁化率測定では、磁気転移は内部磁場の検出という形ではっきりと検出される。このため、分子性物質における磁気状態の評価の第一候補として熱容量測定が挙げられることは少ない。しかし、分子ダイマー型 Mott 絶縁体におけるスピン液体に関する研究では、低温熱容量の絶対値そのものが大

きな意味を持ち、スピン液体の普遍的な特徴を解明することができた。本解説では、熱容量測定を用いたスピン液体研究とそれを可能にした熱容量測定装置の開発を中心に解説する。また、新規錯体の特異な結晶構造と水分子のダイナミクスが協奏的に作用した現象も紹介する。

### 2. 微小単結晶を用いた熱容量測定

近年では、市販の熱測定装置の性能が向上し、数 $\mu\text{g}$ ～数十 $\mu\text{g}$ 程度の試料を用いた熱物性評価手法や、1 mg程度の単結晶の熱容量測定などが可能である。<sup>1)</sup>しかし、熱測定の困難さは必ずしも試料量に依存しておらず、検出する現象のエネルギースケールも重要である。たとえば、融解や大規模な構造転移を検出・評価する場合、転移エンタルピーが大きいため必要試料量は少なくて済む。磁場など比較的容易に印加可能な外場で大きく変化する相転移現象とそうでない現象でも、熱力学的な評価の難易度は大きく異なる。また、低温における磁気転移では、転移エンタルピーはスピン量子数や質量当たりのスピン数・電子数に大きく依存する。近年では、分子性導体や天然化合物系など

の層状物質において、分子配列や分子形状に起因した低次元電子物性や異方的物性が注目されている。<sup>2)</sup> しかし、電解合成法や空気酸化法などで合成されるこれらの物質は、良質な大型結晶を得ることが難しく、分子量当たりの電子数・スピン数も少ない。<sup>2)</sup> このため、d 電子や f 電子が関わる磁気転移や金属絶縁体転移と比較して、熱容量測定による評価が難しい。さらに、詳細な試料依存性や磁場・電場などの外場方向依存性の評価のために単結晶を用いた測定が要求されることがある。このため、数 mg 以上の試料量が必要であるカンタムデザイン社の PPMS(Physical Property Measurement System)などの市販装置では、達成が困難な測定が存在する。

こうした背景により、筆者は市販装置よりも大幅に性能を向上させた熱容量測定装置の開発に取り組んだ。大阪大学の中澤康浩教授が開発した緩和型熱量計をベースとして、同教授のグループにおいて、いくつかの改良を施した。<sup>3,4)</sup> 緩和法熱容量測定では、高真空中で細いリード線で接続されたサンプルステージをヒーターによって加熱し、温度上昇が飽和した後にヒーターを切り、その緩和過程より熱容量を算出する。<sup>1)</sup> 本測定において、全体の測定精度は温度計の感度と検出系の精度と緩和の時定数に対する検出系の時間分解能に依存する。試料熱容量の実効的な測定精度という観点では、試料の熱容量/バックグラウンド熱容量の値が S/N 比に大きく影響する。検出系の精度向上については、検出機器の選択、フィルターおよびアース周りの整備、配線整備によるノイズの除去などが挙げられるが、これらは 4 端子測定を使用する交流レジスタンスブリッジの使用や、適切なバンドパスフィルターの使用など一般的な手法を用いた。本解説では、主に温度計の感度向上とバックグラウンド熱容量低減化について述べていく。まず、温度計の感度向上と小型化によるバックグラウンド熱容量の低減化に取り組んだ。ベースとなった熱量計の基本構造は、Fig.1(a)に示すように温度計として使用する KOA 社の酸化ルテニウム (RuOx) チップを東京測器製のストレインゲージの配線面にスタイヤキャストを用いて接着したものである。<sup>3)</sup> ストレインゲージの反対面は、そのままサンプルステージとして使用する。RuOx チップには室温抵抗値と大きさに種類があり、それぞれ抵抗の温度依存性が異なる。従来はサイズ  $1.6 \times 0.8 \times 0.3 \text{ mm}^3$  で室温抵抗  $1 \text{ k}\Omega$  のチップを使用していた。これをサイズ  $1.0 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$  で室温抵抗  $10 \text{ k}\Omega$  の RuOx チップに変更すると  $10 \text{ K}$  以下の温度計の感度が顕著に向上し、さらに、バックグラウンド熱容量の低減化も可能である。サイズ  $0.6 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$  以下のチップは温度感度が低下するため、総合的な測定精度の観点では上記のチップが最適であった。

温度計の感度上昇と小型化により、実効的な測定精度の向上に成功した。チップ抵抗は温度低下に伴い指数関数的に上昇し、 $0.5 \text{ K}$  以下の温度領域では  $200 \text{ k}\Omega$  を超える。このため、希釈冷凍機温度領域では、室温抵抗  $1 \text{ k}\Omega$  の RuOx チップを使用する必要がある。一方で、室温  $10 \text{ k}\Omega$  の RuOx チップは  $10 \text{ K}$  以下の温度領域で、室温  $1 \text{ k}\Omega$  の RuOx チップ

は希釈冷凍機温度領域において、磁気抵抗が無視できない程度に大きく磁場中の温度較正が必要であった。特に、 $10 \text{ k}\Omega$  チップの磁気抵抗効果は顕著で、磁場中温度較正なしでは  $2 \text{ T}$  以上の磁場下での熱容量の絶対値を決定することは困難であった。磁場中温度較正の手法は、キャンセレーションコイルを用いる方法やヘリウムの蒸気圧を用いる方法など複数存在する。本研究においては、希釈冷凍機温度領域ではキャンセレーションコイル中に配置した較正用温度計に対して、磁場中心に配置した温度計に抵抗の対応をつける方法を採用した。 $0.6 \text{ K}$  以上の温度領域では、キャパシタンス温度計を用いた磁場中温度較正を行った。温度低下に伴い磁気抵抗効果は大きくなっていくが、温度低下に伴う感度の上昇を考えた場合、サイズ  $1.6 \times 0.8 \times 0.3 \text{ mm}^3$  で室温抵抗  $1 \text{ k}\Omega$  の RuOx チップの磁気抵抗は、 $7 \text{ K}$  以下の温度領域、 $6 \text{ T}$  以下の磁場領域であれば、磁場中較正なしでも測定に深刻な影響を与えない程度であった。もちろん、正確な磁場中温度較正をした方が良いが、 $10 \text{ k}\Omega$  の RuOx チップと比較すると影響は軽微であり、この特性を利用して、 $10 \text{ k}\Omega$  チップの磁場中温度較正に前記  $1 \text{ k}\Omega$  チップを用いて磁場中温度較正を行った。高磁場領域では、 $2 \text{ K}$  以上の温度領域では抵抗の高い  $10 \text{ k}\Omega$  チップの方が磁気抵抗効果の影響が少なく、 $10 \text{ K}$  程度以下、 $10 \text{ T}$  程度までの範囲での測定が可能となった。この温度領域よりも高温側では、感度の観点から Lakeshore 社製の Cernox 温度計や Pt 温度計などの温度計を採用した方が測定精度・精度は向上する。

緩和の時定数の調整は、配線材の太さと材質の選別が基本となる。コンスタンタン線には  $1 \text{ K}$  付近に熱異常が存在するが、少なくともスピン液体やその他の磁性転移を評価するうえで  $\phi 13 \mu\text{m}$  のコンスタンタン線の熱異常による影響は軽微であった。測定試料量が少ない場合には、配線本数を少なくして時定数を伸ばした方が好ましいが、希釈冷凍機温度領域を含めて、磁場下におけるわずかな振動による発熱が測定に深刻な影響を与えることがあった。このため、サポーターワイヤーとしてコンスタンタン線を 2 本追加して振動を低減させた。コンスタンタン線が  $\phi 25 \mu\text{m}$  を超える場合には、熱異常の影響が顕著になるため配線材を PtIr 線などに変更することも好ましい。

上記の改良点を意識し、希釈冷凍機温度領域では  $1 \text{ k}\Omega$  チップ、 $0.5 \text{ K}$  以上の温度領域では  $10 \text{ k}\Omega$  の小型チップを温度計として用いた熱量計を作成し、 $100 \mu\text{g}$  程度の分子性導体の単結晶試料の熱容量測定が可能となった。この測定精度は、代表的な分子性導体の単結晶サイズをカバーしており、多くの種類の分子性導体の熱容量測定が可能となった。スピン液体物質は大型結晶が得られにくいのが、磁場の方向依存性はほぼ存在しないため、単結晶を数個用いれば十分な精度の測定が可能である。一方で、単分子磁石や  $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{FeCl}_4$  など、異方性の強い磁性体などの測定では、極微の単結晶 1 つを用いた測定が必須となる。<sup>5)</sup> この問題に対処するため、 $100 \mu\text{g}$  以下の単結晶試料の熱容量を測定可能な熱量計開発にも取り組んだ。<sup>4)</sup>

温度計に関しては前述の方針を維持しつつヒーター変更によるバックグラウンド熱容量の低減化を行った。従来型のセルに用いたストレインゲージに関しては、配線用の金属部分の除去や、配線に影響しない範囲での軽量化でバックグラウンド熱容量の低減化が可能である。しかし、ストレインゲージの基礎となるポリイミドフィルムは、低温領域における熱容量が高い。一方、RuOx チップは、基質となるアルミナに酸化ルテニウム層および保護膜、配線用の端子部分で構成されている。いずれもポリイミドフィルムと比べて低温熱容量が低く、重量も軽い。また、室温抵抗  $1 \text{ k}\Omega$  以下、サイズ  $0.6 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$  サイズ以下の低温における温度感度は、上述の  $10 \text{ k}\Omega$  のチップに比べて顕著に低

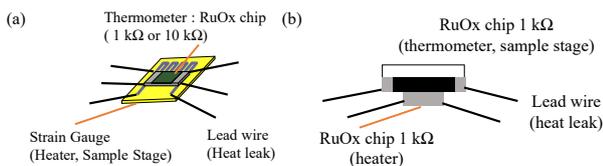


Fig.1 Schematic illustrations of the calorimeters. a) The calorimeter composed of RuOx chip type thermometer (KOA) and Strain gauge heater (Tokyo-sokki), b) The calorimeter composed of two RuOx chips.

い。よって、温度計としての性能は低い、温度に抵抗が依存しない特性が好まれるヒーターとしては有用である。この点を踏まえ、温度計としては 10 k $\Omega$  のチップを使用し、ヒーターとして 1 k $\Omega$  の小型チップを使用した熱量計を作成した (Fig.1(b))。チップ底面には研磨を施し、ヒーターの底部をサンプルステージとして使用した。この熱量計は、おおよそ 30  $\mu\text{g}$  程度までの単結晶測定が可能である。ヒーターに関しては、バックグラウンド熱容量の観点ではサイズが小さいほど良いが、サンプルステージとして使用することを考えると試料の形状や大きさなどにより大きめのチップを使用した方が測定精度や再現性が向上することもある。また、試料内の熱分布などの問題からペレット化した試料を測定する場合には、ストレーンゲージヒーターを用いた熱量計を使用する方が良いこともあるため、試料に応じて適宜熱量計を選択して使用することが好ましい。

筆者は開発した装置を用いて、ラジカル磁性体、金属間化合物、天然鉱物カゴメ系、フタロシアニン錯体などに関する研究を進めてきた。<sup>6)</sup> 中でも、スピン液体研究では、低温熱容量の絶対値から得られた情報によりスピン液体研究分野全体において大きな意義を提唱できた。スピン液体については、2013 年に一度本誌で解説したが、当時から状況が若干変化している点も踏まえて解説する。<sup>7)</sup>

### 3. スピン液体状態

磁性物質では、格子構造など電子スピンの配置、相互作用の種類や大きさ、スピン量子数の大小などによって多彩な磁気基底状態が報告されている。反強磁性相互作用が働くスピン系では、典型的には低温で Néel 状態のように隣接スピン同士が反並行に配置した長距離磁気秩序状態へと相転移する。相転移温度は磁気相互作用の大きさに依存し、相互作用が強いほど高い転移温度が得られる。しかし、三角格子スピン系などでは、幾何学的フラストレーション効果により Fig.2(a) のようにスピンの安定配置が単純には決定できない。このフラストレーション問題は、三角格子やカゴメ格子などの反強磁性スピン系などでその効果が顕著となる。また、強磁性スピン系でも四面体構造の頂点に電子スピンの存在するとスピンアイス型のフラストレーションが生じることもある。スピンフラストレーション効果により、反強磁性転移温度が大きく低下した場合、低次元性や他の相互作用のカップリングなどによる新たな基底状態が実現することがある。特に、正三角格子に近い反強磁性スピン系では、極低温まで一切の磁気秩序を見せず、量子力学的な揺らぎを保持するスピン液体状態が実現する可能性が存在する。<sup>8,9)</sup> スピン液体は 1973 年に提唱された Resonating Valence Bond 理論 (RVB 理論) において、角度配列反強磁性 (Fig.2(b)) よりもエネルギー的に安定でありながら、秩序構造を持たない基底状態として提唱された。<sup>8)</sup>

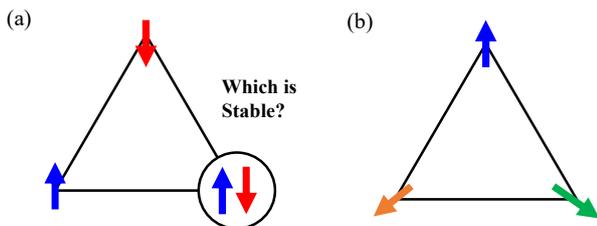


Fig.2 a) A schematic illustration of frustration problem on anti-ferromagnetic triangular system. b) A schematic illustration of Heisenberg type ordered state on anti-ferromagnetic triangular system.

RVB 理論が提唱したスピン液体は、1987 年に高温超伝導モデルとの関連が指摘された。<sup>9)</sup> 現在では高温超伝導のモデルとして適用されることはほとんどないが、スピン液体の発見は凝縮系物理学の重要テーマとして扱われてきた。実験的なスピン液体研究では、単純な磁気相互作用以外による秩序化やディスオーダー等によるスピングラス化が生じない物質系でしか検証できない点に注意が必要である。最初期のスピン液体候補物質であった  $\text{LiO}_2$  や  $\text{CsCuCl}_2$  などにおいては、この問題が顕在化していた。<sup>10,11)</sup> グラファイト上に吸着させた  $^3\text{He}$  の核スピンの示すスピン液体状態も研究されているが、本解説では電子スピン系に焦点を当てて述べていく。<sup>12)</sup> スピン液体研究の大きな転換期は、2000 年代前半に分子性導体の一種である  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ ,  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  においてスピン液体の実現が確認されたことである。<sup>13-15)</sup> 理想的には、スピン液体は絶対零度まで秩序化を示さないことを確認する必要があるが、絶対零度における実験的な検証は不可能である。このため、相転移温度  $T_c$  (もしくは、相転移の不在が保障されている温度) とワイス温度  $\theta_w$  を用いたフラストレーションパラメータを用いて、以下の関係を満たしていればスピン液体とみなされる。

$$f = \frac{\theta_w}{T_c} > 25$$

$f$  の真の閾値については諸説あり  $f > 100$  が好ましいという意見もあるが、 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ ,  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の場合、反強磁性相互作用  $J/k_B = -200 \sim -250$  K に対して、NMR 測定では 32 mK まで長距離秩序が存在しないことが確認されており、 $f > 1000$  であるため閾値の議論は問題にはならない。スピン液体の実験的定義を考えれば、両物質では間違いなくスピン液体状態を実現しており、スピン液体物質の発見という意味では一つの区切りを迎えた。次の研究段階としては、スピン液体の特性を調べることになるが、実験的なスピン液体研究における最大の課題は、内部磁場の形成がないため、NMR 測定や磁化率測定ではスピン状態の詳細が解明できない点にある。RVB 理論では、三角格子を膨大な組み合わせの 1 次元スピン鎖の重なり状態をスピン液体のモデルとして定義した。<sup>3)</sup> しかし、これは角度配列反強磁性よりも安定なエネルギー状態が存在するということを主張した論文であり、実際に実現したスピン液体状態が RVB 状態とは限らない。現在では、三角格子系だけでもかなりの数のスピン液体理論が提唱されている。<sup>16)</sup> 最近では、ハニカム格子上で実現するキタエフスピン液体なども注目されている。<sup>17)</sup> 極論としては、すべてのスピン液体理論が現実のスピン液体を上手く記述・表現できていない可能性もある。また、各物質において実現するスピン液体がすべて異なるという可能性も十分考えられる状況である。

こうした状況ではあるが、理論研究により提唱されたモデルは、スピン液体の本質を知るうえで大変重要である。再度、RVB 理論に着目すると RVB 状態は、膨大な数の 1 次元スピン鎖の重ね合わせで記述され、金属状態におけるフェルミ面のような集団的特徴を示す可能性を持っている。<sup>4,18)</sup> これは、Spinon-Fermi Surface と呼ばれ、RVB 理論を基にした考え方で考察されているものである。これ以外にもギャップ励起を主張する理論研究は報告されている。一方で、二次元スピン系において量子臨界点以外でスピンギャップ励起は実現しないという一般的な考えもあり、ギャップ型であるというスピン液体理論も数多く存在する。実験的な結果がある程度揃った現在でも、励起構造のギャップ励起議論は、実験・理論両面で継続している。<sup>19,20)</sup>

## 4. スピン液体の熱容量スケーリング

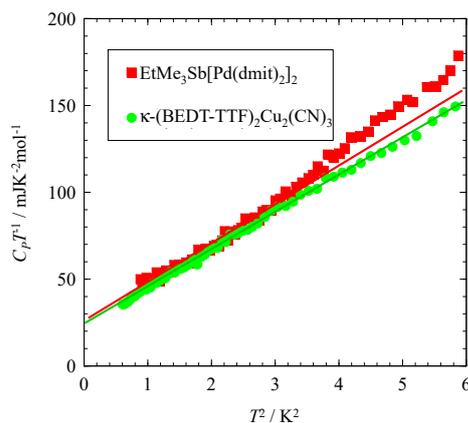
低温熱容量は、低エネルギーの集団励起を高感度で検出可能である。金属状態におけるフェルミ面近傍の状態密度は、低温熱容量の温度比例項の係数  $\gamma$  と以下のような関係があり、 $\gamma$  値の評価は金属物性研究において重要である。

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B N D(E_F)$$

スピン液体のギャップレス励起のモデルとして提唱された Spinon-Fermi-Surface では、金属状態と同じように低温熱容量に温度比例項 ( $T$ -linear 項) の存在を予想している。

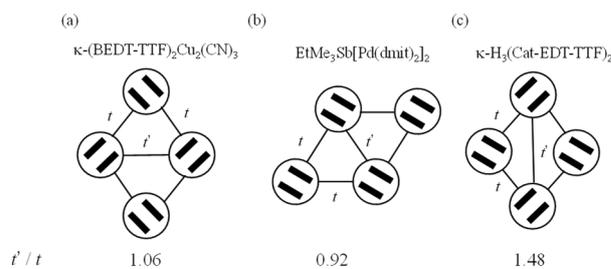
**Fig.3** に示した  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>、EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の熱容量は、それぞれ  $\gamma = 12.6 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、 $19.2 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  の熱容量を持つ  $T$ -linear 項の存在を示した。<sup>21,22</sup>  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の場合、100  $\mu\text{g}$  を超える結晶がみられたが EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> については、大きなものでも数 10  $\mu\text{g}$  程度の結晶しか存在しなかったため、300  $\mu\text{g}$  程度の複数個の単結晶試料を用いて **Fig.1(a)** に示した装置で測定した。

両物質の低温電気抵抗挙動は確実に絶縁体であり、結晶の質から考えても部分金属化の影響とは考えられない。また、スピン液体挙動を示さず反強磁性秩序を示す他の分子ダイマー型 Mott 絶縁体では、 $T$ -linear 項は観測されていない。 $\gamma$  の絶対値も BEDT-TTF 系の金属状態と同程度であり、スピン液体物質の励起構造は本質的にギャップレスという結論が得られた。



**Fig.3**  $C_p T^{-1}$  vs  $T^2$  plot for spin liquid compounds of EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>.

しかし、次の問題としてギャップレス励起の起源が議論された。同じ分子ダイマー型 Mott 絶縁体である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>Br の低温熱容量には、 $\gamma = 12 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  程度の  $T$ -linear 項が観測されている。<sup>23</sup> この励起の起源は、Dipole Liquid と考えられており、ギャップレススピン液体ではないという理解がされている。スピン液体物質の熱容量についても、分子ダイマー内の電荷自由度の観点から説明を試みる理論研究も展開されている。<sup>20</sup> スピン液体物質における  $T$ -linear 項を単純にスピンのギャップレス励起と関連付けようとする考え方は、**Fig.4** に示すように各スピン液体物質の電子構造が正三角格子ではなく、その三角格子性もそれぞれ異なるということに起因している部分も大きい。これは、ギャップレススピン液体が量子臨界点以外で実現することを考えるよりは、他の理由でギャップレスになっていることを考える方が合理的という考えもいえる。



**Fig.4** Schematic illustrations of electronic structure of spin liquid systems of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (a), EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (b) and  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> (c). The values of  $t'/t$  indicate the ratio of the transfer integrals ( $t$  and  $t'$ ).

こうした観点において、上述のスピン液体物質から少し遅れて開発されたスピン液体物質  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の物性は重要であった。 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の結晶構造は、カテコール基を付加された EDT-TTF 分子が水素結合によって連結されており、EDT-TTF 部分は、他の Cat-EDT-TTF 分子の EDT-TTF 部分と Face to Face で接しており、ダイマー的な構造を形成している。<sup>24</sup> 分子全体の電荷は+1.0 価であり、水素結合中のプロトンがプロトントンネリングにより非局在化しているため、電荷は均等となり極低温まで EDT-TTF 部分当たり+0.5 価を保持している。アニオンと BEDT-TTF 分子が分離して積層し、BEDT-TTF 層内で BEDT-TTF 分子ダイマーを形成する  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X 系の結晶構造に対して、ちょうどアニオン層を水素結合した 2 つのカテコール基部分で置換したような結晶構造である。このため、EDT-TTF 部分だけに注目すれば、**Fig.4(c)** のように  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> 系とよく似た構造をしている。なお、重水素化した  $\kappa$ -D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> では、220 K において重水素位置の秩序—無秩序転移を起こし、EDT-TTF 部分の電荷も+0.06 価と+0.94 価に分離し、非磁性化する。分子層のみに着目した場合には、分子性導体中で観測される電荷秩序化現象と同様である。<sup>24</sup>

本物質は、磁化率測定および磁気トルク測定で、0.1 K 以下まで秩序化が観測されず、スピン液体が実現している。反強磁性相互作用は  $J/k_B = -60 \sim -80 \text{ K}$  と見積もられており、前述の 2 つのスピン液体物質の 1/3 程度である。特に注目すべきは、磁化率の低温外挿値である  $\chi_0$  の値である。金属状態では、低温熱容量における  $T$ -linear 項の係数  $\gamma$  の絶対値と低温磁化率の外挿値  $\chi_0$  を用いて  $R_W = (\chi_0 / \mu_B^2) / (\gamma / k_B^2)$  で定義された Wilson 比がフェルミ液体としての特性の尺度として使用されている。Wilson 比が 1 に近い場合、良質な金属状態であるフェルミ液体的な特徴状態が実現されていると考えられる。重い金属系などでは、Wilson 比は大きくなる。 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> と EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> は、 $\chi_0$  の値がそれぞれ  $2.9 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  と  $4.4 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  であり、先の熱容量から計算すると Wilson 比は 1.6 程度となり、熱力学的にはフェルミ液体的状態と考えられる。 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> では、 $\chi_0 = 13 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  であり、上記の 2 物質よりも顕著に高い。**Fig.5** に  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の低温熱容量を示した。<sup>25</sup> 本物質では低温熱容量に格子熱容量 ( $\beta T^3$ ) と  $T$ -linear 項以外の成分が存在しており、その帰属を完全に行うことは困難であった。しかし、プロトントンネリングの影響や格子熱容量異常の影響を組み込んだいずれのフィッティングも  $\gamma = 40 \sim 60 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  の  $T$ -linear 項の存在を示している。なお、格子熱容量に関しては、上述した重水素置換体の熱容量を参考にした。得られた  $\gamma$  値と上述の  $\chi_0$  の値から Wilson 比を計算すると 1.6~2.4 と算出された。

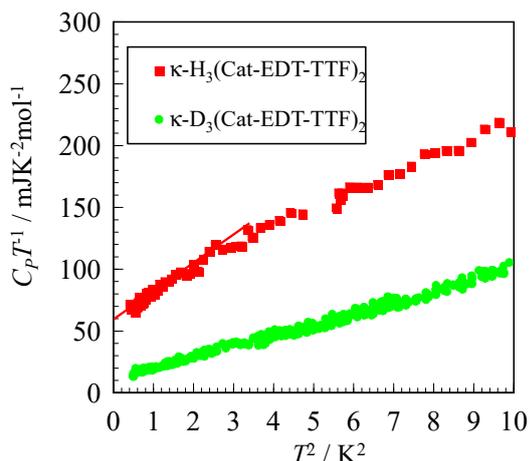


Fig. 5  $C_p T^{-1}$  vs  $T^2$  plot for  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  and  $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ .

Fig. 6 に 3 種類のスピン液体物質について  $\gamma$  値と  $\chi_0$  の値をまとめた。 $\gamma$  と  $\chi_0$  の値には明確な関係性が示唆され、Wilson 比もおおよそ一定である。<sup>25)</sup>  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  の  $\gamma$  値は、金属挙動を示す他の分子性導体に比べて顕著に高く、部分金属化や電荷揺らぎなどによる説明は困難である。よって、スピン液体の  $\gamma$  値は  $1/J$  でスケールされる磁気励起に由来すると考える方が妥当である。Wilson 比が 1 に近い事と合わせて考えると、スピン液体は絶縁体でありながら本質的なギャップレス励起構造を有するフェルミ液体的な状態であるといえる。正三角からずれた複数の三角格子におけるギャップレススピン液体の実現は、“スピン液体相”の存在を示唆している。最近開発された化学圧力を導入したスピン液体物質の混晶塩では、スピン液体の隣接相境界近傍の臨界現象を探索可能であるが、<sup>2)</sup> 得られる総試料量が極めて少ない。現在 Fig. 1(b) で紹介した RuOx チップを組み合わせた熱量計を用いて系統的な熱容量測定を行っており、高磁場によるスピン液体破壊の可能性も含めて、熱容量測定によるスピン液体研究を継続している。

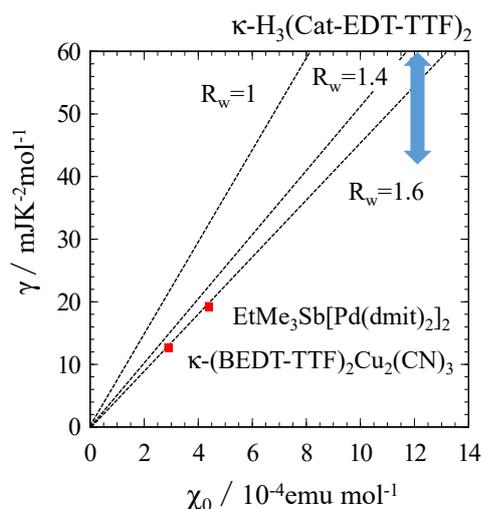


Fig. 6 The relation between  $\gamma$  and  $\chi_0$  for spin liquids compounds  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ ,  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  and  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$

## 5. 非クーロン力支配型イオン性固体 NCIS の新物性

最後に最近発見した、新規のイオン性固体における新物性についても解説する。

本研究で注目した非クーロン力イオン性固体 (Non-Coulombic-Ionic-Solid: NCIS) は、最近開発された新概念物質である。典型的なイオン性固体 (イオン性結晶) である NaCl では、クーロンポテンシャルの総和であるマードルンエネルギーが最低になるようにカチオン ( $\text{Na}^+$ ) とアニオン ( $\text{Cl}^-$ ) がそれぞれ交互に配列されている。これをクーロン力が結晶構造を支配しているクーロン力支配型イオン性固体 Coulombic-Ionic-Solid (CIS) と考える。CIS では、クーロン反発が大きい  $\text{Na}^+$  が集合したカチオンクラスターや  $\text{Cl}^-$  が集合したアニオンクラスターは実現しない。しばしば報告される、カチオン性、アニオン性クラスターイオンは複数個の分子や原子が結合したクラスターが電荷を帯びたものである。一方、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、多彩な構造設計が可能である。この観点から設計された非クーロン力イオン性固体 NCIS は、アニオンクラスターやカチオンクラスターの形成を可能にし、NaCl の結晶構造をそのままスケールアップしたような巨大カチオンと巨大アニオンが分離して配置された電荷分離型 NCIS (Fig. 7(a))<sup>26)</sup> や巨大カチオンと流動するアニオンの組み合わせであるイオン流動型 NCIS (Fig. 7(b)),<sup>27)</sup> 空隙体積が非常に大きい低充填型 NCIS などが報告されている。

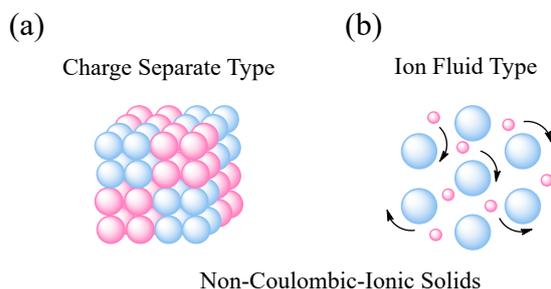
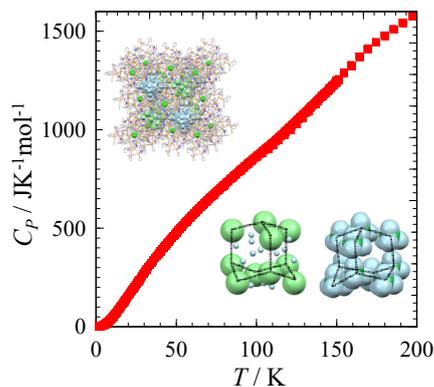


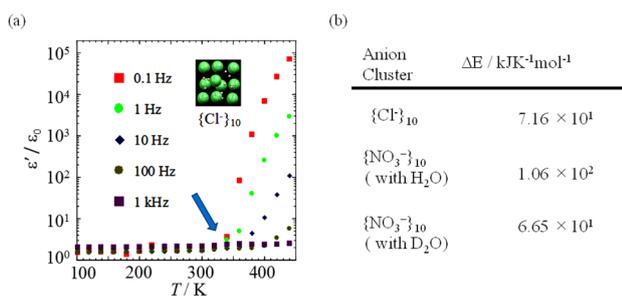
Fig. 7 Schematic illustration for Non-Coulombic-Ionic Solids (NCIS). (a) Charge seraprated type NCIS (b) Ion Fluid Type NCIS.

電荷分離型 NCIS に分類される  $[\text{Co}_2\text{Au}_4(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  において、 $[\text{Co}_2\text{Au}_4(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]^{2+}$  のつくるカチオン性の配位高分子ネットワークは、 $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  等の小分子アニオンが水分子とともに 8-10 個集積した負電荷クラスターが空隙構造を形成する (Fig. 8 inset)。大きなクーロン反発が働く -10 価アニオンクラスター内は不安定な異常空間となり、内包された水分子は固定されず液体として振る舞う。<sup>26)</sup> 現在までに、10 種類以上のアニオンクラスターを持つ物質が合成されている。磁化率測定・TG-DTA, DSC, 電気伝導率測定などの基本的な物性測定においては、相転移挙動や異常な挙動は発見されなかったが、Fig. 8 に示した  $[\text{Co}_2\text{Au}_4(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (以下、 $\text{ClO}_4$  塩。同様に  $\text{NO}_3$  塩,  $\text{Cl}$  塩) の熱容量では 120 K 付近で一度飽和しかけた熱容量が室温付近まで準連続的に増加していく傾向が観測された。<sup>28)</sup>



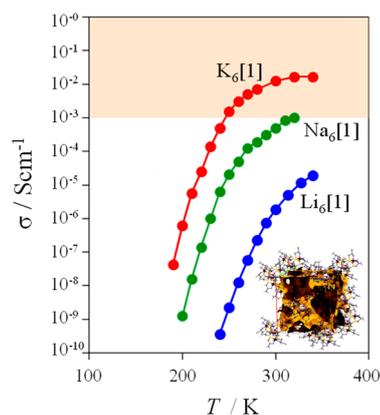
**Fig.8**  $C_p$  vs  $T$  plot for the charge separated type NCIS of  $[\text{Co}_2\text{Au}_4(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The crystal structure of the charge separated type NCIS  $[\text{Co}_2\text{Au}_4(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Inset figure shows the crystal packing of the compound(left up), the structure of Cation cluster and the structure of anion cluster.

誘電測定では、室温以上で急激に誘電率が增加する傾向がみられ、Cl 塩では Fig. 9(a)に示したような周波数に依存したリラクサー型の巨大誘電応答を観測した。NO<sub>3</sub> 塩では、Cl 塩よりも低い誘電率を示すが、内部水を D<sub>2</sub>O に置換すると誘電応答が増大する。誘電率上昇のオンセット温度から計算した活性化エネルギーも大きく変化していた (Fig.9(b))。熱容量における特性温度も水のガラス転移温度と一致しており、結晶内部に取り込まれた水分子の運動が段階的に解放されていき、温度上昇とともに水のダイナミクスが物性に寄与する、水の運動とアニオンクラスターの相乗効果が重要であることがわかった。低周波数におけるアニオンクラスター部位の誘電応答は、電圧の増加とともに結晶全体の大きな構造変形につながり、強固なカチオンネットワークをもつ硬い結晶でありながら室温以上で大きな電歪効果が出現した。最大の誘電応答を示す Cl 塩の場合、このひずみは  $\Delta l/l = -0.1\%$  程度に達し、特性だけを見れば、強誘電体セラミックスの実用電歪材料と絶対値は近いが電場で収縮するという負性電歪ともいえる現象である。



**Fig.9** (a) The temperature dependence of dielectric constant  $\epsilon'/\epsilon_0$  for the charge separated type NCIS of  $[\text{Co}_2\text{Au}_4(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .(b) The table of the excitation energy obtained by the dielectric character for the charge separated NCIS systems.

イオン流動型 NCIS に分類される  $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]\text{Y}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Y: アルカリカチオン) は、L-システインを有機配位子とする多核金属錯体  $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]^{6-}$  が空隙度の高いアニオン性ネットワーク構造を形成する (Fig.10 inset).<sup>27)</sup> キャビティーとして接続した空隙部には、結晶内に多数存在するほぼ液体状態の水が存在し、アルカリイオンと水和構造を形成する (アクアリウムイオン)。Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>,



**Fig.10** (a) The crystal structure of the ion fluid type NCIS  $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]\text{K}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . (b) The temperature dependences of the ion conductivity for the ion fluid type NCISs of  $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]\text{K}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]\text{Na}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , and  $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]\text{Li}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . In the figure [1] is  $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]$ .

Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>などの場合には、アクアリウムイオンが結晶内で流動可能であり、室温付近で高いイオン伝導度を実現する。<sup>29)</sup> 特に、 $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]\text{K}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (K 塩、以下同様に伝導種イオンの塩と表記) の単結晶を用いた測定では、K<sup>+</sup>のイオン伝導度が超イオン伝導体級の  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  に達していることが発見できた。また、Na 塩や Li 塩でも、K 塩に比べると低い、比較的高いイオン伝導度を示す (Fig.9(b))。物性研究上問題となったのは、これらの高いイオン伝導度がアルカリイオンによるものであるかということ、バルクイオン伝導性の証明である。本物質にはほぼ液体状態の多量の水分子が存在する。典型的には K<sup>+</sup>のような大きなイオンよりもプロトンの方が動きやすいと考えられている。固体 NMR 測定の結果から見積もったイオン伝導度はインピーダンス法で求められたイオン伝導度と一致したが、イオン伝導度の高さより特性周波数が 1 MHz 以上となったため、局所的イオン振動との区別できないという問題が発生した。

そこで、単結晶と遜色がないイオン伝導度を示すペレット作成方法を開発し、K 塩と Na 塩の二つのペレットを接合し、一定時間後にペレットの各部分のイオン濃度を分析すると K 塩ペレットの端でも Li イオンが検出された。計算された拡散係数は K<sup>+</sup>のイオン伝導度と矛盾せず、バルクイオン伝導が証明された。このバルクイオン伝導は、電場操作により高速化することが可能である。固体内において、室温で単一の電荷 (カチオンもしくはアニオンのみ) がバルク伝導する系は珍しい。一定以上の電圧印加による結晶・ペレット内に濃度勾配発生も可能であり、濃度勾配による熱電現象など非平衡熱力学的な効果も期待できる。

## 6. おわりに

イオン流動型 NCIS のような水和イオンのバルク伝導が超イオン伝導級となることは極めて珍しく、固体内において電荷を帯びた液体を実現させたことは興味深い。電荷分離型 NCIS の誘電現象にも水のダイナミクスが深く関係しており、固体内に外場操作可能な液体を取り込んだ物質では新規物性発現の可能性が存在する。広い考え方をいれれば、スピン液体も固体中に実現した一種の液体状態ととらえることが出来るかもしれない。分子性導体では、電荷液体など電子やスピンの液体化現象が報告されている。賛否はあるかと思うが、筆者は、液体現象の研究こそ熱測定

の強みが発揮されると考えており、今後も固体内の広義の意味も含めての液体研究を展開していきたいと考えている。

## 謝 辞

筆者が行ってきた研究には多数の共同研究者の方にお世話になりました。 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ および関連物質については、東京大学大学院工学研究科の鹿野田一司教授および清水康弘博士（現：名古屋大学）に試料をご提供いただきました。また、EtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$ ] $_2$ および関連物質に関しては、理化学研究所の加藤礼三先生と山本浩史先生（現：分子科学研究所）、上田康平博士（東京理科大学）に試料をご提供いただきました。熱容量測定に関しては、現在の所属でもある大阪大学大学院理学研究科の中澤康浩教授および研究室に在籍していた大学院生の方々と共同で研究を行いました。非クーロン力支配型イオン性固体に関する研究では、大阪大学大学院理学研究科の今野巧教授および今野研究室の吉成信人准教授をはじめとしたスタッフ・大学院生の方々に試料提供および新規測定での立ち上げをご支援いただきました。本解説では触れておりませんが、理論研究によるバックアップを大阪大学大学院理学研究科の奥村光貴教授および山中秀介准教授にいただきました。この解説記事執筆の機会を与えて下さった川上先生に感謝申し上げます。最後に、会長の古賀先生ならびに奨励賞審査に関わって下さった先生方に重ねてお礼申し上げます。

## 文 献

- M. Sorai, Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis. *New York: Wiley*; 2004.
- K. Kanoda and R. Kato, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **2**, (2011).167-188  
K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104**, 235-249 (1997) など
- S. Fukuoka, Y. Horie, S. Yamashita, and Y. Nakazawa. *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 1303-1308 (2013).
- S. Imajo, S. Fukuoka, S. Yamashita, and Y. Nakazawa, *J. Therm. Anal. Cal.* **123**, 1871-1876 (2016).
- S. Fukuoka, S. Yamashita, Y. Nakazawa, T. Yamamoto, H. Fujiwara, T. Shirahata, and K. Takahashi, *Phys. Rev. B* **93**, 245136(2016).
- K. Katoh, S. Yamashita, N. Yasuda, Y. Kitagawa, K.B. Breedlove, Y. Nakazawa, and M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 9262-9267 (2018),  
M. Hartstein, W. H. Toews, Y.-T. Hsu, B. Zeng, X. Chen, M. Ciomaga Hatnean, Q. R. Zhang, S. Nakamura, A. S. Padgett, G. Rodway-Gant, J. Berk, M. K. Kingston, G. H. Zhang, M. K. Chan, S. Yamashita, T. Sakakibara, Y. Takano, J.-H. Park, L. Balicas, N. Harrison, N. Shitsevalova, G. Balakrishnan, G. G. Lonzarich, R. W. Hill, M. Sutherland & Suchitra, and E. Sebastian, *Nat. Phys.* **14**, 2, 166-172 (2018),  
H. Yoshida, N. Noguchi, Y. Matsushita, Y. Ishii, Y. Ihara, M. Oda, H. Okabe, S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Takata, T. Kida, Y. Narumi, and M. Hagiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 3, 033704(2017) など
- 山下智史, 熱測定 **40**, 3, 120-126 (2013).
- P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153-160 (1973).
- P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2790-2793 (1987).
- Y. Kitaoka, T. Kobayashi, A. Koda, H. Wakabayashi, Y. Niino, H. Yamakage, S. Taguchi, K. Amaya, K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 11, 3703(1998).
- R. Coldea, D. A. Tennant, and Z. Tylczynski, *Phys. Rev. B* **68**, 134424 (2003)
- K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3451 (1997).
- Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001/1-4 (2003).
- R. Kato, *Chem. Rev.* **104**, 5319-5346 (2004).  
M. Tamura and R. Kato, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 145240/1-5 (2007).
- T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, R. Kato, *Nature Phys.* **6**, 673-676 (2010).
- 小形正男, 物理学会誌 **69**,3,130 (2014)
- A. Kitaev, *Ann. Phys.* **321**, 2-111 (2006).
- Y. Shen, Y. D. Li, H. Wo, Y. Li, S. Shen, B. Pan, Q. Wang, H. C. Walker, P. Steffens, M. Boehm, Y. Hao, D. L. Quintero-Castro, L. W. Harriger, M. D. Frontzek, L. Hao, S. Meng, Q. Zhang, G. Chen, and J. Zhao, *Nature* **540**, 559-562 (2016) など
- M. Yamashita, Y. Sato, T. Tominaga, Y. Kasahara, H. Cui, R. Kato, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **101**, 140407 (2020).  
P. Bourgeois-Hope, F. Laliberte, E. Lefrancois, G. Grissonnanche, S. Rene de Cotret, R. Gordon, S. Kitou, H. Sawa, H. Cui, R. Kato, L. Taillefer, and N. Doiron-Leyraud, *Phys. Rev. X* **9**, 041051 (2019).
- K. Watanabe, H. Kawamura, H. Nakano, and T. Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 034714 (2014).
- S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Nature Phys.* **4**, 459-462 (2008).
- S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato, *Nature Commun.* **2**, 275/1-6 (2011).
- N. Hassan, S. Cunningham, M. Mourigal, E. I. Zhilyaeva, S. A. Torunova, R. N. Lyubovskaya, J. A. Schlueter, and N. Drichko, *Science* **360**, 1101-1104 (2018).
- A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio, and H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184-12192 (2014).
- S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Ueda, and H. Mori, *Phys. Rev. B*, **95**, 18, 184425 (2017).
- N. Yoshinari and T. Konno, *Chem. Rec.* **16**, 1647-1663 (2016).
- N. Yoshinari, U. Yamashita, and T. Konno, *CrystEngComm*, **15**, 10016-10019 (2013).
- S. Yamashita, Y. Nakazawa, S. Yamanaka, M. Okumura, T. Kojima, N. Yoshinari, and T. Konno, *Sci. Rep.* **8**, 2606(2018)
- N. Yoshinari and S. Yamashita *et al.*, *Chem. Sci.* **10**, 2, 587-593 (2019).



山下 智史  
Satoshi Yamashita  
E-mail: sayamash@chem.sci.osaka-u.ac.jp