

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2015

課題番号：24740252

研究課題名(和文)量子スピン液体の異方的励起構造と量子臨界現象の解明

研究課題名(英文)Thermodynamic study of anisotropic excitation structure and quantum critical behavior on quantum spin liquid

研究代表者

山下 智史(Yamashita, Satoshi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40587466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>では、スピギャップのない量子スピン液体が実現する。本研究では、カチオンの混晶化により三角格子性をコントロールしたXY[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>混晶塩系の熱容量を系統的に測定した。反強磁性量子スピン液体混晶系、量子スピン液体電荷秩序混晶系では、低温熱容量における温度に比例する項の係数が反強磁性側では減少、電荷秩序側では上昇し、量子スピン液体物質を含まない反強磁性電荷秩序混晶系ではこの挙動が再現された。よって、量子スピン液体が相図上幅を持った相であることを示した。反強磁性量子スピン液体相境界では、量子臨界現象とみられる熱容量の増大を観測した。

研究成果の概要(英文)：Quantum spin liquid(QSL) with gap-less excitation was observed in dithiolene complex EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. In order to distinguish whether the gap-less behavior is one kind of critical behavior or a character of "QSL phase", we have performed systematic heat capacity measurements for cation mixed solid solution system of XY[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. From the measurements for QSL+Antiferromagnetic(AF) system, QSL+Charge order(CO) System, we found that the g values in heat capacity were slightly decrease with increasing AF content and slightly increase with increase CO content. This behavior was reproduced in AF+CO system. We confirmed the gap-less character is originated from the QSL phase. The critical like behavior was also observed on QSL-AF phase boundary.

研究分野：熱測定, 磁性, 分子性導体

キーワード：量子スピン液体 分子性導体 熱測定 強相関

## 1. 研究開始当初の背景

電子スピン間に強い反強磁性相互作用が存在するにも関わらず、極低温まで一切の磁気秩序を示さない量子スピン液体状態 (QSL) は、種々の反強磁性スピン系の中でも特異な磁気秩序状態である。立方格子・正方格子に代表される典型的な反強磁性体における磁気基底状態である Néel 状態で記述される長距離磁気秩序状態への相転移温度  $T_N$  は系の次元性、幾何学的フラストレーションの強さ、スピン量子数に依存する。1 次元スピン系はこうした長距離秩序は形成しないが、パイルス不安定性などにより別種の秩序状態・非磁性状態が実現する。よって、磁気秩序が完全に抑制され QSL が実現するのは、 $S=1/2$  の 2 次元三角格子系やカゴメ格子系である。EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> と κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> は QSL 挙動を示す分子性導体として注目されている。本系において実現する QSL に関しては、熱容量測定や熱伝導率測定によりスピンギャップが存在しないギャップレスな励起構造であることが報告されている。熱容量測定においては、低温熱容量の温度に比例する項の係数  $\gamma$  ( $\gamma$  項) が他の金属挙動を示す分子性導体と同程度であり、 $\gamma$  と磁化率の低温極限值  $\chi_0$  から求められるウィルソン比  $R_w$  が 1 に近いというフェルミ液体のような特徴が観測されており、本系の量子スピン液体のギャップレスな励起構造は本質的と考えられるが、一般的な磁性理論ではスピンギャップの存在しない状態は量子臨界点でのみ実現するとされている。本系の電子構造は tight binding モデルと第一原理計算の両方で両物質の電子構造は正三角格子から顕著にずれていることが指摘されており、QSL のギャップレスな性質が量子臨界性に起因するものであるとは考えにくい。このため、たとえば三角格子構造が正三角に近づいた場合など、三角格子の異方性が変化した場合の励起構造の変化は興味深い。この点において、

理化学研究所の加藤礼三主任研究員らのグループにより確立された X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 系における三角格子の異方性を詳細にコントロールする技術は量子スピン液体の研究において重要である。X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 系では、Pd(dmit)<sub>2</sub> 分子が強く結びついたダイマー構造を形成する。ダイマー間の相互作用は三角格子の各辺ですべて異なっているが、伝導面内の分子積層方向とそれに直交する方向の transfer integral に該当する  $t_B$  と  $t_s$  はおおむね同等であるため、 $t_B=t_s=t$ 、対角方向の transfer integral  $t_r=t'$  とおくと、三角格子の異方性は  $t'/t$  を用いて記述できる。 $t'/t$  の値はカチオン X サイズが大きくなるにつれて 1 に近づくため、カチオン X を選択することで基底状態をコントロールすることが出来る。最近、類似のカチオン X, Y を混晶化させ、カチオンの実効的なサイズを準連続的に変化させることが可能な XY[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 混晶塩が合成され、三角格子の異方性を精密にコントロールすることが可能となった。すでに、複数の比率で QSL が実現されていることが磁化率測定によって示されており、幅をもった  $t'/t$  の領域で QSL の実現を示す可能性が示されている。しかし、不純物効果による効果であることも否定できず、本系における QSL が QSL 相であるかどうかは明らかではない。

## 2. 研究の目的

本研究では、スピンギャップのない量子スピン液体の実現に対して、この状態が“量子スピン液体相”として実現しているか否かを確認することを第一の目的とした。そのために、混晶塩における量子スピン液体における不純物効果の評価を行い、本系が相として振る舞う場合には、反強磁性・電荷秩序といった X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 系で確認されている他の相との相境界における臨界現象の有無およびその詳細を明らかにすることを目的と位置付けた。

### 3. 研究の方法

QSL 状態では熱容量における $\gamma$ 項と磁化率の $\chi_0$ の関係性から量子スピン液体のギャップレスな励起が本質的なものであるかを判別できる。本研究ではこれを踏まえ、QSL 塩  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  と反強磁性 (AF) 塩  $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ,  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  電荷秩序 (CO) 塩  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  を混ぜ合わせた混晶塩 (下表) の熱容量を系統的に測定した。

表 各混晶塩のカチオンの組み合わせ

混晶塩	カチオン X	カチオン Y
QSL+AF	$\text{EtMe}_3\text{Sb}^+$	$\text{Me}_4\text{Sb}^+$
QSL+CO	$\text{EtMe}_3\text{Sb}^+$	$\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}^+$
AF+CO	$\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}^+$	$\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}^+$

また後述するように QSL-AF 相境界において量子臨界現象が観測された。この挙動を詳細に追跡するために、QSL+AF 系については重水素化試料の熱容量測定も行った。

### 4. 研究成果

QSL + AF 混晶塩  $(\text{EtMe}_3\text{Sb})_{1-x}(\text{Me}_4\text{Sb})_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の熱容量を系統的に測定した。量子スピン液体が実現しているかは、低温熱容量の $\gamma$ 項の値が有意に大きいことと、磁化率との関係から求められる Wilson 比  $R_w$  が 1 に近いことで確認できる。 $x=0.47$  以下の領域では、 $\gamma$ の値は混晶比  $x$  の増加によってわずかに減少するが、Wilson 比  $R_w$  は 1.5 前後の値であり、純粋な QSL 物質  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  とほぼ変わらなかった。よって、混晶塩でも QSL 状態における本質的な励起構造はギャップレスに保たれている。 $x=0.52$  以上の領域では、 $x$  の増加に伴い $\gamma$ 値が急激に減少し、 $x>0.64$  の領域ではほぼ 0 に近い値となった。この振る舞いは、QSL 状態から AF 状態への変化に対応すると理解できる。

QSL + CO 混晶塩  $(\text{EtMe}_3\text{Sb})_{1-y}(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb})_y[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の熱容量を系統的に測定した結果、混晶比  $y$  の増加に伴い $\gamma$ 値が増大した。量子ス

ピン液体物質を含まない AF+CO 混晶塩  $(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_{1-z}\text{Sb}_z)[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の熱容量も系統的に測定し、 $\gamma$ 値の混晶比依存性を確認した。結果を結晶構造強束縛モデルで求めた  $t'/t$  を用いて比較すると、QSL+AF 系と QSL+CO 系の結果は、AF+CO 系によってほぼ再現されていることが確認できた。

QSL+CO 系における $\gamma$ 値の増大と QSL を含まない AF+CO 系における QSL 状態の実現は、本系における $\gamma$ 値の変化がカチオン混晶化による乱れの導入ではなく、電子構造のコントロールに由来するものであることを意味しており、本系における量子スピン液体が相として振る舞うことを示す証拠である。また、 $\gamma$ 値が有意な値である領域において Wilson 比  $R_w$  が 1 に近いという事実と合わせると、本系の量子スピン液体相は絶縁体でありながらフェルミ液体のような性質をもった相であると理解できる。

QSL + AF 系の相境界は、 $\gamma$ 値の混晶比  $x$  の依存性より  $x=0.64$  であると見積もられた。相境界近傍における臨界現象について検証するため、混晶比が  $x=0.64$  である混晶塩に着目した。本物質系では、主として 1 K 以下の低温でカチオン ( $\text{EtMe}_3\text{Sb}^+$ ,  $\text{Me}_4\text{Sb}^+$ ) 中のメチル基の量子回転運動による熱異常が増大し、磁気熱容量の議論が困難となる。この熱異常は磁場を印加することによって抑制でき、磁場の影響をほとんど受けない $\gamma$ 項の評価を行う場合には問題ない。しかし、磁場の影響を受ける可能性がある臨界現象の観測が出来ない。そこで、カチオン中の水素を重水素に置換し、量子回転運動を抑制した QSL 物質  $\text{C}_2\text{D}_5(\text{CD}_3)_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の熱容量と混晶塩  $[\text{C}_2\text{D}_5(\text{CD}_3)_3\text{Sb}]_{0.36}[(\text{CD}_3)_4\text{Sb}]_{0.64}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の熱容量を測定し比較した。重水素置換した  $x=0.64$  の混晶塩では、低温で磁気熱容量が対数的に発散する傾向がみられた。この挙動は、QSL-AF 相境界近傍以外の比率の混晶塩では観測されないことから、臨界現象であると考

えられる。一部のフェルミ液体相では反強磁性相境界において電気抵抗の振る舞いや熱容量の振る舞いが異常となる非フェルミ液体挙動が観測されている。本研究で取り扱った QSL 相がフェルミ液体的な性質を有していることを考慮すると、上述した相境界近傍における臨界現象は、非フェルミ液体型量子臨界現象である可能性がある。また、量子スピン液体の理論では、低温磁気熱容量が温度に比例するのではなく、逆数比例や発散的な挙動をする可能性が指摘されており、こうした理論研究が想定している、量子臨界点におけるスピンギャップのない量子スピン液体が実現している可能性がある。

量子スピン液体物質  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  および  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  において観測されている 3-6 K をピークトップとするブロードな熱異常についても検証した。ブロードなピークは、QSL 領域に該当する QSL+AF 塩、QSL+CO 塩、AF+CO 塩の全てで観測された。ピークトップ温度は AF 側から CO 側へかけて低くなる傾向がみられた。t/t は CO 側へ近づくほど 1 に近くなるため、ピークトップ温度と三角格子の異方性の関連を示した。

以上述べたように本研究では、第一の目的である量子スピン液体が相として振る舞っていることについて結論を得ることが出来た。また、QSL-AF 相境界において量子臨界現象を示すことを明らかにした。これらの結果は、量子スピン液体の励起構造に関する根源的な疑問を解決するにあたり重要な知見を提供できた。この結果は、量子スピン液体研究において注目され、米国で開催された Gordon Research Conference や KITP Conference にて招待講演の依頼を受けた。また、国内においても日本物理学会第 9 回若手奨励賞（領域 7）を受賞するなどの評価を受けており、波及効果・注目度の高い研究成果であると考えている。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

Cooling-Rate-Controlled Heat Capacity Measurements of Organic Superconductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , S. Morishita, R. Yoshimoto, S. Fukuoka, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 3, 1877-1881(2016), 査読有

DOI:10.1007/s10973-015-4769-8

Thermal anomaly around the superconductive transition of  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  with external pressure and magnetic field control, Y. Muraoka, S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 3, 1891-1897 (2016), 査読有

DOI:10.1007/s10973-016-5246-8

Quadratic Temperature Dependence of Electronic Heat Capacities in the k-type Organic Superconductors, S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu and Y. Nakazawa, *International Journal of Modern Physics B*, 30, 13(2016), 査読有

DOI: 10.1142/S0217979216420145

Thermodynamic Evidence of d-wave Superconductivity of the Organic Superconductor  $\text{l-(BETS)}_2\text{GaCl}_4\text{T}$ , S. Imajo, N. Kanda, S. Yamashita, H. Akutsu and Y. Nakazawa, H. Kumagai, T. Kobayashi and A. Kawamoto, *Journal of Physical Society of Japan* 85, 4, 043705(2016), 査読有

DOI: 10.7566/JPSJ.85.043705

AC Calorimetry System Using Commercially Available Microchip Device and its Application for Tiny Single Crystals of Molecule-Based Compounds, M. Murase, S. Yamashita, R. Yoshimoto, S. Imajo, Y. Nakazawa, K. Ueda and R. Kato, *Thermochimica Acta* (2016), 査読有

DOI: 10.1016/j.tca.2016.03.005

Construction of Relaxation Calorimetry for  $10^{-2}$  Micro-gram Samples and Heat Capacity Measurements of Organic Complexes, S. Imajo, S. Fukuoka, S. Yamashita, and Y. Nakazawa, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 123, 1871-1876(2016), 査読有

DOI: 10.1007/s10973-015-4885-5

Rotational Tunneling of Methyl Groups and the Electronic Heat Capacity of  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  under Magnetic Fields, S. Yamashita, M. Yoshizumi, H. Akutsu, Y. Nakazawa, K. Ueda, R. Kato, International Journal of Modern Physics B, in press(2016), 査読有

DOI: 10.1142/s02179216420078

Heat Capacity of Spin Liquid System of  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ , S. Yamashita, R. Yoshimoto, S. Fukuoka, Y. Nakazawa, R. Kato, Quantum Matter 4,1-4, (2015), 査読有  
DOI: 10.1166/qm.2015.1198

Coupling of Charge and Lattice Degrees of Freedoms in thi-ta Type BEDT-TTF Compound Probed by Low-Temperature Heat Capacity Measurements, R. Yoshimoto, Y. Takane, K. Hino, S. Yamashita, Y. Nakazawa, Physica B. 449, 19-24(2014), 査読有

DOI: 10.1016/j.physb.2014.04.076

Thermodynamic Behavior of Quantum Spin Liquid State with Gapless Excitation Structure in Molecule Based Dimer Mott Insulators, 山下智史, Netsu Sokutei, 40, 120-126(2014), 査読有

Thermodynamics of Liquid-like Spin State in Molecular-based Magnets with Geometric Frustrations, Y. Nakazawa, S. Yamashita, Chemistry Lett. 42,1446-1454(2013), 査読有  
DOI:10.1246/cl.130656

Thermodynamic Properties of  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ X salts: Electron Correlations and Superconductivity, Y. Nakazawa and S. Yamashita, Crystals, 2,741-761(2012), 査読有  
DOI:10.3390/cryst2030741

〔学会発表〕(計13件)

山下智史, 中澤康浩, 上田康平, 加藤礼三, X[PtxPd1-x(dmit) $_2$ ] $_2$  混晶塩の低温熱容量 第71回日本物理学会秋季大会 2015年9月18日 関西大学千里山キャンパス, 吹田市

山下智史, フェルミ液体の性質を有するスピン液体相における励起構造に関する熱力学的研究, 日本物理学会第70回年次大会, 2015年3月21日 早稲田大学, 新宿区(受賞講演)

山下智史, 中澤康浩, 上田康平, 加藤礼三, X[Pd(dmit) $_2$ ] $_2$  塩における電荷秩序状態に関する熱的研究, 第50回記念熱測定討論会, 2014年9月30日 大阪大学, 豊中市

S. Yamashita, Y. Nakazawa, R. Kato, Thermodynamic Behavior of the Spin-Liquid Compound in Dimerized Charge Transfer Salts, The International Symposium on Structural Thermodynamics in Memory of Prof. Shuzo Seki (ISST-2014), 2014年9月27日, 大阪大学, 豊中市

S. Yamashita, Phase Relation of Quantum Spin Liquid in X[Pd(dmit) $_2$ ] $_2$  System Gordon Research Conference, Conductivity & Magnetism in Molecular Materials, 2014年8月6日, Lewiston, USA (invited)

山下智史, 上田康平, 中澤康浩, 加藤礼三,  $\text{Et}_x\text{Me}_{4-x}\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  塩における電荷秩序状態と量子スピン液体状態の熱容量差に関する考察, 第69回日本物理学会年次大会, 2014年3月27日 東海大学, 平塚市

山下智史, 中澤康浩, 加藤礼三, 分子性  
導体における格子熱容量と電子基底状  
態の関係に関する熱的考察, 第 49 回熱  
測定討論会, 2013 年 11 月 2 日 千葉工  
業大学, 習志野市

S. Yamashita, Y. Nakazawa, R. Kato,  
THERMODYNAMIC BEHAVIOR OF  
QUANTUM SPIN LIQUID STATE IN  
DIMER MOTT INSULATOR, The Fifth  
International Symposium on the New  
Frontiers of Thermal Studies of  
Materials, 2013 年 10 月 27 日, 横浜情報文  
化センター, 横浜市

山下智史, 福岡脩平, 中澤康浩, 上田康  
平, 崔亨波, 山本浩史, 加藤礼三, 重水  
素置換した  $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の低温熱容量,  
2013 年日本物理学会秋季大会, 2013 年 9  
月 28 日, 徳島大学, 徳島市

山下智史, 福岡脩平, 中澤康浩, 上田康  
平, 崔亨波, 山本浩史, 加藤礼三,  
 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  系における量子スピン液体  
—電荷秩序近傍の低温熱挙動, 日本物理  
学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26 日,  
広島大学, 東広島市

S. Yamashita, Y. Nakazawa, R. Kato,  
Thermodynamic Properties of the  
Spin-Liquid State in Dimer-Mott Systems,  
International Symposium on Materials  
Science Opens by Molecular Degrees of  
Freedom (MDF2012) 2012 年 12 月 3 日, サ  
ンホテルフェニックスホテル, 宮崎市

S. Yamashita, Fermi Liquid Character of  
Organic Spin Liquid in  $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$   
System, KITP Conference 2012 Exotic  
Phases in Frustrated Magnets, 2012 年 10 月  
8 日, Santa Barbara, USA(invited)

山下智史, 福岡脩平, 中澤康浩, 上田康  
平, 山本浩史, 加藤礼三,  
 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  におけるギャ  
ップレスな量子スピン液体, 第 67 回日

本物理学会年秋季大会, 2012 年 9 月 20  
日, 横浜国立大学, 横浜市

S. Yamashita, S. Fukuoka, Y. Nakazawa, K.  
Ueda, H. M. Yamamoto and R. Kato,  
Thermodynamic Study of Chemical  
Pressure Effect on Quantum Spin Liquid,  
The 15th International Congress on Thermal  
Analysis and Calorimetry (ICTAC15) & the  
48th Japanese Conference on Calorimetry  
and Thermal Analysis (JCCTA48) 2012 年 8  
月 24 日, 近畿大学, 東大阪市

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

大阪大学 構造熱力学研究センターHP 中の  
阪大化学熱学レポートページ中にて関連す  
る研究を紹介している。

[http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/micro/rep  
ort/index.html.ja](http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/micro/report/index.html.ja)

ただし、一部に関しては論文発表の関係上非  
公開のものがある。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山下 智史 (YAMASHITA SATOSHI)

国立大学法人大阪大学・大学院理学研究科化  
学専攻・物性物理化学研究室・助教

研究者番号：40587466