

# 有機磁性体の量子効果を利用した次世代型の超熱輸送材料の探索

## Investigation of the superheat transport with the quantum effects in organic magnetic materials expected as next generation models

大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター 特任研究員 岩崎 義己  
Center for Advanced High Magnetic Field Science,  
Graduate School of Science, Osaka University, **Yoshiki Iwasaki**

### 要旨

超熱輸送は極めて大きな熱輸送(熱伝導)をひきおこす量子現象であり、次世代の伝熱材料設計に重要な伝熱機構である。液体ヘリウム( $^4\text{He}$ )ではBose-Einstein凝縮(BEC)を起こし、超熱輸送として熱伝導度が桁外れに異常増大する。ながらく取扱いや実用性に優れた物質での報告は無かったが、近年、無機磁性体 $\text{TlCuCl}_3$ において磁性源の電子スピンのBECを起こして超熱輸送を想起させる結果が報告された。一方、有機量子磁性体は磁場によって誘起されるマグノンBECの報告が多数あり、次世代の伝熱材料探索にとって最適なモデル物質といえる。本研究では超熱輸送の実現を目指した新規有機量子磁性体を開発した。さらに磁気状態を磁場や温度による外部パラメータによって制御可能であるかを磁気・熱測定から評価した。くわえて新規有機磁性体 $[m\text{-MePy-V-(p-F)}_2]\text{SbF}_6$ の量子臨界的振る舞いにおける熱輸送の挙動を熱伝導度測定から明らかにした。

### 1. はじめに.

熱伝導度測定は、物性を支配する準粒子の相関や励起状態を調べる有力な手段である。特に電気伝導度測定が不可能な磁性絶縁体や転移温度より低温での超伝導体に対しては、電子系やスピン系のエキゾチックな低温物性を明らかにするなど、熱伝導度測定の強みが発揮されてきた[1-3]。例えば遍歴電子系である高温超伝導体では、転移温度直下での電子-フォノン散乱と熱伝導率の相関が明確に観測されている。また、局在スピン系においては、量子スピン液体状態の磁気励起に関する知見がもたらされている。同様な知見をもたらすと期待される比熱測定では、準粒子間の相関は近似的な評価が可能であるが、低温で核スピンの寄与が顕著になる場合には、低エネルギー励起を検出することが容易ではないなどの課題もあった。局在スピン系では、磁気的な準粒子が熱キャリアとなる。そのため熱キャリアの輸送機構は磁気励起状態を反映するという特徴から、熱伝導度測定は

磁気状態の解明に非常に有効な手法となる。特に近年のスピン熱輸送研究として、無機量子磁性体  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  や  $\alpha\text{-RuCl}_3$  では、新奇な準粒子励起について熱伝導度測定を用いて探索されている[4,5]。このような基礎物性研究の観点から熱伝導度測定による磁気状態の研究は注目を集めている。一方、材料開発の観点において、 $\text{SrCuO}_2$  をはじめとした無機磁性体への熱伝導度測定から、スピン熱伝導度の寄与によって銅にせまるほどの高い熱伝導度が観測されるなど、その成果が注目されている[6-8]。またそれらは、低次元スピンモデルに起因した量子磁性体であり、その熱伝導度の大きさについても系統的な議論もされている[9]。スピンの寄与によって大きな熱伝導度を実現する量子磁性体は、応用的観点においても新たな伝熱材料の提案へと貢献していくことを期待させる。その中でも、最近、量子スピン輸送の探索では、無機磁性体  $\text{TlCuCl}_3$  で報告されたマグノン BEC 状態において、熱伝導度測定から超熱輸送の発現を

想起させる結果が報告されていた[10]。TiCuCl<sub>3</sub>はCu<sup>2+</sup>(*S*=1/2)を磁性源として、それらが低温で反強磁性相関によって一重項ダイマーを形成し、磁気励起ギャップが生じる。磁場印加に伴って三重項励起子が導入されていき、臨界磁場ではギャップが消失して、ギャップレスのマグノン BEC が起きる。このTiCuCl<sub>3</sub>において、量子臨界近傍の温度と磁場において、熱伝導度の増大が観測されている。このギャップレスなマグノン BEC を舞台とした特異な熱輸送機構は、同じく BEC を舞台とする液体ヘリウム(<sup>4</sup>He)での超流動と、その熱伝導度の増大を想起させる[11-13]。これまで超熱輸送を実現する物質としては、ながらく取扱いや実用性に優れた固体材料での報告が渴望されていたが、無機磁性体TiCuCl<sub>3</sub>は固体中での超熱輸送を示唆する革新的な材料といえる。その一方、国内だけでなく国外でも、その他の最適なモデル物質がなく、超熱輸送をはじめとした量子スピン熱輸送の探索はいまだ進展途中である。多くの対象物質への熱輸送に関する議論が必要とされてきたが、無機磁性体では対称性と安定性に起因して、理想的な量子スピン系の実現や、多様な磁気相関の変調が容易ではない問題があった。そのような中、近年、大阪府立大学の山口博則准教授らは、有機ラジカルへの元素置換を利用した緻密な分子設計により、従来の無機磁性体では形成が困難である多種多様な量子スピンモデルの実現に成功している[14-16]。これまでに報告された新規有機磁性体群の中には、フラストレート系を舞台とした新奇な量子相の出現だけでなく、マグノン BEC 状態も観測されている[17,18]。本研究では、超熱輸送の実現を目指して有機量子磁性体を新規に設計・開発した。さらに磁気・熱測定から磁気状態を外部パラメータ(磁場や温度)によって制御可能であるか評価を行った。また、新規に開発した有機磁性体の中から、量子臨界的振る舞いが示唆される有機磁性体を選定して、熱伝導度測定から超熱輸送の探索と熱輸送機構の議論を行った。

## 2. 実験.

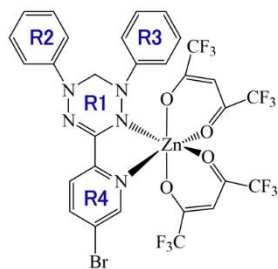
磁気状態のスイッチングが期待できる新規有機磁性体の開発と評価を以下のように行った。有機磁性体合成では、形状設計型ラジカルであるフェルダジルに着目し、フェルダジルをカチオン化することによりアニオンとの有機ラジカル塩を合成した。またフェルダジルへの金属錯体化も行った。これら有機磁性体合成を行い、有機ラジカルの金属錯体化による新規有機磁性体 [Zn(hfac)<sub>2</sub>](4-Br-*o*-Py-V) と、有機ラジカルとアニオンによる特異なスピンモデルを実現する新規有機磁性体 [*m*-MePy-V-(*p*-F)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub>を開発した。それらの磁気構造が外部パラメータ(磁場や温度)で制御可能であるかに着目して、比熱、磁化率、磁化測定から物性評価も行った。さらに磁気・熱測定から量子臨界的振る舞いが示唆された新規有機磁性体[*m*-MePy-V-(*p*-F)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub>の単結晶に対して超熱輸送の探索として、定常法熱伝導度測定を行った。

## 3. 成果.

### (1)磁場によって実効的なスピンモデルの切り

替えが可能な[Zn(hfac)<sub>2</sub>](4-Br-*o*-Py-V)の開発  
有機ラジカルであるフェルダジルと非磁性のZnイオンとの錯体である[Zn(hfac)<sub>2</sub>](4-Br-*o*-Py-V)を新規開発した(図1上)。単結晶X線構造解析によって25 Kでの結晶学的パラメータ(monoclinic, space group : *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 8.784(4)Å, *b* = 31.022(13)Å, *c* = 11.641(6)Å, β = 94.525(8)°, *V* = 3162(3)Å<sup>3</sup>, *Z* = 4)を得た。さらに得られた25 Kでの結晶構造を基に、第一原理分子軌道計算(UB3LYP/6-31G, Gaussian 09)から、ラジカルのスピン密度分布(図1下)とラジカル間で磁気相互作用を見積もった。その結果、分子軌道計算から3つの強磁性(F)相互作用と1つの反強磁性(AF)相互作用が競合しているスピン1/2フラストレーション正方格子モデルであることが予想された(図2上)。さらに、2次元正方格子面間の分子間接近を見ると、非磁性の

Zn(hfac)<sub>2</sub>があるために、非常によい2次元性が保たれていると考えられる(図2下)。これは類似骨格の同晶系での先行研究においても、良い2次元性が磁気測定から観測されたことと矛盾しない[19, 20]。磁化率測定の結果、磁化率と温度の積  $\chi T$  において、22 K 付近にブロードピークが見られており、支配的な強磁性相関の寄与が示唆された。また、3 K 付近の  $\chi$  のブロードピークは、反強磁性的な状態への変化を示唆している(図3)。磁化測定から約 0.3 T までの低磁場域でスピングャップが観測された。比熱と磁化率の結果とあわせて、0.3 T より高磁場域ではスピングャップは消失すると考えられた。また磁化曲線においても磁場誘起のマグノンBECを示唆する磁気モデルの変化が示唆された。これらの詳細は、この成果は現在、論文として投稿中である。本課題で開発した有機磁性体[Zn(hfac)<sub>2</sub>](4-Br-*o*-Py-V)は弱磁場 0.3 T で磁気状態の切り替えが可能である。スピン熱輸送の舞台である磁気状態を磁場でスイッチングできる高度機能性材料の候補物質として、今後の探索が重要であると明らかにした。



Ring	S.D(%)
R <sub>1</sub>	61.9
R <sub>2</sub>	14.3
R <sub>3</sub>	16.8
R <sub>4</sub>	7.1

図1(上). [Zn(hfac)<sub>2</sub>](4-Br-*o*-Py-V)の分子構造. (下) スピン密度.

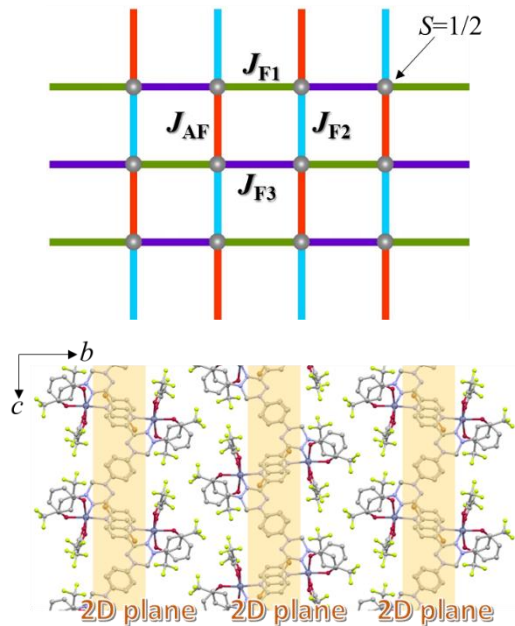


図2(上)スピンモデルの模式図(AF:反強磁性相関、F:強磁性相関). (下) Zn(hfac)<sub>2</sub>と二次元面.

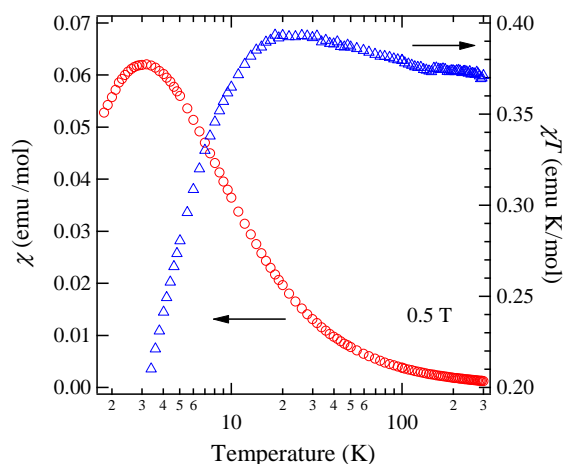


図3. [Zn(hfac)<sub>2</sub>](4-Br-*o*-Py-V)の磁化率

## (2)新規有機磁性体 [m-MePy-V-(*p*-F)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> のマグノン熱輸送の探索

有機ラジカルと磁性アニオンによる新規有機磁性体 [m-MePy-V-(*p*-F)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> を合成した(図4左)。単結晶 X 線構造解析によって 25 K での結晶学的パラメータ(triclinic, space group :  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.134(4)\text{\AA}$ ,  $b = 11.302(6)\text{\AA}$ ,  $c = 13.902(7)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 68.83(2)^\circ$ ,  $\beta = 82.81(3)^\circ$ ,  $\gamma = 85.55(3)^\circ$ ,  $V = 1036.4\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ )を得た。さらに、得られた 25 K

での結晶構造を基に、第一原理分子軌道計算 (UB3LYP/6-31G, Gaussian 09) からラジカル間で磁気相互作用を見積もった。その結果、3つの反強磁性相互作用と1つの強磁性相互作用が競合しているフラストレート正方格子の形成が予想された (図4右)。磁化率測定を行った結果、約30 K付近にブロードピークが観測され、低次元な磁気モデルが示唆された (図5)。くわえて、極低温での磁化曲線からは、25 Tより低磁場領域で、非自明な量子臨界的挙動が示された。このことは、先行研究において観測されている、量子臨界点近傍でのスピンギャップ系での振る舞いを想起させる結果であった[21]。また比熱測定からも、明確なピークが見られない低次元スピン系で一般的な振る舞いが得られた。これらの結果から、 $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-F)}_2\text{]SbF}_6$  では、フラストレーションによって引き起こされる量子臨界挙動が示唆される。本課題では、 $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-F)}_2\text{]SbF}_6$  での量子臨界的挙動に着目して熱伝導度測定をおこない、熱輸送の機構を磁化率、磁化、比熱測定の結果と相補的に考察した。定常法熱伝導度測定システムを用いて、有機磁性体 $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-F)}_2\text{]SbF}_6$  のフラストレート正方格子面( $bc$ )内での熱輸送と、短距離秩序形成に伴った熱輸送の描像を探った。その結果、300 Kから6 K付近までの熱伝導度測定に成功し、約15 Kから低温に向けて熱伝導度の顕著な増大を検出することに成功した。この熱伝導度の増大は12 K付近で極大を示し、低温に向けて減少を示す明確なピークであった。本物質は、X線回折実験による構造決定において少なくとも室温から25 Kまで構造相転移は観測されていない。さらに低温での比熱、磁化率からも構造相転移などの格子系に起因する異常は確認されていない。そのため本物質での熱伝導度のピークは、構造相転移に由来する可能性は低い。有機磁性体 $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-F)}_2\text{]SbF}_6$  における熱伝導度の明確なピークは、他の物性測定の結果から相補的に考察することで、短距離秩序形成を反映したスピン熱伝導度の寄与の可能性が考えられる。一方で熱伝導度測定では、スピン系と格子系間での相関が

有意にある場合には、フォノン-スピン間での散乱を考慮する必要がある。磁気秩序の発達に伴ったスピン-フォノン散乱等の影響も含めて、今後  $a$  軸方向での測定や磁場中熱伝導度測定を行い、詳細を探索する必要性が明らかになった。量子臨界的挙動が観測される  $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-F)}_2\text{]SbF}_6$  において無機磁性体  $\text{TlCuCl}_3$  と同様な超熱輸送の舞台であるマグノン BEC の実現を探り、磁気励起状態の詳細な解明が重要であると明らかにした。

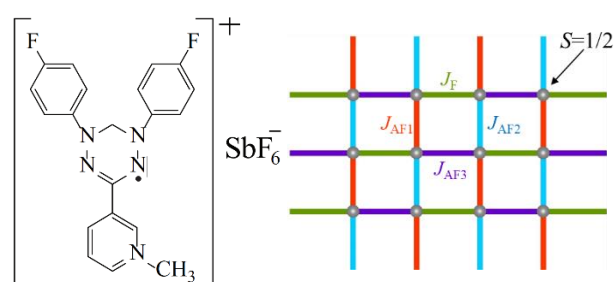


図4(左).  $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-F)}_2\text{]SbF}_6$  の分子構造. (右) スピンモデルの模式図.

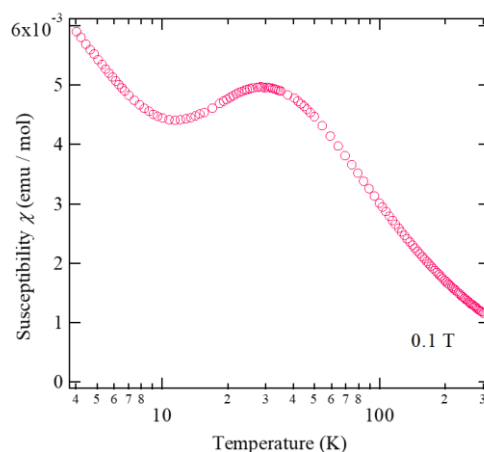


図5.  $[m\text{-MePy-V-(}p\text{-F)}_2\text{]SbF}_6$  の磁化率

#### 4. まとめ.

超熱輸送の実現を目指して新規有機磁性体の合成を行い、磁場によってスピンギャップの有無をスイッチング可能な  $S = 1/2$  フラストレート正方格子系の有機磁性体  $[\text{Zn}(\text{hfac})_2](4\text{-Br-}o\text{-}$

Py-V)を新規に開発した。約 0.3 T という弱い磁場でも熱輸送量の切り替えが可能となる機能が期待できることを明らかにした。さらにフラストレート正方格子磁性体  $[m\text{-MePy-V-(p-F)}_2]\text{SbF}_6$  を新規開発した。磁化率、比熱、磁化測定から、スピン構造の磁場への特異な応答を評価した。 $[m\text{-MePy-V-(p-F)}_2]\text{SbF}_6$  における量子臨界的振る舞いに着目して、定常法熱伝導度測定を行った。その結果、15 K から低温に向けての明確な熱伝導度のピークが観測された。この結果は磁化率の温度変化などで観測された短距離秩序形成とよい一致がみられた。量子臨界的振る舞いが期待される本物質において、熱輸送機構を議論することに成功した。

## 5. 謝辞.

本研究を援助くださいました、公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝いたします。また本課題の有機磁性体合成でご指導くださいました大阪府立大学の山口博則准教授および、強磁場磁化測定をはじめとした研究環境をご提供くださいました大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センターの萩原政幸教授、協力研究者の皆様に改めまして感謝申し上げます。

## 参考文献.

- [1] K. Krishana et. al., *Science* **277** (5322), 83 (1997).
- [2] M. Yamashita et. al., *Nat. Phys* **5**, 44 (2009).
- [3] T. Yamashita et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 073707 (2016).
- [5] Y. Tokiwa et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 064702 (2018).
- [6] I. A. Leahy et. al., *Phys. Rev. Lett.* **118**, 187203 (2017).
- [7] T. Kawamata et. al., *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, 022023 (2010).
- [8] N. Terakado et. al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 141902 (2015).

- [9] T. Kawamata et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034607 (2008).
- [10] T. Kawamata et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 054601 (2014).
- [11] K. Kudo et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2358 (2004).
- [12] W. H. Keesom et. al., *Physica* **5**(4), 281 (1938).
- [13] G. S. Smith, *Nature* **155**, 598 (1945).
- [14] P. Lebrun, *LHC-Project-Report* **25**, 4 (1997).
- [15] H. Yamaguchi et. al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 157205 (2013).
- [16] H. Yamaguchi et. al., *Sci. Rep.* **5**, 15327 (2015).
- [17] H. Yamaguchi et. al., *Sci. Rep.* **7**, 16144 (2017).
- [18] H. Yamaguchi et. al., *Phys. Rev. B* **88**, 174410 (2013).
- [19] H. Yamaguchi et. al., *Phys. Rev. B* **91**, 085117 (2015).
- [20] Y. Kono et. al., *Phys. Rev. B* **100**, 014437 (2020).
- [21] Y. Iwasaki et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 044709 (2019).

## 研究成果発表.

- [1] 岩崎 義己, 有機磁性体に適用可能な熱伝導度測定システムの開発, 令和2年度先端強磁場科学研究センター年次報告会, 口頭発表 I-2, 2021年3月17日
- [2] H. Yamaguchi, Y. Iwasaki, Y. Kono, T. Okubo, S. Miyamoto, Y. Hosokoshi, A. Matsuo, T. Sakakibara, T. Ksida, and M. Hagiwara (to be submitted).
- [3] H. Yamaguchi, N. Uemoto, T. Okubo, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Yajima, S. Shimono, Y. Iwasaki, and Y. Hosokoshi (to be submitted).