

## 量子スピン液体状態を示す純有機物質の発見

### 1. 発表者：

磯野貴之（東京大学物性研究所 元特任研究員/ 現・物質・材料研究機構 NIMS 研究員）  
上田 顕（東京大学物性研究所 助教）  
宇治進也（物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット長）  
森 初果（東京大学物性研究所 教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆量子スピン液体状態を示す純有機物質を発見しました。
- ◆本成果は、高温超伝導体の超伝導メカニズム研究や、新規のデータストレージや通信技術の開発において、新たな指針を提供するものと期待されます。

### 3. 発表概要：

水は温度を下げると、運動エネルギーを失い、水分子が動けなくなった固体（氷）となります。同様に、磁性体中の電子のスピンも、通常は低温では整列しスピンの固体となります。

ところが最近の精力的な理論研究は、三角形の格子状に並んだ電子のスピンは、極低温まで量子スピン液体状態を保つことを示唆しています。しかし、実際にそのような量子スピン液体状態が本当に存在するのか、そのスピン状態はどういうものか、本質は理解されていないため、量子スピン液体物質の探索が長年行われてきました。

今回、東京大学物性研究所の森 初果教授、磯野貴之元特任研究員（現物質・材料研究機構 NIMS 研究員）と上田 顕助教らの研究グループは、物質・材料研究機構超伝導物性ユニットの宇治進也ユニット長の研究グループと共同で、純有機物質  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ （Cat-EDT-TTF：カテコール縮環エチレンジチオテトラチアフルバレン）の電子スピンが量子スピン液体状態であることを突き止めました。

量子スピン液体状態にある新たな物質の発見は、量子スピン液体状態の理解を理論的に深める上で重要です。また、量子スピン液体の詳細な理解は、高温超伝導体の超伝導メカニズム研究や、新規のデータストレージや通信技術の開発において、新たな指針を提供すると期待されます。

### 4. 発表内容：

#### ① 研究の背景・先行研究における問題点

温度を下げると、水分子は運動エネルギーを失い、水（液体）から氷（固体）に相転移します。磁性体でも同様に、高温では熱揺らぎのため、スピンの向きはふらふらしており液体状態となっていますが、低温ではスピンの整列して、固体状態（反強磁性、強磁性、非磁性などの磁気秩序状態）となります。

図 1 (b)に示すように、三角格子上で  $S = 1/2$ （電子が持つ固有の磁気モーメント）のスピンの反強磁性的相互作用を持つ時、格子の頂点間にある 2 つのスピンの強く結合したスピンのペ

ア状態（スピンスィングレット状態）が形成され、そのペア状態が格子全体を敷き詰めるような状態を示すことをノーベル物理学賞受賞者である P.W. Anderson 教授が 1973 年に提案しました（図 2、注 1）。この状態は、量子力学的な効果に加え、三角格子の持つフラストレーションの効果（注 2）のため、常にスピンのペアが入れ替わっているような状態で、RVB（共鳴原子価結合）状態と呼ばれます。この RVB 状態をはじめ、量子スピン液体状態を説明する多くの理論的モデルが提案されています。

一方、長年の物質探索の結果、2003 年以後に、量子スピン液体状態を示す  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> と EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> という 2 つの有機三角格子系化合物が見出されましたが、両者のスピン液体としての振る舞いは全く異なるため、スピン状態の本質を理解するには程遠く、さらなる量子スピン液体状態を示す物質の発見が渴望されていました。

## ② 研究内容

東京大学物性研究所の森 初果教授らの研究グループ、単成分純有機物質  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> を合成することに成功し、本物質のスピンの量子スピン液体状態にあることを突き止めました。本物質は、図 1 に示すように、2 つの Cat-EDT-TTF 分子が水素結合により連結したまとまり（二量体ユニット）を形成し、この二量体ユニットが二次元三角格子を形成するという特異な構造をもつ単成分有機物質です。図 1(a) のように、二量化した Cat-EDT-TTF 分子上にスピン  $S=1/2$  の電子が一つ存在しています。本物質の磁化率は、図 3 に示すように、温度低下とともに磁化率はおよそ 20 K (-253.15℃) で幅広い極大を持った後、約 3 K (-270.15℃) から 50 mK (-273.10℃) という極低温領域まで磁化率が一定となっていることがわかります。これは、スピンの極低温まで固体とはなっていない、すなわち量子スピン液体状態が示していることを意味しています。

これまでに発見された量子スピン液体物質である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> や EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> と異なり、Cat-EDT-TTF 分子の二量体が作る三角格子は正三角格子から大きく歪んでいます。それにもかかわらず、量子スピン液体状態が示していることは、理論的にも解明されていない大きな謎です。本物質は、上記 2 物質とは異なり、二次元三角格子の各層が互いに水素で繋がれているところに特徴があります（図 1(c)）。この水素は、たとえ非常に低温でも、量子力学的には、有機分子間の中心位置から大きくはずれて常に動いています。そのため、水素結合で繋がれた有機分子間で電荷が常に揺らぐことが示唆されます。この電荷の揺らぎが、スピンの固体状態を不安定化させる、つまりスピン液体状態を安定化していると説明できます。

なお、単成分純有機物質  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の合成は、水素結合を用いた純有機単成分伝導体を（注 3）探索している途上で成功したものです。

## ③ 社会的意義・今後の予定など

今後、 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の詳細な物性測定が進むことで、量子スピン液体状態の研究のさらなる発展が見込まれます。また、本物質の発見で、これまで不明であった量子スピン液体状態の発現機構の理解に一石を投じたばかりでなく、高温超伝導体の超伝導メカニズム研究や、新規のデータストレージや通信技術の開発において、新たな指針を提供すると期待されます。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：「Physical Review Letters」5月1日（オンライン版）掲載

論文タイトル：Gapless Quantum Spin Liquid in an Organic Spin-1/2 Triangular Lattice  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>

著者：T. Isono\*, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori\*

DOI 番号: 10.1103/PhysRevLett.112.177201

アブストラクト URL: <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.112.177201>

## 6. 注意事項：

特になし。

## 7. 問い合わせ先：

東京大学物性研究所 教授 森 初果

Tel/Fax: 04-7136-3444、e-mail: [hmori@issp.u-tokyo.ac.jp](mailto:hmori@issp.u-tokyo.ac.jp)

物質・材料機構 NIMS 研究員 磯野貴之

Tel: 029-863-5606、e-mail: [ISONO.Takayuki@nims.go.jp](mailto:ISONO.Takayuki@nims.go.jp)

## 8. 用語解説：

（注1）RVB（共鳴原子価結合）状態

図2に示すように、格子の頂点にある2つのスピンの強く結合したスピンのペア状態（スピンシングレット状態）が、量子力学的にさまざまに入れ替わる状態（RVB状態）を示すことがP.W. Anderson 教授により提案されました。このRVB状態は、量子スピン液体状態を説明する有力なモデルです。一方、この状態は、高温超伝導体の超伝導メカニズムを説明するモデルとしても有名です。

（注2）フラストレーション効果

図1(b)に示すように、三格子の頂点にある2つのスピンの反強磁性的相互作用により反対を向いているとき、3つ目のスピンは、どちらの要求も満たすことができないため、スピンの向きを決められません。このように、例えば幾何学的な要請により、系が安定な構造に落ち着くことが出来ず、強く揺らいでいることをフラストレーション効果と呼びます。

（注3）単成分純有機伝導体

通常、純有機物は絶縁体です。しかし近年、東京大学物性研究所の森 初果教授らの研究グループにより、水素結合を利用して、プロトン脱離と電荷注入を同時に行った純有機物で、単成分ながら金属になるものを開発しました (T. Isono et al., Nat. Commun., 4, 1344(1-6) (2013))。

## 9. 添付資料：

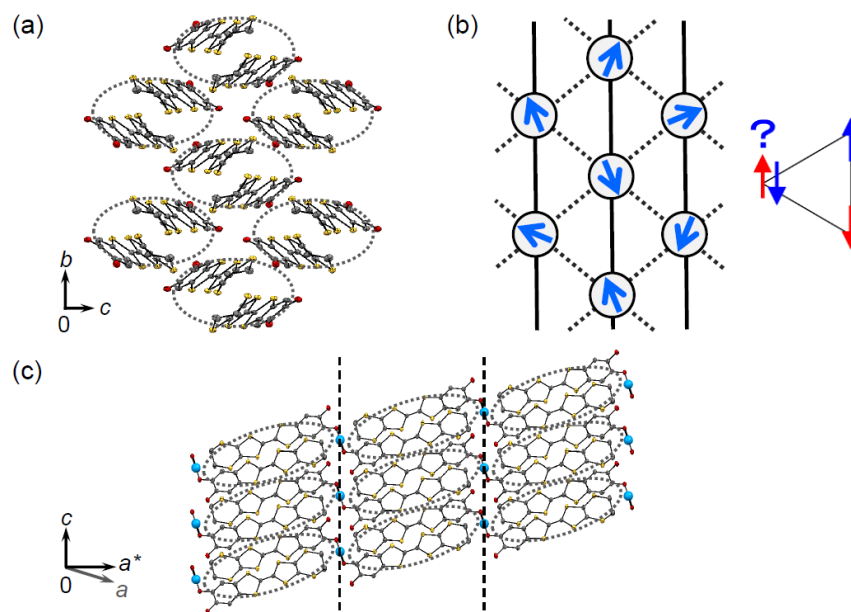


図1 発見した  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  の構造

(a)二次元 bc 面における二量化した Cat-EDT-TTF 分子の配列。(b)スピン 1/2 をもつ分子二量体を頂点とした異方的二次元三角格子。スピンの反強磁性的な相互作用があると、スピンはお互いに反対向きになろうとする。三角格子で2つのスピン（赤と青矢印）がお互いに反対向きに配列すると、3つ目のスピンはどちらを向いてよいかわからない（エネルギー的に不安定な状態となる）。フラストレーション効果（注2）は、スピンが秩序状態になることを抑制する。(c) 有機分子の二次元層が水素結合で連結された結晶構造。青丸が水素原子を表す。

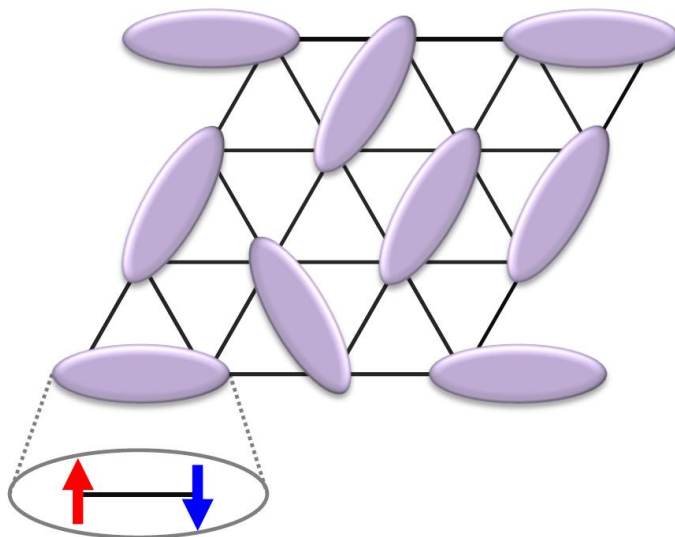


図2 P.W. Anderson 教授により提唱された RVB（共鳴原子価結合）状態の模式図

三角格子の上に、楕円で示した2つの格子の頂点間で2つのスピンが強く結合したスピンのペア状態（スピンシングレット状態）が敷き詰められている。この状態は時間的に揺らいでおり、お互いにペアが入れ替わっている。

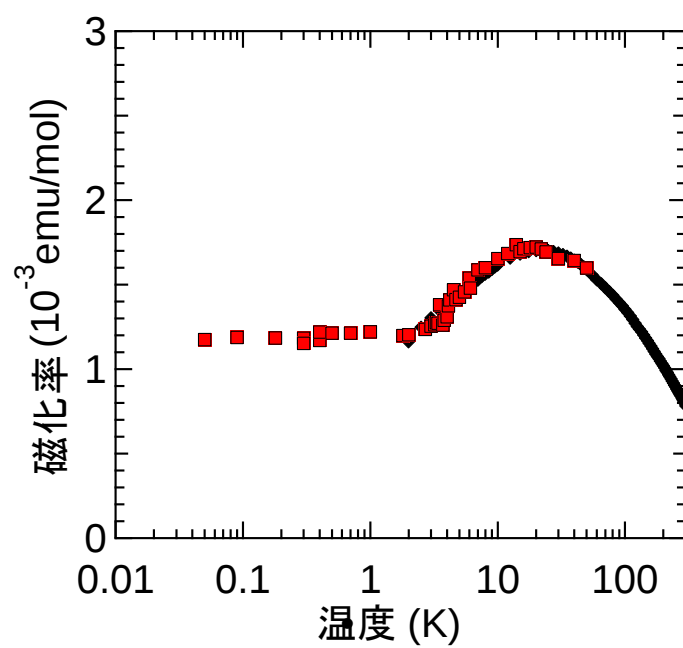


図3 発見した  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の磁化率の温度依存性  
約 3K (-270.15℃) から 50mK (-273.10℃) という極低温領域まで磁化率が一定となっており、  
これは量子スピン液体状態を示していることがわかる。