

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18740199  
 研究課題名 (和文) 有機三角格子磁性体における新奇基底状態と  
 その低エネルギー励起の研究  
 研究課題名 (英文) Novel ground state and low-energy excitation in organic magnets  
 with triangular lattices  
 研究代表者  
 伊藤 哲明 (Itou Tetsuaki)  
 京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教  
 研究者番号：50402748

## 研究成果の概要：

スピンの量子性により低温極限でもスピンの秩序化しないスピン液体状態は理論的に 30 年以上前から提案されてきたが、実際にスピン液体が実現しているとされる物質はほとんど知られてこなかった。本研究では、ある種の三角格子を持つ有機物質でこのようなスピン液体状態が実現していることを証明し、さらにこのスピン液体状態において特異な対称性の破れがおきることを見出した。

又、超伝導状態はスピンが秩序化した絶縁体近傍で実現すると従来考えられてきたが、上記スピン液体物質と類似の有機物において、スピンの秩序化を伴わない相の近傍で超伝導が現れることを見出した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,500,000	0	1,500,000
2007 年度	1,300,000	0	1,300,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	180,000	3,580,000

## 研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 物性Ⅱ

キーワード：磁性

## 1. 研究開始当初の背景

前世紀前半ごろから発展した磁性学は、スピンの量子力学性が表に現れない古典スピン系を中心に研究が行われてきた。このため、現代産業でデバイスとして応用される磁性

体もこの古典スピン系に属する。一方でスピンの量子性が重要な役割を果たす RVB 状態をはじめとする量子磁性体は、従来の磁性体と全く異なる性質を持つため、理論物理学的な観点からも、又応用上の観点からも注目を浴び続けている。さらに、このような量子磁性

状態は、高温超伝導の発現機構との関連も議論されるなど、磁性の分野のみならず、物性物理学全体に対して、重要な意義を持っており、実験の早急な進展が強く望まれている。このような状況を受けて実験サイドにおいては多くの物質開発の努力が続けられてきたにもかかわらず、一部の一次元磁性体・二量体スピギャップ系を除いて、スピンの量子力学的性質が現れRVB状態などが実現している系はほとんどみつかってこなかった。これは、磁性の研究が従来は主に無機化合物系で行われてきており、強いフラストレーションを持ち、異方性が少なく、なおかつクリーンな物質を実現するのが困難であったためである。

このため、本研究ではあえて磁性研究の従来の本流である無機化合物系から離れて、有機電荷移動錯体に着目した。特に $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 系は、三角格子性からなる強いフラストレーションと、スピンの等方性を併せ持ち、量子磁性の研究舞台として非常に高いポテンシャルを持っている。しかしながら残念なことに、従来の $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2X$ 系をはじめとする有機電荷移動錯体の分野の研究は、圧力下の電気抵抗など、電荷の自由度に着目した研究がほとんどであり、その量子磁性体としての観点からの研究はほとんど行われてこなかった。本研究は、有機電荷移動錯体を磁性の観点からとらえなおして、無機系では実現できない量子磁性体としてのポテンシャルを活かして、新奇量子スピン状態の研究を行うものである。

## 2. 研究の目的

ハイゼンベルグ型反強磁性相互作用を持つ局在電子スピン系の基底状態は、古典力学的な観点からは局在モーメントが反対向きに整列するNeel秩序状態になると考えられ、実際多くの物質でこの状態が実現する事が知られている。一方で、1973年にアンダーソンが提唱したように、量子力学的な観点から反強磁性スピン系を捉え直すと、量子効果の大きな $S=1/2$ スピン系では、Neel秩序状態と全く異なる局在モーメントの整列を伴わないRVB(スピン液体)状態が基底状態となる可能性が存在する。このようなRVB状態は、特異な磁気状態であるというだけでなく、銅酸化物高温超伝導の発現機構に密接に関わっている点が指摘されるなど、広い範囲の研究者が注目している状態である。しかしながら、このRVB状態が実現しているとされる系は、現実にはほとんど知られておらず、その低エネルギー励起の詳細などについ

ては、実験的には全く未解明である。これは、RVB状態が、一般にスピン間のフラストレーションの強い状態でしか存在し得ず、又弱い異方性エネルギーに対しても不安定であるという点によるものだと考えられる。

このような状況を鑑み、本研究では有機電荷移動錯体 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 系に注目した。この物質は、反強磁性相互作用を持つ2次元三角格子 $1/2$ スピン磁性体であり、強いフラストレーションを持つ。また、 $1/2$ スピンを担う局在電子は、軽元素から成る有機分子dmit上に存在するため、スピン・軌道相互作用が非常に小さく、結果として異方性の無視できる理想的な等方ハイゼンベルグスピン系であることが期待される。さらにはこの系の特徴として、非磁性カウンターイオンであるX部分を変える事により、三角格子をひずませ、フラストレーションの度合いを変化させることができる。このフラストレーションの度合いにより、通常のNeel秩序を基底状態にもつ低フラストレーション物質(例えば $X=(\text{CH}_3)_4\text{P}$ ; Neel温度 $T_N \sim 35\text{K}$ )から、交換相互作用 $J = \sim 200\text{K}$ でありながらSQUIDによる磁気測定からは2Kまで磁気転移が観測されていない正三角格子に近い高フラストレーション物質( $X=(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ )のように物質のバリエーションがある。

本研究では、磁気転移が観測されていないRVB基底状態の候補物質である $X=(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ に特に注目し、最低20mKまでの核磁気共鳴測定を行い、基底状態がNeel秩序状態となるかRVB状態となるかを調べ、また同時に低エネルギー励起がどのような性質を持つものであるかを、微視的観点から明らかにすることを目的とする。具体的には、①スペクトルからスピンの作る内部磁場が有るか無いか、又有るとすれば温度・外部磁場に対してどのような依存性を持つか②スピン格子緩和率から、低エネルギー励起構造にギャップが有るか無いか、又その外部磁場依存性はどのようなものか、などについて議論していく。

これらの結果を総合することで、有機三角格子磁性体におけるRVB状態の実現の可能性、並びに、高フラストレーション下における量子スピン系の低エネルギー励起機構の解明を最終的な目標とする。

## 3. 研究の方法

(1)  $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2; X=(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$  に対する核磁気共鳴(NMR)測定

X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 系については、私は今まで <sup>1</sup>H-NMR を行っていたが、<sup>1</sup>H 原子は非磁性カウンターイオン X 中に含まれているため、dmit 上の電子スピンの情報は得られにくいという結論を得ている。そのため、dmit 分子中の <sup>12</sup>C 原子を <sup>13</sup>C に置換した試料を理化学研究所の加藤礼三先生に提供していただき、この試料を用いて最低 20mK までの <sup>13</sup>C-NMR 測定を行った。室温から 1.4K までは <sup>4</sup>He クライオスタットを、この温度以下では <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He 希釈冷凍機を用いた。

このとき NMR 信号幅は無機物質系と異なり、狭いものとなることが予想されるため、解析はフーリエ変換法により行う必要がある。この目的にあたり、私が現在所属する京大前川研の測定装置の調整、コンピューター制御・データ収集ソフトの改良、及びフーリエ解析ソフトの開発を行った。

このような測定システムの開発・調整を行いながら、上記物質の NMR 測定を行い、スペクトル、緩和率測定を行い、磁気秩序の有無、励起スペクトル構造の解明、相転移の有無等の議論を行った。

#### (2) X [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の圧力下核磁気共鳴

前述のように、X [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> は高フラストレーションを持ち、量子磁性体としての振る舞いが期待される。これらの量子磁性絶縁体を圧力で金属化させその時の電子状態相図を、クランプ式圧力セルを用いた圧力下の核磁気共鳴測定を行うことにより調べた。この結果 X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P の系においてスピンギャップ相と超伝導相が隣接するという特異な結果を得た。

### 4. 研究成果

#### (1) X [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>:X=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb のスピン液体状態

上述の系に対し、dmit 分子中の <sup>13</sup>C-核磁気共鳴測定を行った。

スペクトルは、20mK という低温領域まで大きな広がりを持たず、この温度まで磁気秩序がないことを明らかとした。この温度は交換相互作用 (~220K) の 1 万分の 1 以下であり、熱揺らぎの影響は完全に排除されていると考えられる。従って、磁気秩序が量子揺らぎにより抑制されている量子力学的スピン状態をこの系がとっているということが結論付けられた。

さらに、スピン-格子緩和率の振る舞いよ

り、交換相互作用のスケール (~220K) 程度の温度以下で反強磁性相関が発達するものの、1K まで、磁気秩序に伴う臨界発散も、又、スピンギャップを持たないことを見出し、この系においてギャップレス量子スピン液体状態が形成されていることを明らかとした。量子スピン液体が実際の物質で見つかったとされる例は、ごく僅かしか知られておらず、この結果は数少ないスピン液体の発見という点で、物性物理学上重要な意義を持つ。

さて、一般にギャップを持たない量子液体においては、電子系における超伝導対形成のように、低温で古典的秩序とは異なる特異な対称性の破れが起こることが知られている。量子スピン液体に対しても、特異な対称性の破れが起こる可能性が理論的に指摘されている。しかしながら、実際の物質でスピン液体が実現しているとされる系がほとんど知られていないため、量子スピン液体で現実にもこのような対称性の低下が起こるかどうかにあつての実験的な検証は全く皆無であった。私は上記物質のスピン液体状態について、希釈冷凍機温度域でのスピン-格子緩和率を測定することにより、1 Kにおいて緩和率に 2 次相転移を特徴付ける異常が現れ、対称性の破れが存在することを見出した。スペクトルに広がり無し以上、この対称性の破れは古典的磁気秩序ではありえず、量子スピン液体特有のエキゾチックな対称性の破れであると考えられる。

#### (2) X [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>:X=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P の圧力-温度相図

(1) のスピン液体研究の派生研究として、類似の高フラストレーション物質である X=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P の系に対しての圧力下核磁気共鳴研究を行った。その結果、低圧領域ではこの物質はスピンギャップを持った絶縁体であるが、4.3kbar を境に金属化を起こし (Mott 転移) 超伝導が現れることを見出した。いくつかの圧力における NMR 測定による微視的な研究の結果、このスピンギャップ絶縁体相と超伝導相が圧力-温度相図上で隣接することの証明に成功した。(図 1 参照) このことは、従来の強相関電子系超伝導の常識、すなわち超伝導相は磁気秩序相に隣接して現れるという考え、を打ち破るものであり、銅酸化物高温超伝導体の発見以来続けられている強相関電子系超伝導の発現機構の議論に対し、大きな一石を投じるものである。

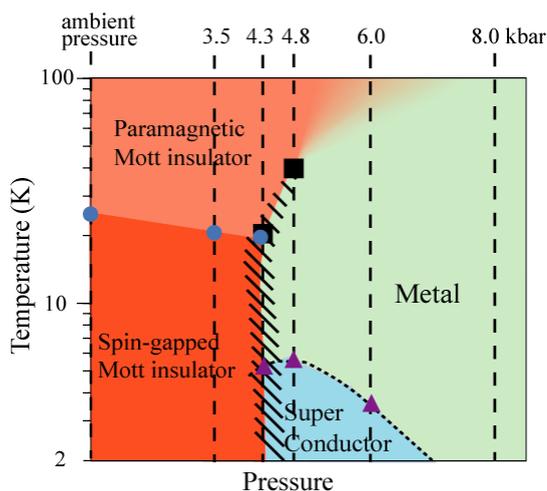


図1 X [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; X=(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P の圧力-温度相図

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, H. M. Yamamoto, and R. Kato, Superconductivity on the border of a spin-gapped Mott insulator: NMR studies of the quasi-two-dimensional organic system EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Physical Review B 79, 174517 1-6 (2009) 査読有
- ② T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato, <sup>13</sup>C NMR study of the spin-liquid state in the triangular quantum antiferromagnet EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Journal of Physics: Conference Series 145, 012039 1-4 (2009) 査読有
- ③ T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato, Quantum spin liquid in the spin-1/2 triangular antiferromagnet EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Physical Review B 77, 104413 1-5 (2008) 査読有
- ④ T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura and R. Kato, Spin-liquid state in an organic spin-1/2 system on a triangular lattice, EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Journal of physics. Condensed matter 19,

145247 1-5 (2007) 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① 伊藤哲明  
三角格子 Mott 絶縁体 Pd(dmit)<sub>2</sub> 塩の分子内側サイト <sup>13</sup>C-NMR  
日本物理学会 第 64 回年次大会  
2009 年 3 月 27 日 立教大学
- ② 山下和也  
分子中央部サイトの <sup>13</sup>C-NMR で見た有機三角格子反強磁性体 EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のスピン液体状態  
日本物理学会 第 64 回年次大会  
2009 年 3 月 28 日 立教大学
- ③ 伊藤哲明  
三角格子有機モット絶縁体 EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> におけるスピン液体状態  
特定領域研究(フラストレーションが創る新しい物性)第 3 回トピカルミーティング「フラストレーションとスピン液体」  
2008 年 12 月 23 日 神戸大学
- ④ T. Itou  
<sup>13</sup>C NMR study of the spin-liquid state in the triangular quantum antiferromagnet EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  
Highly Frustrated Magnetism 2008  
2008 年 9 月 10 日 Braunschweig, Germany
- ⑤ 伊藤哲明  
三角格子スピン液体物質 EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の希釈冷凍温度域 <sup>13</sup>C-NMR  
日本物理学会 第 63 回年次大会  
2008 年 3 月 23 日 近畿大学
- ⑥ 伊藤哲明  
dmit 系有機導体を舞台とした三角格子 Hubbard システムの物理  
特定領域研究(フラストレーションが創る新しい物性)第 1 回トピカルミーティング  
2007 年 1 月 11 日 京大会館
- ⑦ T. Itou  
NMR study of layered organic conductors, EtMe<sub>3</sub>X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  
Yukawa International Seminar 2007  
2007 年 11 月 22 日 京都大学
- ⑧ 伊藤哲明  
EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の压力下 <sup>13</sup>C-NMR II  
日本物理学会 第 62 回年次大会  
2007 年 9 月 22 日 北海道大学
- ⑨ 伊藤哲明  
EtMe<sub>3</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の压力下 <sup>13</sup>C-NMR  
日本物理学会 2007 年春季大会  
2007 年 3 月 19 日 鹿児島大学
- ⑩ 伊藤哲明  
(EtMe<sub>3</sub>X)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X=Sb, P) の <sup>13</sup>C-NMR による磁性研究  
日本物理学会 2006 年秋季大会

2006年9月26日 千葉大学

⑪伊藤哲明

有機 dmit 塩における異方的三角格子 1/2  
スピン系のスピン液体状態  
日本物理学会 2006年秋季大会  
2006年9月25日 千葉大学

⑫T. Ito

Spin Liquid State in an Organic Spin-1/2  
System on a Triangular Lattice,  
EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  
Highly Frustrated Magnetism 2006  
2006年8月16日 Osaka University, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 哲明 (Itou Tetsuaki)  
京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教  
研究者番号: 50402748

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し