

Title	Thermodynamic Study of Quantum Spin Liquid Behaviors in Organic Mott Insulators with Triangular Lattice Structure
Author(s)	山下, 智史
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/57990">https://hdl.handle.net/11094/57990</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	山 下 智 史
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 23574 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Thermodynamic Study of Quantum Spin Liquid Behaviors in Organic Mott Insulators with Triangular Lattice Structure (有機三角格子Mott絶縁体の量子スピン液体に関する熱的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 中澤 康浩 (副査) 教授 稲葉 章 教授 奥村 光隆

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、量子現象のマクロな発現形態である量子スピン液体相の形成に関する実験的な検証を行い、その特異な性質と形成機構を明らかにすることを目的とした。この目的を達成すべく、量子スピン液体のモデル物質と関連物質の低温熱容量測定を独自に開発した微小単結晶カロリメトリーセルを用いて行い、低温での励起構造の解明、化学圧力の効果の議論、隣接相との関係を議論した。

まず第一章では、量子スピン液体の背景である二次元三角格子スピン系における幾何学的フラストレーションの問題と、代表的な無機三角格子におけるスピン液体の実験的な研究について述べた後、本論文で扱った強相関有機電荷移動塩 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> および EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の物質開発の歴史・背景について概説した。第二章では、対象物質の基本物性および近年の研究について記述した。また、熱容量測定が、理論的な研究から提案されている低エネルギー励起の存在の検証やエントロピーの絶対値評価を通じた種々の状態変化の検出が可能な、量子スピン液体研究のための強力な手段であることを述べた。第三章では、研究手段の概略として熱容量測定の基本原理・自作のカロリメトリーセルの構造および各実験条件について述べた。第四章および第五章では、対象物質においては低エネルギー励起が存在し、量子スピン液体が実現していることを示した。これに加え、理論的にも予測されていない、量子スピン液体への凝集過程に対応するブロードな熱異常の存在を見出した。第六章では、量子スピン液体の詳細に迫るべく、2つの対象物質の化学圧力の効果、隣接相の振る舞いを調べた。また、両物質の性質を比較し、量子スピン液体がモデル物質の電子的な構造だけでなく、分子の積層構造など結晶構造とも深い関係性をもつことについて言及した。第七章では、モデル物質と類似の構造を持つ有機強相関物質における反強磁性転移が、典型的な無機系の物質におけるそれとは性質を異にすることを明らかにした。第八章では、有機強相関三角格子における量子スピン液体の性質との比較として、フラストレーションをもつ無機系物質におけるスピン液体に関する実験結果について記述した。

結論として、本論文により、30年以上に渡って望まれてきた量子スピン液体の実現を明確に示すことができた。さらに、その液体状態に関する系統的な議論を通して、有機強相関物質からなる三角格子系での化学圧力の効果や、他の類似相との関連を明らかにした。また、スピン液体状態の形成に際

し、スピンの量子性をより顕著にする新たなクロスオーバー現象が存在することを熱力学的観点から明らかにした。これらの新たな知見は、分子を基礎とする電子物性研究や新奇物性開発に重要な指針を与えるものである。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

山下智史氏は「Thermodynamic Study of Quantum Spin Liquid Behaviors in Organic Mott Insulators with Triangular Lattice Structure」というテーマで精力的な研究を行い、その成果を博士学位論文にまとめた。

この論文で、同氏は、有機ドナー、アクセプター分子とその対アニオンからなる電荷移動錯体の中で分離積層配列によって二次元的な電子構造ができる塩を対象にした物性研究を、熱力学的な立場から展開している。特に、有機分子の配列に強いダイマー性が見られ、そのダイマーが二次元三角格子を組むことが知られている $\kappa$ -(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>の低温領域での研究が論文の中心になっている。これらの物質では、強い電子相関効果によって、各々のダイマー上に電子が局在したMott絶縁体状態が形成される。三角格子を形成しているスピン間に強い反強磁性相互作用が存在するが、幾何学的なフラストレーションの効果によって磁気秩序が形成されず、スピン液体という特殊な基底状態が形成されることがNMR,  $\mu$ SR実験などから示唆されていた。しかしながら、その低温領域での熱的な立場からの実証と、エントロピーを通じた熱力学的な定量的な議論は、当該物質が微小結晶としてしか得られないという合成上の制約から、全くされていなかった。本研究では、分子性化合物の微小単結晶を測定するための独自の熱測定セルを作成し、スピン液体状態形成の実験的な確証を得るとともに、その出現機構に関する議論を展開した。学位論文は全体で8章からなり、第1章で有機電荷移動塩の概観と研究の動機、第2章では二つの塩のこれまでに判っている性質について報告し、第3章で筆者らが独自に開発した熱測定装置について記述している。第4,5章でそれぞれの物質についての熱測定結果の詳細を報告し、第6章でその結果を総合的に議論した。また第7章では、他の有機電荷移動塩Mott絶縁体での量子性に関する熱力学的な特徴を議論し、最後の第8章ではカゴメ格子構造をもつ金属間化合物のスピン液体に関する熱的な研究をまとめながら三角格子系と対比した議論を展開している。本研究で行った熱力学的な実験によって、スピン液体に対する理論研究などから示唆される低温熱容量の温度の1乗に比例する項が明確に存在し、また、それが磁場等の影響をうけないスピン系の連続励起に起因していることが明らかになった。また、スピン液体状態が形成されている温度域の直上に非常にブロードな熱異常が存在することを、熱的な測定から初めて指摘し、二次元ハイゼンベルグ型の磁性状態から量子スピン状態へのクロスオーバーがあることを明らかにしている。これらの新たな現象の発見と、熱力学的考察によって明らかになった知見は、スピン液体に関する実験、理論両側面での進展に寄与し、これらの成果をうけ、すでに様々な角度からの研究が展開されている。上記の結果は、集団励起を低エネルギー領域で精密に調べることが可能な熱測定の利点を生かした特徴ある成果であり、分子性伝導体、磁性体研究に重要な知見を与えたと言える。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。