



Title	Study of Unconventional Thermal Transport Properties Induced by Quantum Carriers in Molecular Materials
Author(s)	張, 路明
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105650
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (張 路 明)

論文題名

Study of Unconventional Thermal Transport Properties Induced by Quantum Carriers in Molecular Materials
(分子性物質の量子キャリアによる特異な熱輸送特性の研究)

論文内容の要旨

分子性物質は、低次元性・柔軟な格子・強相関電子状態が共存するため、電子のみならずフォノンやスピン励起（マグノン、スピノン等）といった多様な準粒子が熱輸送を担う。このため熱伝導率 $\kappa(T)$ は、電気伝導では捉えにくい電荷・スピン・格子自由度の相互作用や散乱機構を鋭敏に反映する。一方で、有機超伝導体やダイマーモット系を含む分子性結晶は、0.5 mm 以下・ μg 級の微小かつ脆い単結晶であることが多く、さらに低温で $\kappa(T)$ が小さいため温度差 ΔT を高分解能で検出する必要がある。したがって、市販装置や一般的手法では、同一試料に対して極低温から室温以上まで連続的に $\kappa(T)$ を高精度で追跡することが難しい。

本研究では、微小分子性単結晶に対する定常法熱伝導測定を基盤として、極低温から室温以上まで同一試料・同一セットアップで連続測定可能な広温度域熱輸送測定系を確立した。低温で高感度な抵抗温度計と高温で温度差感度に優れた熱電対の特性差に着目し、温度差検出方式を温度域に応じて自動的に切り替えることで、低温側の試料実装を変更せずに広温度域をカバーすることに成功した。さらに、周波数領域解析に基づくノイズ評価、低温でのその場校正、ならびに高温域で支配的となる熱輻射の寄与を温度分布解析と併用して補正し、標準試料測定により絶対精度と再現性を検証した。これにより、分子性柔軟結晶の同一試料について、従来は温度計制約により分断されがちだった温度域を跨いで $\kappa(T)$ を一貫して議論できる実験基盤を整備した。

この測定系を用い、まず層状ハイブリッドペロブスカイト $(\text{n-BuNH}_3)_2\text{CuCl}_4$ において、低温で $\kappa(T)$ が顕著に増大する異常を観測した。熱容量および磁化率との整合から、この増大は格子熱伝導の単純な回復ではなく、磁気励起が熱流を運ぶマグノン熱伝導の寄与が支配的であることを示した。次に、強相関ダイマーモット系スピン液体物質である $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ をはじめとした3つの系において、フォノン熱伝導が大きく抑制され、結晶でありながらガラス的な温度依存性を示すことを見出した。これは、ダイマー内電荷揺らぎや低エネルギー内部自由度がフォノン散乱を増強し、振動励起が拡散的極限に近づく可能性を示唆する。

さらに、部分重水素化 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br, Cl}$) において、金属や絶縁といった電気伝導状態に関わらず、相境界に近づくにつれて熱伝導が悪化した。相境界近傍での相混合・揺らぎに起因するフォノン散乱の増大が $\kappa(T)$ に明瞭に現れ、その影響が高温側まで持続することを確認した。Fig. 1に示した熱伝導の温度依存性により、低温の相関電子状態に由来する散乱が、単なる低温現象に留まらず広い温度範囲で熱輸送を規定し得ることが示され、モット転移近傍の臨界性・不均一性と格子自由度の結合を議論する上で重要な実験的な知見を与えた。

以上より、本研究は広温度域で微小分子性単結晶の $\kappa(T)$ を高精度に連続測定する手法基盤の確立したとともに、分子性金属錯体、電荷移動塩において、スピン、電荷、フォノンなどの励起が引き起こす熱輸送特性を追求し、強相関に根差したガラス的フォノン熱伝導およびモット相境界近傍の広温度域散乱を解明した。今後、本研究を基礎に、スピン液体・トポロジカル物質・新規有機超伝導体の熱輸送測定が極微量で可能となり、熱を流す量子物質の設計指針や量子デバイス材料探索へ寄与するものと考えられる。

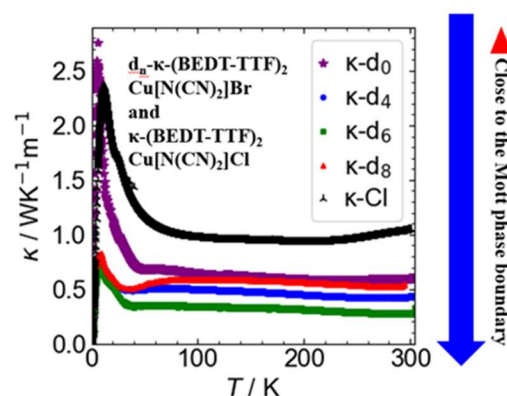


Fig. 1. $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ 系の全温度領域熱伝導

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (張 路 明)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 中澤 康浩
	副 査	教授 中野 元裕
	副 査	教授 上田 貴洋
	副 査	
	副 査	

論文審査の結果の要旨

分子性化合物の多くは溶媒中から固体結晶の育成を行うため、大きさ、形状の制御が困難である。また、分子機能の多様化に伴い分子構造が複雑になると出来る固体試料も粉末や極微サイズの結晶になることが多い。一方で、これらの物質群は、分子配列に顕著な方向性をもつため、物性には低次元性の特徴が顕著に発現する。さらに柔軟で変容しやすい分子配列により、電子状態、フォノン状態が大きく影響をうけ多様な相転移、量子物性の変化を示すことから、固体科学、物性科学の立場から広く注目されている。電子、フォノン、さらにスピンや電荷といった各種ミクロ自由度に由来した量子キャリアが関係する熱輸送に関しては、精度の高い測定を広い温度領域、外場等の印加条件下で単結晶を用いた測定を行う必要があり、分子性化合物を対象にした、そのような研究が系統的かつ多角的に行われた例は、試料のサイズや形状の問題があり殆ど無いのが現状である。張路明氏は、このような背景の中で、通常の拡散法、電解法などで作成する金属錯体、分子性電荷移動塩の中で、0.5mm 以下、10-100 μ g オーダーの微小単結晶試料を用いた熱伝導率の測定を 1K 以下の温度領域から室温付近まで高精度かつ連続的に測定ができる装置を独自のアイデアでデザインし、測定システムの構築、検出系の開発を独自の手法で進め、精度、確度ともに高いレベルでの実験を実現することに成功した。開発した装置を用いて、層状金属錯体のスピン相関に基づくマグノン熱伝導の効果、ダイマーMott 型の電荷移動塩の中で生じる Mott 転移による金属・絶縁体転移近傍の特異なフォノンの状態、さらにダイマーMott 型の三角格子物質におけるスピン液体状態に関する熱伝導測定を、極低温から室温まで試料やセットアップを変更することなく行い信頼できるデータに基づいた熱力学的な議論を展開することで新しい知見を生み出した。

論文の概要は以下のようになっている。まず、序論で本研究の意義を述べた後、第 1 章では分子性化合物のミクロな電子状態の説明と熱輸送特性の測定の原理と重要性、さらに、これまでの熱伝導研究の概要をまとめている。その後、第 2 章では、本研究で開発した熱伝導測定の装置の詳細、第 3 章では広い温度領域での測定を可能にした自動センサー切換えに関する開発結果、さらに第 4 章では熱伝導で開発した技術を適用した熱容量計測のための装置についても言及している。第 5 章では、Cu²⁺を含む層状金属錯体の磁場下での面内、面間熱伝導測定によるマグノン熱伝導性に関する研究、第 6 章ではダイマーMott 型塩の代表として知られる κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br のドナーサイトを部分重水素置換した単結晶を用いた Mott 境界付近においてフォノンによる熱伝導が大きく抑制されることを見出した研究の成果をまとめている。さらに第 7 章では有機電荷移動塩の三角格子で生じるスピン液体状態において、フォノン熱伝導が温度の低下とともに大きく抑制されることを見出し、その機構についての考察を報告している。続く第 8 章では本論文を通して、新たに見出した知見を結論としてまとめている。

張路明氏が行った、微小単結晶による絶対精度の高い熱伝導率の測定を広範な温度領域で可能にした開発研究は、分子性化合物における物性研究の展開に大きく資する成果である。さらに本研究で対象とした 3 つの物質系の研究を通して、電子状態、特に強い相関をもつ電子間の相互作用がスピン、電荷などのつくる量子特性を通して高温領域の熱の担い手であるフォノンにも大きな影響を与えることを示した。論文は、英文で書かれており、内容と全体の構成も博士論文としてふさわしいレベルであると判断できる。

これらのことから、本学位論文は、博士（理学）の学位論文として十分に価値のあるものと認める。