

水素結合型量子スピン液体物質 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の低温熱容量

一部の孤立した水素結合では二極小ポテンシャルが形成され、プロトンの配置自由度により種々の物性が実現することがあります。最近、東大物性研の森初果教授らのグループで合成された $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ は水素結合によって 2 つの Cat-EDT-TTF 分子が結合した新しいタイプの分子性導体です (Fig. 1)。本物質では、水素結合中のプロトンはトンネリング挙動を示し、Catechol 基の部分が -1 価のアニオンの役割を果たすため、両側の EDT-TTF 部分は実効的に +0.5 価のドナーとして振る舞います。本系のオンサイトクーロン反発 U はバンド幅 W と比較して大きく、低温では Mott 絶縁体的な振る舞いが観測されます。磁化率測定や磁気トルク測定では極低温まで反強磁性秩序が確認されておらず、本系の基底状態は量子スピン液体状態であることが指摘されています。磁化率測定より、反強磁性相互作用は $J/k_B = -80 - 100$ K と報告されており、過去に本レポートで報告してきた量子スピン液体物質 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ および $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd(dmit)}_2]_2$ の 1/3 程度の値です。一方、重水素置換体 $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ では、185 K 以下で重水素が局在化するとともに EDT-TTF 部分の価数に変化が生じ、非磁性化を伴う電荷秩序転移を示します。これらの挙動を鑑みると、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ は、プロトンの揺らぎによって実現した量子スピン液体であるという特徴と反強磁性相互作用が弱められた量子スピン液体という 2 つの特徴を持っているといえます。本研究では、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ (無置換体) の低温熱容量を精密に測定し、本系の量子スピン液体の熱力学的特徴がその他の分子性導体で実現する量子スピン液体と共通したものであるかどうかについて調べました。また、後述する格子熱容量の差し引きのため、基底状態が非磁性電荷秩序状態である $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ (重水素置換体) の低温熱容量も測定しました。

無置換体の低温熱容量と重水素置換体の低温熱容量の温度依存性を Fig. 2(a) に $C_p T^{-1}$ vs T^2 プロットを用いて示しました。無置換体の熱容量の絶対値は重水素置換体と比べて顕著に大きく、大きな磁気熱容量の寄与があることが示唆されます。量子スピン液体には、磁気熱容量にギャップレスな励起に起因する温度の一乗に比例する T -linear 項が存在することが示されており、通常 $C_p T^{-1}$ vs T^2 プロットを 0 K へ外挿することにより求められます。しかし、無置換体の熱容量は βT^3 に比例せず、ギャップレス励起以外に起因する磁気熱容量やプロトン運動による寄与が大きく、格子熱容量の見積もりが難しい挙動を示しました。一方、重水素置換体にはプロトン自由度、磁気熱容量がともに存在しません。一般的に格子熱容量は分子種と結晶構造に依存するため、無置換体と重水素置換体の格子熱容量は近いと考えられます。無置換体の熱容量から重水素置換体の格子熱容量を差し引くことによって求めた $\Delta C_p T^{-1}$ の温度依存性を Fig. 2(b) に示しました。 $\Delta C_p T^{-1}$ の温度依存性は T -linear 項だけでは説明できず、プロトン運動の影響や格子熱容量の差、量子スピン液体物質で観測されている 3 - 6 K 近傍に存在する熱異常が本系にも存在する可能性などが考えられます。この中で格子熱容量差および T^2 に比例する磁気熱容量が存在する可能性を考慮した熱容量のフィッティングを行い、 T -linear 項の係数 γ を見積もった結果、 $\gamma = 40 - 60$ mJ K⁻² mol⁻¹ と見積もられました。これは、すでに報告してきた $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の $\gamma = 12.6$ mJ K⁻² mol⁻¹、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd(dmit)}_2]_2$ の $\gamma = 19.9$ mJ K⁻² mol⁻¹ の 2 - 3 倍の値でした。これにより、 γ の大きさはおおよそ $1/J$ にスケールしていることが示唆されます。量子スピン液体物質では、絶縁体でありながら γ と χ_0 から求められた Wilson 比が 1.4 - 1.6 程度と見積もられており、熱力学的にはフェルミ液体のような特徴を持っていることが明らかとなっています。無置換体についても同様に

Wilson 比を求めた結果, 1.6 – 1.8 程度の値が得られました. 従来の値より若干値が高い理由としては, 本系の電子構造が正三角格子から顕著にずれた構造をとっているためと考えられます.

本研究で扱った κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ については, EDT-TTF 分子の硫黄をセレンに置換した類似体なども合成されており, それぞれ反強磁性相互作用や電気伝導挙動の異なる量子スピン液体状態が実現している可能性が示されています. 量子スピン液体物質の化学置換の影響を系統的に調べられる系はこれまでにあまり報告されておらず, 今後の量子スピン液体研究の展開に期待できます.

(山下智史)

発表

S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Ueda, and H. Mori, *Phys. Rev. B* **95** 184425 (2017).

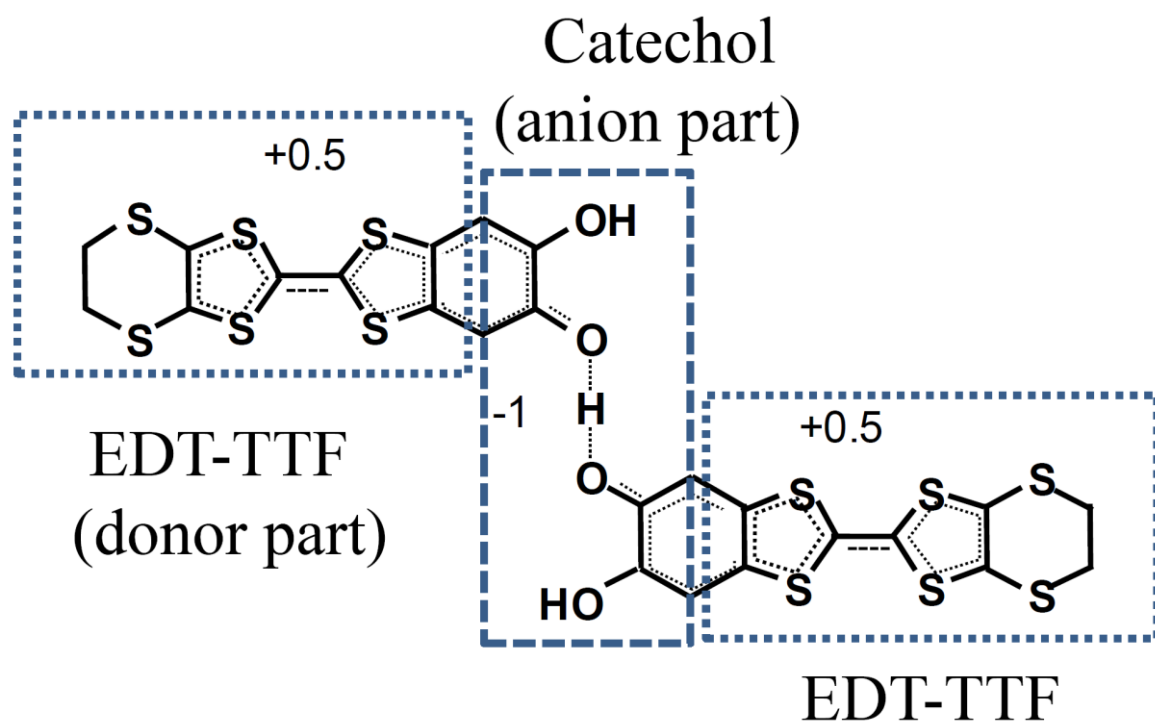
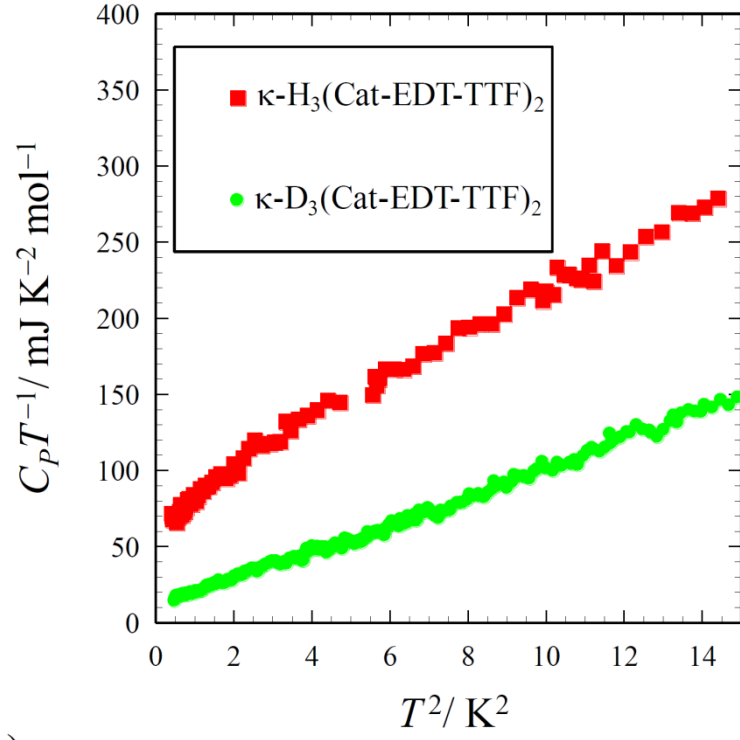


Fig. 1. Schematic illustration of H₃(Cat-EDT-TTF) molecule.

(a)



(b)

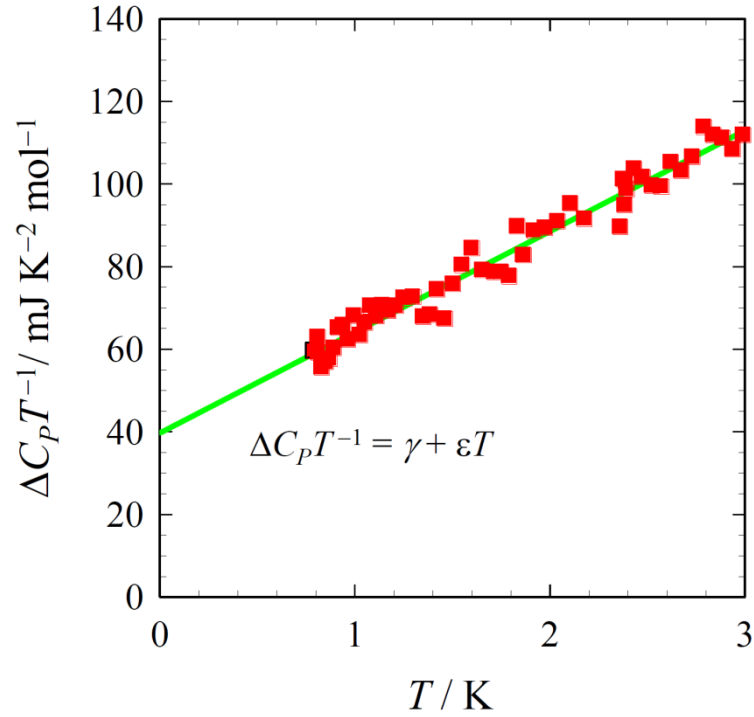


Fig. 2. (a) The $C_p T^{-1}$ vs T^2 plot of $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ and $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$. (b) Temperature dependence of $\Delta C_p T^{-1}$ estimated by the difference between the heat capacity of $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ and the lattice heat capacity of $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$.