

有機量子スピン液体の励起構造に関する熱力学的考察

理化学研究所 山下 智史

【背景】

2次元三角格子スピン系では、幾何学的フラストレーションが存在し、低温まで長距離秩序化せずにスピン液体状態が実現する可能性がある。κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃(: Cu₂(CN)₃ 塩), EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂(: EtMe₃Sb 塩)などの有機ダイマーMott系では、RVB状態のようないわゆるギャップレスな量子スピン液体の実現が指摘されている。我々は熱容量測定によって、両物質においてギャップレスな励起が存在することを確認してきた[1]。しかし、Cu₂(CN)₃塩では熱伝導率測定によって[2]、EtMe₃Sb塩ではNMR測定によって[3]それぞれギャップの兆候が確認されており、その詳細については不明な点も多い。量子スピン液体のもう一つの特徴は、Cu₂(CN)₃塩で6 K近傍に観測された熱異常である(図1)。最近では、熱膨張率の異常[4]や高い温度での誘電異常[5]が観測されているが、熱異常の起源などについては未解明である。EtMe₃Sbの熱容量測定においても4 K近傍に同様の熱異常が観測されている(図1)。両物質での熱異常は量子スピン液体に共通した特徴である可能性があるが、両物質の結晶構造・電子構造の違いは大きく、詳細な議論は難しい。

一方、β'型の X[Pd(dmit)₂]₂ 塩は、カチオン(X)層とPd(dmit)₂層が交互に積み重なった分離積層型の結晶構造を形成する。全てのβ'型のPd(dmit)₂塩は、Pd(dmit)₂ダイマーに基づいたMott絶縁体的な振る舞いを見せる。しかし、カチオンXの種類により各ダイマー間のtransfer integralの比(t'/t)が大きく変化し、反強磁性・量子スピン液体・電荷秩序といった多様な基底状態が実現する。最近では、カチオンXを混合したPd(dmit)₂混晶塩の合成により、さらに繊細な t'/t の値のコントロールが可能になっている。フラストレーションの強さは、 t'/t に比例するため、こうした繊細なコントロールにより、量子スピン液体の詳細がどのように変化するかにについては非常に興味深い。

【目的・実験】

Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂は70 K以下では電荷秩序状態を示すが、カチオンにEtMe₃Sbを20%以上混合させた混晶塩では量子スピン液体様の振る舞いが観測されている。本研究では、このようなEtMe₃SbとEt₂Me₂Sbの混晶塩の物性を明らかにすることを目的として、(EtMe₃Sb)_{0.2}(Et₂Me₂Sb)_{0.8}[Pd(dmit)₂]₂に対して極低温・磁場下精密熱容量を行った。測定は、緩和型熱量計によって行い、0.7 K < T < 7 K・各磁場下においてそれぞれ精密に測定した。また、種々の関連物質についても同様の

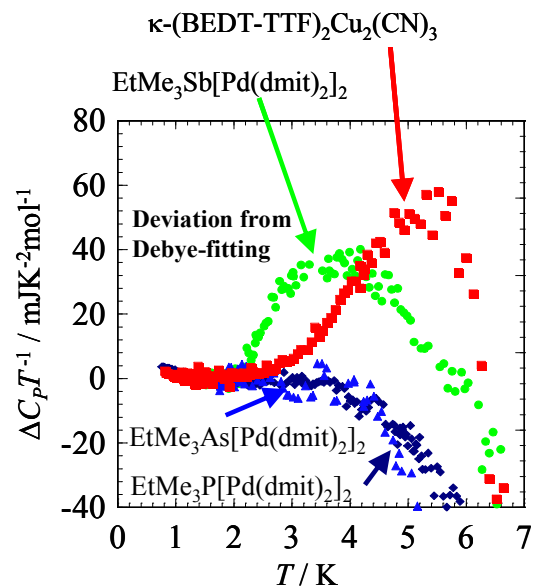


図1 量子スピン液体の熱異常

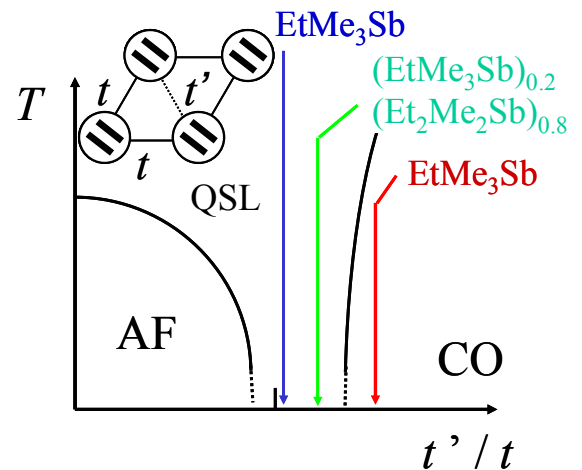


図2 Pd(dmit)₂塩の相図

熱容量測定実験を行った。なお、試料については理化学研究所の加藤礼三先生に合成していただいたものを用い、熱容量測定については大阪大学の中澤康浩先生作成のものを使用させていただいた。

【結果・考察】

図3に $(\text{EtMe}_3\text{Sb})_{0.2}(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb})_{0.8}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (以下、混晶塩)の熱容量の温度依存性を $C_p T^{-1}$ vs T^2 プロットを用いて示す。混晶塩は、 $\gamma = 10 \sim 20 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ の値を持つ T -linear 項を示し、電荷秩序を示す $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩とは異なる量子スピン液体様の振る舞いを示した。この γ の値は、 EtMe_3Sb 塩の値の 50%-100% に相当し、バルク領域の性質であると理解出来る。この事実は、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 由来の電荷秩序が確認されないこととも矛盾しない。よって、不均一な領域が存在する可能性は完全には否定できないが、カチオンの混合により、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の t'/t が精密にコントロールされ、量子スピン液体が実現することが熱容量測定からも確認された。一方、低温 1 K 近傍では hump 構造のようなものが観測された。1 K 以下では熱容量が温度低下に伴い、熱容量が減少している様子が見られることから、重水素化した EtMe_3Sb 塩で見られるような γ 値の増大とは明らかに異なった現象である。また、高温部分では EtMe_3Sb 塩で見られた熱異常が 4 K 付近および測定温度領域では観測されなかった。我々は $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ 塩において、重水素置換によるわずかな電子構造の変化により熱異常のピーク温度が変化する可能性を見出している[6]。よって、混晶塩で観測された 1 K 付近の hump 構造は、 EtMe_3Sb 塩や $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ 塩で観測された熱異常が電子構造の変化により低温側へシフトした結果であると考えられる。発表においては、他の $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の熱容量との比較や、電子構造との関係性などについて議論し、熱異常の本質的な性質について議論する予定である。

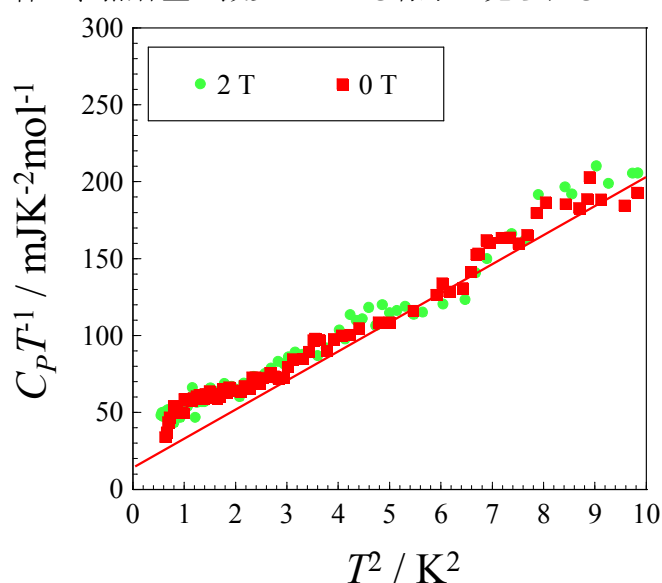


図 3 $(\text{EtMe}_3\text{Sb})_{0.2}(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb})_{0.8}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の低温熱容量

本研究は、大阪大学 中澤康浩 教授，山本貴 博士，福岡修平 様，理化学研究所 加藤礼三 先生との共同研究です。また、本研究は理化学研究所における基礎科学特別研究員制度の課題として行われています。

参考文献

- [1] S. Yamashita et al., *Nature Phys.* **4**, 459462 (2008).
- [2] M. Yamashita et al., *Nature Phys.* **5**, 44–47 (2009).
- [3] T. Ito and S. Maegawa et al., *Nature Phys.* PUBLISHED ONLINE.
- [4] R. S. Manna, et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016403 (2010).
- [5] A. J. Majed et al., *Phys. Rev. B* **82**, 125119(2010).
- [6] S. Yamashita et al., *Physica B* **405**, S240-243(2010).