# 有機三角格子系における量子スピン液体の発見と磁気励起の系統的理解

新物質科学研究部門　磯野 貴之*、上田 顕、森 初果（*現・物質材料研究機構）

## 研究の背景と経緯

通常、磁性体中のスピンは交換相互作用 $J$ のエネルギースケールより低温において強磁性や反強磁性などの磁気秩序を示します。ところが、角運動量の小さい $S$ = 1/2 スピンが三角格子上で反強磁性的に結合している場合、スピンフラストレーションの効果で量子力学的ゆらぎが顕著になり、極低温においてさえ長距離磁気秩序を持たずにスピンがふらつき続ける「量子スピン液体状態」が現れることが理論的に予言されています[1]。この予言以後 40 年にわたる精力的な実験的研究の結果、今ではいくつかの量子スピン液体物質が発見されています[2–6]。

それらの中で、有機二次元三角格子モット絶縁体 κ–(BEDT–TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$、および EtMe$_3$Sb[Pd(dmit)$_2$]$_2$ は極低温における磁気的・熱力学的性質の理解が進んでいます。これら二物質は、共に約 250 K という大きな反強磁性的交換相互作用 $J/k_B$ を有するにも関わらず 20 mK という極低温まで長距離磁気秩序を示さないことから、量子スピン液体状態が実現していることが初めに指摘されました[2,3]。さらに最近、それらの量子スピン液体状態の性質が、互いに異なることが分かってきました。前者は、熱伝導率や μSR 測定により低エネルギー励起に小さなギャップを有することが明らかにされています[7,8]。その一方で後者は、極低温において比熱が温度に比例し、磁化率が温度に依存しないというように、あたかもフェルミ液体であるかのようなギャップレスの性質を示します[9,10]。「なぜこのような違いが現れるのか？」ということを含めて有機三角格子系における量子スピン液体状態は、未だ統一的に理解されていません。その理解のためには、新たなスピン液体物質を開拓し、磁気励起の普遍的性質を明らかにする必要があります。

## 実験結果

森研究室では最近、二次元三角格子を有する有機モット絶縁体 κ–H$_3$(Cat–EDT–TTF)$_2$ を合成することに成功しました(図 1)[11,12]。本物質は、フラストレーションの大きさを表すパラメータである三角格子の異方性 $t'/t$ ( ~1.25)が 1 より大きいことが特徴です[13]。これまでに、$t'/t$ が 1 より小さい領域に関しては系統的な研究が行われており、$t'/t$ ~ 0.8 近傍の上記二物質において量子スピン液体状態が現れることが分かっています。その一方で、対象物質が少ないこともあり、$t'/t$ が 1 より大きい領域についてはあまり良く分かっていません。そこで本研究では、当研究室が育成した純良単結晶を用いて、旧田島研究室の SQUID を用いて、低温における磁気特性を明らかにしました。

磁化率 $\chi$ は 2 K まで磁気異常を示さず、全体の温度依存性は 80–100 K の反強磁性的交換相互作用を有するスピン 1/2 三角格子ハイゼンベルグ反強磁性モデルで概ね記述できることが分かりました[図 2(a)]。より低温における磁気秩序の有無を調べるため、物質材料研究機構の宇治グループと共同で希釈冷凍機を用いて磁気トルク測定を行いました。その結果、$J/k_B$ の 1000 分の 1 という極低温(50 mK)においてさえ長距離磁気秩序が存在せず、スピンが常磁性的に振る舞っていることを突き止めました。以上の結果は、三角格子のフラストレーションのために極低温において長距離磁気秩序が抑制された量子スピン液体状態が実現していることを示唆しています。さらに、磁気トルクの結果から $\chi$ を見積もったところ、量子揺らぎが顕著になる極低温において $\chi$ が温度に依存しない振舞いを示し、低温極限で有限の磁化率($\chi_0$ ~ $1.2\times10^{-3}$ emu/mol)をもつことが分かりました。このことは、量子スピン液体状態においてギャップレスの磁気励起が存在することを示しています。同様の特徴は、EtMe$_3$Sb[Pd(dmit)$_2$]$_2$ ($\chi_0$ ~ $0.4\times10^{-3}$ emu/mol)においても見られます[10]。大変興味深いことに、両者の比較から、$\chi_0$ が $1/J$ でスケールされるということを発見しました。これは、$\chi_0$ が不純物などの外因的なものではなく、量子スピン液体がもつ本質的な性質によって生じていることを意味しています。つまり、量子スピン液体状態を特徴づける準粒子がバンドを形成し、その状態密度により $\chi_0$ が生じていると考えられます。

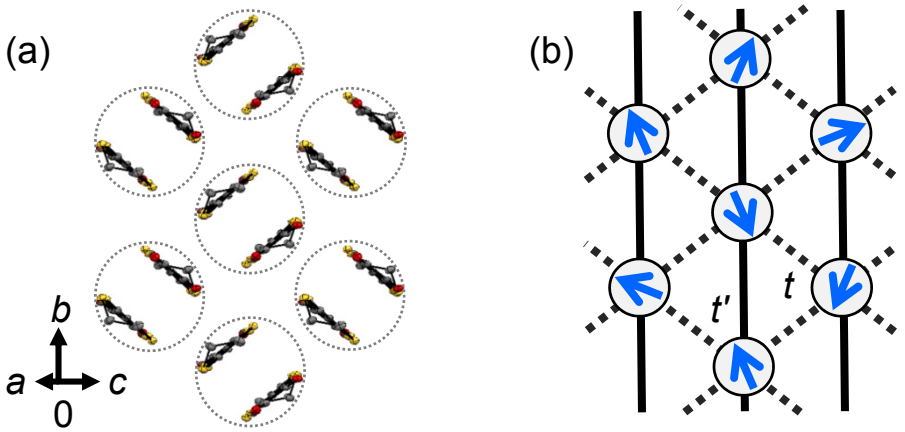


図 1. (a) κ–$H_3$(Cat–EDT–TTF)$_2$ の分子配列。丸で囲んだ二つの分子が強く二量化している。(b) 二量体を一つのサイトと見做した模式図。各サイトがスピン 1/2 を有し、異方的な三角格子を形成している。異方性は移動積分 $t$ と $t'$を用いて、$t'/t$ と定義する。

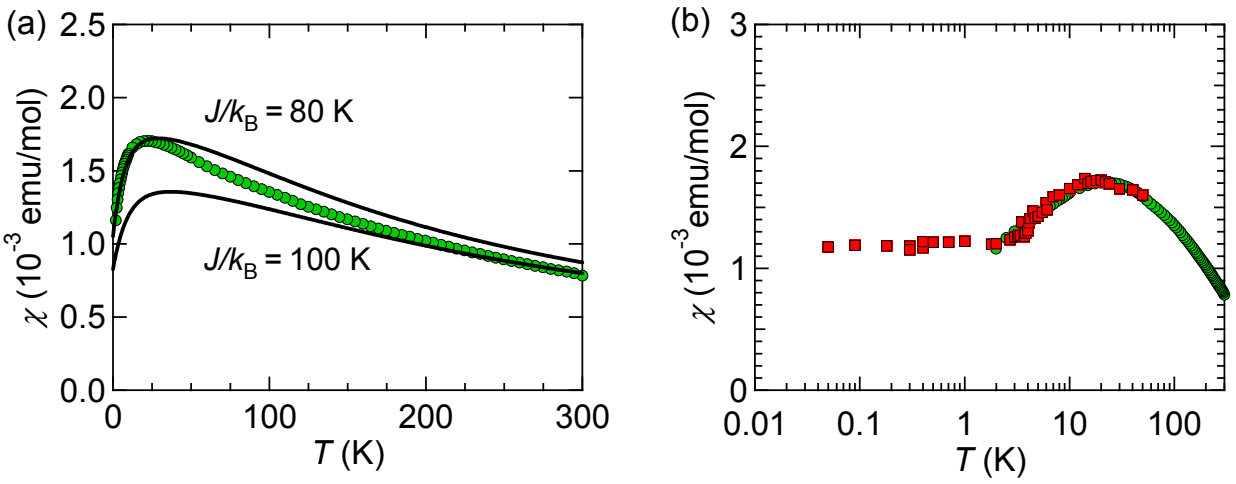


図 2. (a) 磁化率の温度依存性(高温領域)。実線はスピン 1/2 三角格子ハイゼンベルグ反強磁性モデルによる計算値。反強磁性的交換相互作用 $J/k_B$ が 80–100 K 程度と見積もることができる。(b) 磁気トルクから見積もった極低温における磁化率の温度依存性。3 K 以下で温度に依存しない振舞いを示し、低温極限で有限の磁化率が存在する。

## 今後の展開

本研究により、有機三角格子物質κ–$H_3$(Cat–EDT–TTF)$_2$ が量子スピン液体状態を示すことが明らかとなりました。さらに、$EtMe_3Sb[Pd(dmit)_2]_2$ との比較により、量子スピン液体状態を特徴づける準粒子がギャップレスの磁気励起を担っているという強い実験的証拠を示すことに成功しました。今後、低エネルギー励起の性質が異なると考えられているκ–(BEDT–TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$ の磁気トルク測定を行うことにより、量子スピン液体状態の統一的理解が進むと期待されます。

本研究の詳細は Physical Review Letters **112**, 177201 (2014)で閲覧することができます。また、本物質を含めた一連の系は単一成分からなる純有機物質として最高の電気伝導性をもつことや[12]、水素結合部位の重水素置換により劇的に磁性・伝導性が変化することなど[14]、電子とプロトンの相関物性という点からも大変注目を集めています[15]。それらの内容に関しても是非文献をご参照ください。

**謝辞**

本研究成果は、物質材料研究機構の宇治グループ、物性研究所の旧田島研究室、および神戸大学の高橋一志准教授との共同研究によるものです。本研究は、JSPS 科学研究費補助金(24340074, 25620052, 24850006, 26810044)，MEXT 科学研究費補助金(20110007)の援助を受けて行われました。

**参考文献**

[1] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
[2] Y. Shimizu *et al*., Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
[3] T. Itou *et al*., Phys. Rev. B **77**, 104413 (2008).
[4] H. D. Zhou *et al*., Phys. Rev. Lett. **106**, 147204 (2011).
[5] T. H. Han *et al*., Nature **492**, 406 (2012).
[6] Y. Okamoto *et a*l., Phys. Rev. Lett. **99**, 137207 (2007).
[7] M. Yamashita *et al*., Nat. Phys. **5**, 44 (2009).
[8] F. L. Pratt *et al*., Nature **471**, 612 (2011).
[9] S. Yamashita *et al*., Nat. Commun. **2**, 275 (2011).
[10] D. Watanabe *et al*., Nat. Commun. **3**, 1090 (2012).
[11] H. Kamo *et al*., Tetrahedron Lett. **53**, 4385 (2012).
[12] T. Isono *et al*., Nat. Commun. **4**, 1344 (2013).
[13] T. Tsumuraya *et al*., http://arxiv.org/abs/1408.3162.
[14] A. Ueda *et al*., J. Am. Chem. Soc. **136**, 12184(2014).
[15] 森　初果 他，固体物理 **49**, 149 (2014).