

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	田中 優輝
論文題目	Investigation of the Physical Properties of Organic Quantum Spin Liquid κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[Au(CN) ₂]Cl (有機量子スピン液体 κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[Au(CN) ₂]Cl の物性探索)		
(論文内容の要旨)			
スピンのフラストレーションによって磁気秩序が極低温まで抑制された量子スピン液体は、エキゾチックな物性が発現する場として注目されている。中でも、有機モット絶縁体κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃は正三角形に近いスピン三角格子を持ち、量子スピン液体候補として数多くの研究がなされてきた。一方、これまでに報告されている有機量子スピン液体候補はすべて構造の乱れを有しており、その影響を排除することは重要なテーマである。本研究では、陰イオン構造に乱れのない有機モット絶縁体κ-(BEDT-TTF)₂Cu[Au(CN)₂]Cl (以下κ-Au)の物性探索および、新規量子スピン液体の開発を行った。その結果、κ-Auの基底状態がギャップレスで不均一な量子スピン液体であることを明らかにした。 (1) 秩序したアニオンを持つ有機モット絶縁体κ-(BEDT-TTF)₂Cu[Au(CN)₂]Clにおけるギャップレススピン液体の振る舞い 有機モット絶縁体κ-Auの磁気物性測定を行った。SQUIDによる磁化率測定から、スピン間の交換相互作用の大きさを210 K程度と見積もった。また、¹H NMR測定から0.45 Kまで磁気転移が存在しないことを明らかにした。この値は交換相互作用に比べて約3桁も小さく、κ-Auは磁気秩序が抑制された量子スピン液体であることが明らかになった。ESR測定では、低温で磁性不純物Cu²⁺が存在することが分かった。また、フィッティングによって不純物スピンを分離することで、BEDT-TTF由来のスピンが少なくとも4 Kまでギャップレスな振る舞いを示すことが明らかになった。また、磁性不純物Cu²⁺が物性に影響を与えている可能性も示唆された。 (2) 不均一な基底状態をもつギャップレススピン液体κ-(BEDT-TTF)₂Cu[Au(CN)₂]Cl 有機量子スピン液体κ-Auの比熱、ESR、圧力下における伝導度測定を行い、基底状態におけるギャップの有無の評価を行った。比熱測定からは、磁気転移を示すような熱異常は見られなかった。また温度に比例する有限のγ項が観測され、ギャップレスな低エネルギー励起の存在が示唆された。ESR測定では、不純物の影響を評価するため、複数の単結晶試料を用いたサンプル依存性の測定に取り組んだ。低温にてBEDT-TTF由来の成分が複数に分裂しサンプル依存性を示した。一方で、BEDT-TTF由来のスピン磁化率の合計は、サンプルに依存せず低温まで有限の値を保ち続けた。不純物濃度は550-1300ppm程度と見積もられ、その濃度に依存せずκ-Auの基底状態はギャップレスであることが示唆された。圧力下での伝導度測定では、量子スピン液体近傍の電子相を探索し、温度-圧力相図を作成した。0.4 GPaでモット転移し金属的な振る舞いが観測されたが、0.5 Kまでバルク超伝導は現れなかった。モット転移付近では、抵抗が一度最小値をとった後、温度の対数に比例して抵抗が再度増加する振る舞いが見られた。これは弱局在やアンダーソン局在に見られる振る舞いで、不純物などによる散乱の効果が大きいと考えられる。低温でのBEDT-TTFスピンの分裂や超伝導の抑制が見られたことから、κ-Auは低温で不均一な状態であると考えられる。この原因として、κ-Auの空間群Pcが対称中心を持たず、極性のある構造であることが挙げられる。以上より、κ-Auは構造に乱れのないギャップレスな量子スピン液体であること、極性構造が物性に影響を与えている可能性があることが明らかとなった。			

（3）金シアニドアニオンを持つBEDT-TTFラジカルカチオン塩の構造の多様性

量子スピン液体 κ -Auの合成方法の最適化および、新規量子スピン液体物質の開発に取り組んだ。新たな量子スピン液体候補は得られなかったが、4種の新規BEDT-TTF塩の合成に成功し、その構造解析、バンド計算、物性測定を行った。いずれもBEDT-TTFラジカルカチオンと、金シアニドアニオンの組み合わせによって合成され、単核、二核、多核のAu-CNをベースとしたユニークなアニオン種を含む構造を示した。

(論文審査の結果の要旨)

当該論文では、有機導体BEDT-TTF塩の物質開発および量子スピン液体の物性研究を行っている。特に、陰イオン構造に乱れのない有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[Au(CN)₂]Cl (以下 κ -Au)の詳細な物性測定を行い、量子スピン液体の基底状態解明と構造の乱れの影響を報告している。 κ -Auの磁気物性、熱物性、輸送特性などの物性測定結果から、 κ -Auが量子スピン液体であり、その基底状態はギャップレスでかつ不均一なスピン状態であることを明らかにしている。また、4種の新規BEDT-TTF塩を開発しその構造と物性を報告している。

まず申請者は、 κ -Auの磁気測定を行い、交換相互作用の評価と磁気転移の有無を確認している。¹H NMR測定によって、交換相互作用210 Kに比べ数桁低い0.45 Kの低温まで磁気転移が起こらないことが示され、 κ -Auが量子スピン液体であることを明らかにした。また、ESR測定からは少なくとも4 Kまでギャップレスな振る舞いをすることも分かった。 κ -Auが陰イオン構造に乱れのない初めての有機量子スピン液体であることを示した点で意義深い。

続いて申請者は、比熱測定と詳細なESR測定によって、 κ -Auの基底状態におけるスピンギャップの有無について評価した。比熱には磁気転移を示すような熱異常が存在せず、温度に比例する γ 項が存在することから、ギャップレスな低エネルギー励起が存在することを明らかにした。ESR測定では、不純物の影響を評価するため、複数の単結晶試料を用いてサンプル依存性を調べた。その結果、低温でBEDT-TTF分子由来のシグナルが複数に分裂し、その振る舞いがサンプル依存性を示すことが分かった。一方で、BEDT-TTF由来の合計スピン磁化率はサンプルに依存せず、低温までギャップレスな振る舞いを示すことを明らかにしている。このような詳細なサンプル依存性の評価や、合計スピン磁化率を用いた議論は他に例を見ないものであり、量子スピン液体のギャップの有無に関して新しい重要な知見が得られている。さらに、圧力下における伝導度測定によって量子スピン液体近傍の電子相を探索し、温度-圧力相図を作成した。圧力誘起金属相では、0.5 Kの低温までバルク超伝導が現れないこと、モット転移付近では、温度の対数に比例して抵抗が増加する弱局在に見られるような振る舞いが現れることを明らかにしている。構造の極性と磁性不純物の効果により超伝導が抑制されている可能性が見出されており、量子スピン液体に隣接する超伝導の研究において重要な研究成果であるといえる。

さらに、申請者は4種の新規BEDT-TTF塩を開発し、結晶構造と物性を報告している。これらの塩はAu-CNをベースとしたユニークなアニオン種を含む構造を示し、今後の物質開発の新たな指針が得られた。

以上のように、本研究では陰イオン構造に乱れのない有機モット絶縁体 κ -Auの詳細な物性測定を行い、その基底状態がギャップレスで不均一な量子スピン液体であることを明らかにし、構造の極性が物性に大きな影響を与える可能性を示した。これらの成果は、量子スピン液体の本質に関する研究の発展に大きく貢献するものであり、構造の乱れと不純物の影響、構造の極性の重要性について、新たな知見を与えるものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和8年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 令和 年 月 日以降