

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23684025

 研究課題名（和文） 有機物質で実現するスピン液体におけるトポロジカル秩序の追求
とエッジ状態の検出

 研究課題名（英文） Study of topological order and detection of edge state
in the spin liquid state realized in an organic material

研究代表者

伊藤 哲明（ITOU TETSUAKI）

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：50402748

研究成果の概要（和文）：

三角格子有機物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ において、基底状態において磁気秩序のないスピン液体状態が生じていることを確定させた。さらにこの物質においては 1 K 近辺で NMR スピン-格子緩和率に異常が生じるが、この異常が確かにスピン液体波動関数の本質的な振る舞いを反映していると結論づけることに成功した。このような異常が生じるシナリオの一つとしてカイラルスピン液体のようなトポロジカル秩序化が考えられるが、トポロジカル構造を持つ系に普遍的に存在するエッジ構造は検出されず、このようなシナリオに対しては否定的な結果が得られた。

また、このスピン液体に対し、カチオン混晶化・加圧という 2 つの方法で系のパラメータを変化させ、このスピン液体状態の安定性の議論を行い、また、スピン液体状態が消失するときどのような電子状態が現れるかを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

I have confirmed that the organic triangular-lattice system $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ has a spin-liquid ground state without antiferromagnetic ordering. The temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate suggests that the spin state of this system undergoes an abrupt change at around 1 K. Although some theories had predicted that such an instability is accompanied by topological ordering, I have reached a conclusion that topological ordering is not likely to be realized in this system.

I have also clarified the electronic states which appear when this spin liquid state is destroyed by substituting the counter cation or applying pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	16,700,000	5,010,000	21,710,000
2012 年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
年度			
年度			
年度			
総計	22,800,000	6,840,000	29,640,000

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：分子性固体・有機導体、スピン液体

1. 研究開始当初の背景

量子スピン液体は今からさかのぼること約40年、1973年にP. W. Andersonにより提唱された概念である。さらには、R. B. Laughlinや、トポロジカル秩序の提案を行ったX. G. Wenらにより、このスピン液体状態が、場合によってはトポロジカル構造を持ち得ることが議論された。

このようにスピン液体は、理論的な議論としてはこのような長い歴史を持ち、常に物性物理学理論体系の中の深遠なテーマとして認識されてきた。しかしながら、実験的には全くといってよいほど進展が無かったのは、理想的なフラストレーション量子スピン系がほとんど無く、量子スピン液体そのものが実験的に見出されてこなかったという点が唯一にして最大の理由である。

このような状況下で、近年 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ という三角格子有機物質でスピン液体状態が実現している可能性があると示されてきている。(T. Itou *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 104413 (2008))

本研究課題は、この有機物質を対象とすることで、スピン液体の実験的研究を進展させようとするものである。

2. 研究の目的

$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では極低温(20mK)まで長距離磁気秩序が観測されておらず、スピン液体状態が実現している可能性が示されている。

さらに、1K付近で ^{13}C -NMR スピン-格子緩和率(T_1^{-1})にキックの異常が観測され、この温度でスピン液体波動関数に質的な変化が生じ、隠れた内部構造をとる可能性があることを研究代表者は見だしてきた。(T. Itou *et al.*, Nature Physics **6**, 673(2010))

本研究では、以下の2点に眼目を置きながらこの物質を精査することにより、スピン液体状態波動関数の性質についての実験的な議論を行うことを目的とする。

- (1) 1Kの T_1^{-1} の異常の機構の解明
- (2) 系のパラメーターを変えたときに生じる電子状態変化

具体的な詳細としては、以下のような目的の研究を行った。

(1) - ①

分子外側Cサイトと分子内側Cサイトの緩和率比較

上述の通り、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ においてはスピン-格子緩和率 T_1^{-1} に1K付近で異常が観測されており、この温度でスピン液体波動関数の質的な変化が起こっている可能性を研究代表者は指摘してきている。

その一方で、この温度で比熱等には必ずしも異常が観測されておらず、上記異常がスピン液体波動関数の変化ではなく、分子運動等の本質的でない外的理由により生じている可能性もありうるということが指摘されてきている。

この点を解決するため、分子運動の影響を受けやすい分子外側Cサイトと分子運動の影響を受けない分子内側Cサイトの緩和率測定を行い、その比較を行う。

(1) - ②

スピン-スピン緩和率 T_2^{-1} の振る舞い

本研究対象物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ においては、極低温(20mK)まで長距離磁気秩序が観測されていない。

このような状況が生じる理由として、「基底状態において磁気秩序が存在しないスピン液体状態が実現している」と考えるシナリオの他に、「基底状態においては磁気秩序が生じるものの、強い2次元性ゆえにMermin-Wagner定理が示すように、転移温度がほとんど絶対零度まで落ちている」とする2通りの考え方がありうる。

後者のシナリオに立てば前述の T_1^{-1} の温度依存性の異常は、スピンドYNAMIXのスローイングダウンとして理解されることとなる。

スピン-スピン緩和率 T_2^{-1} を測定することにより、このようなスローイングダウンシナリオではなく、前者のスピン液体シナリオが成立していることを確定させる。

(1) - ③

カイラルエッジ電流の有無の検証

本研究対象物質において、R. B. Laughlinが提案したようなカイラルスピン液体が実現しているならば、自発エッジ電流が作る軌道磁性が存在するはずである。

この点を検証するため、本研究対象物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の希釈冷凍温度域における単結晶 ^{13}C -NMR測定を行う。具体的には、

二次元三角格子面に垂直に磁場をかけたとき、面に平行に磁場をかけたときのデータを比較し、スピン-格子緩和率から、相転移温度の磁場依存性を観測し、面垂直に磁場をかけたときのみ、エッジ軌道電流による軌道磁性のために、相転移温度が増大する振る舞いが観測されるかどうかを、実験的に明らかとする。

(2) - ①

$(\text{Me}_4\text{Sb})_x(\text{EtMe}_3\text{Sb})_{1-x}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 混晶系の ^{13}C -NMR

理論的には、明確なフルギャップを持たないスピン液体状態は、「ハミルトニアンパラメーター中のある1点(量子臨界点)のみで実現する」という考え方と、「広いパラメーター領域で相として存在し得る」という考え方の2つの枠組みが大雑把にありうる。

このどちらが実現しているかを実験的に議論するため、カチオン部の EtMe_3Sb を Me_4Sb に置換していった試料を用い、三角格子を正三角形から異方的三角格子に歪ませていったときに、スピン液体基底状態がどのように変化していくかを解明する。

(2) - ②

圧力下電子状態解明

本研究対象物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は Mott 転移近傍に位置しており、弱い Mott 絶縁性がスピン液体実現のための重要な要素だと考えられる。この物質の圧力下 NMR 測定を行い、Mott 転移時におけるスピンドイナミクスの解明を目指し、スピン液体状態との関連を議論する。

3. 研究の方法

$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の NMR 測定を行うにあたり、NMR が測定可能な核種の候補として ^1H 、 ^{13}C が挙げられる。そのうち ^1H 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私はすでに得ている。

そのため、dmit 分子中の ^{12}C 原子を ^{13}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、測定を行った。

置換する C サイトとして、図 1 に記すように、外側 C と内側 C の 2 種類のサイトがある。本研究では、まず化学合成が容易な外側 C サイトを ^{13}C に置換した試料を加藤礼三先生に合成していただき、ついで、よりハイパーファインカップリングの大きな内側 C サイトを

^{13}C に置換した試料を提供していただいた。

これらの各試料を用いて最低 20mK までの NMR 測定を行った。室温から 1.4K までは ^4He クライオスタットを、この温度以下では ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いた。また、圧力下の測定は、クランプ式セルを用いることにより行った。

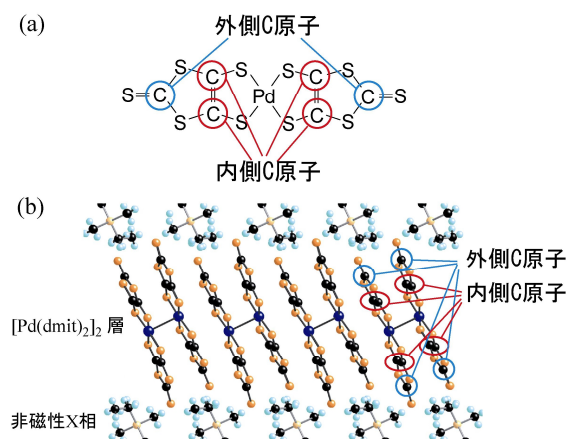


図 1 (a) $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子 (b) $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の結晶構造(積層を横から見た図)

4. 研究成果

(1) - ①

分子外側 C サイトと分子内側 C サイトの緩和率比較

分子外側 C サイトと分子内側 C サイトをそれぞれ ^{13}C に置換した単結晶試料集合体を用い、室温から希釈冷凍機温度域の 20mK までの ^{13}C -NMR 測定を行った。

その結果、どちらの測定でも、 T_1^{-1} の温度依存性の振る舞いは、超微細結合定数の値の違いから生じるプリファクターを除いて完全に一致しており、1K に異常が現れることを見いだした。

従って、この異常は分子運動等の外的要因ではなく、確かにスピン液体波動関数の本質的な振る舞いを反映していると結論付けられる。

この結果をとりまとめ、T. Itou *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 094405 (2011) に出版した。

(1) - ②

スピン-スピン緩和率 T_2^{-1} の振る舞い

希釈冷凍温度域まで、スピン-スピン緩和率 T_2^{-1} を測定し、少なくとも常圧下では、低温領域で T_2^{-1} の増大は観測されないことを見出した。

従って「基底状態においては磁気秩序が生じるものの、強い2次元性ゆえに転移温度がほとんど絶対零度まで落ちている」というシナリオは否定される。

すなわち、この系において「基底状態において磁気秩序が存在しないスピン液体状態が実現している」ことが結論づけられる。

(T. Itou *et al.*, J. of Phys.: Conf. Ser. **320**, 012033, (2011)に出版)

(1) - ③

カイラルエッジ電流の有無の検証

本計画は、単結晶試料に対する面平行と面垂直印加磁場 NMR の結果の差異を調べることに、カイラルエッジ軌道電流の有無を結論付けることを目標としていた。この目的のため、 ^4He 冷凍機、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機下で $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の面平行・面垂直印加磁場 ^{13}C -NMR 測定を行い、それぞれに対しスペクトル、スピン-格子緩和率を得ることに成功した。

その結果、これまで単結晶集合体に対して観測されていた 1K 近辺での緩和率異常は、面平行・面垂直印加磁場の両方に対しても観測されることを見出した。

ここでの眼目は、面平行・面垂直印加磁場の両方で異常温度の変化が見られるかどうかであるが、両測定で異常温度は 1K でほぼ一致することが見いだされた。従って、自発カイラルエッジ電流が実現しているカイラルスピン液体シナリオは否定されることとなる。

ただし、異常温度は両方で一致するが、緩和率の振る舞いそのものは面平行・面垂直印加磁場で明確な違いが見受けられた。このことは自発カイラルエッジ電流そのものはないものの、面垂直に磁場をかけたときのみスピンドイナミクスが増強されていることを意味しており、カイラルエッジ電流と関連する Mott 絶縁体 3 次摂動項が働いている可能性を示唆するものである。

(2) - ①

$(\text{Me}_4\text{Sb})_x(\text{EtMe}_3\text{Sb})_{1-x}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 混晶系の ^{13}C -NMR

上記混晶塩に対し分子内側サイト ^{13}C -NMR 測定を行い、次のことを見出した。

$x=0$ では 16K で磁気秩序を持つが、 x の増

大とともに急激に転移温度が低下することを明らかとした。 $x=0.64$ 近辺において、磁気秩序が完全に消失する量子臨界点があることを見出した。これより x が小さい領域においてはスピン液体状態が基底状態として実現しており、スピン液体が相として広い領域で成立していることを微視的に明らかとした。

(2) - ②

圧力下電子状態解明

4, 5, 6, 7, 15kbar の 5 圧力において、分子内側 C サイトの ^{13}C -NMR スペクトル、スピン-格子緩和率 T_1^{-1} 、スピン-スピン緩和率 T_2^{-1} を測定した。

これにより、Mott 境界は 5~6kbar にあるが、Mott 境界直前まで磁気秩序を伴わないスピン液体状態が実現することを明らかとした。

ただし、この物質において Mott 境界線は明確な 1 次転移として現れず、低温までクロスオーバー的な性質を持ち得ることを指摘した。そして、このクロスオーバー領域において、 T_1^{-1} 、 T_2^{-1} の温度依存性が大きく異なる特異な振る舞いを見出した。この両者の解析から、Mott 境界では kHz 程度のダイナミクスが特異的に増大していることを見出した。このような低周波数ダイナミクスは、通常の電子系では考えられない。この特異的なダイナミクスを説明するためには、わずかなカチオンランダムネスにより Mott 転移が不均一化し、結果として電子グリフィス相と呼ぶべき相が実現している可能性があることを提案した。この観点は、この物質における圧力下 Mott 転移の特異性を説明するだけでなく、現在議論されている常圧スピン液体状態の励起構造が実験プローブにより見え方が異なるという問題に対しても解決の糸口を与えるものである。

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 3 件)

①

T. Itou, K. Yamashita, M. Nishiyama, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, and R. Kato Nuclear magnetic resonance of the inequivalent carbon atoms in the organic spin-liquid material $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ Physical Review B **84**, 094405, p1-5 (2011) 査読有

doi:10.1103/PhysRevB.84.094405

②

T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, and R. Kato

Ground state of the organic spin-liquid material $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

Journal of Physics: Conference Series **320**, 012033, p1-5 (2011)

査読有

doi:10.1088/1742-6596/320/1/012033

③

S. Maegawa, T. Itou, A. Oyamada, and R. Kato

NMR study of quantum spin liquid and its phase transition in the organic spin-1/2 triangular lattice antiferromagnet $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

Journal of Physics: Conference Series **320**, 012032, p1-6 (2011)

査読有

doi:10.1088/1742-6596/320/1/012032

[学会発表] (計 9 件)

①

渡辺恵里

量子スピン液体物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の圧力下 ^{13}C -NMR

日本物理学会 第 68 回年次大会

2013 年 03 月 28 日 広島大学 (広島県)

②

T. Itou

Spin liquid, superconductivity, and Mott transition observed in the triangular-lattice organic system $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

QS2C Theory Forum: International Symposium on "Strongly Correlated Quantum Science"

2013 年 01 月 27 日

University of Tokyo (Tokyo, Japan)

③

T. Itou

Spin liquid state in $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ studied by ^{13}C -NMR measurements

Tokyo workshop on spin/charge liquids near ordering

2012 年 11 月 29 日

University of Tokyo (Tokyo, Japan)

④

T. Itou

Quantum Spin Liquid State in the Triangular-Lattice Mott Insulator $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ Observed by ^{13}C -NMR

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012

2012 年 07 月 09 日

The Hyatt Regency Atlanta (Atlanta, America)

⑤

T. Itou

Low energy magnetic excitation in the organic spin liquid material $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ observed by ^{13}C -NMR

International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2012

2012 年 06 月 06 日

McMaster University (Hamilton, Canada)

⑥

伊藤哲明

二次元面平行ないし面垂直の印加磁場下における $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の単結晶 ^{13}C -NMR

日本物理学会 第 67 回年次大会

2012 年 03 月 24 日 関西学院大学 (兵庫県)

⑦

渡辺恵里

$(\text{Me}_4\text{Sb})_x(\text{EtMe}_3\text{Sb})_{1-x}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 混晶系の ^{13}C -NMR

日本物理学会 第 67 回年次大会

2012 年 03 月 24 日 関西学院大学 (兵庫県)

⑧

伊藤哲明

NMR によるフラストレート三角格子 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 系における新奇磁性・超伝導の研究

日本物理学会 2011 年秋季大会

2011 年度若手奨励賞受賞記念講演

2011 年 09 月 23 日 富山大学 (富山)

⑨

伊藤哲明

NMR によるフラストレート三角格子 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 系における新奇磁性・超伝導の研究

研究会: 金属 dmit 錯体による磁性・伝導性研究の最前

2011 年 05 月 13 日 理化学研究所 (埼玉)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 哲明 (Itou Tetsuaki)

東京大学・大学院工学系研究科・講師
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