

3P046

## 四面体陰イオンを用いた新規 ET 系量子スピン液体の開発

(名城大農<sup>1</sup>, 名大院工<sup>2</sup>, 京大院理<sup>3</sup>, 名大院理<sup>4</sup>)

○吉田幸大<sup>1</sup>, 伊東裕<sup>2</sup>, 前里光彦<sup>3</sup>, 清水康弘<sup>4</sup>, 平松孝章<sup>1</sup>, 齋藤軍治<sup>1</sup>

### New ET-Based Quantum Spin Liquid Utilizing Tetrahedral Anion

(Faculty of Agriculture, Meijo University<sup>1</sup>, Graduate School of Engineering, Nagoya University<sup>2</sup>, Graduate School of Science, Kyoto University<sup>3</sup>, Graduate School of Science, Nagoya University<sup>4</sup>)

○Yukihiro Yoshida<sup>1</sup>, Hiroshi Ito<sup>2</sup>, Mitsuhiro Maesato<sup>3</sup>, Yasuhiro Shimizu<sup>4</sup>, Takaaki Hiramatsu<sup>1</sup>, Gunzi Saito<sup>1</sup>

【序】 $S = 1/2$  二次元三角格子は、最も簡単なスピンプラストレート系として有機・無機を問わず活発な物質開発が行われている[1]。なかでも、極低温までスピン液体状態を保持することが初めて確認された  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (図 1a) [2]を含む物質群  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X (X: -1 価陰イオン) は、井桁状に配列した  $S = 1/2$  ET ダイマーから成る ET 層 (図 1b) が陰イオン絶縁層に挟まれた二次元構造をもち、陰イオン種により三角格子異方性  $t'/t$  (図 1c) を調整できることから、幾何異方性 (スピンプラストレーション) や量子性 (スピン揺らぎ) とスピン液体挙動の相関を検討するための物質群として適している。 $t'/t < 1$  (すなわち二次元正方格子に近づく; 図 1c 左) の Mott 絶縁体の基底状態が反強磁性秩序状態であることは X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩で確認されている[3]が、 $t'/t > 1$  (すなわち一次元鎖に近づく; 図 1c 右) 系の物質開発は進んでおらず、スピン液体相ならびにその周辺電子相の総合的な理解には至っていない。本研究では、定電流電解酸化法により、 $t'/t > 1$  の新規  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>B(CN)<sub>4</sub> 塩を得ることに成功したので、物性研究の現状について報告する。

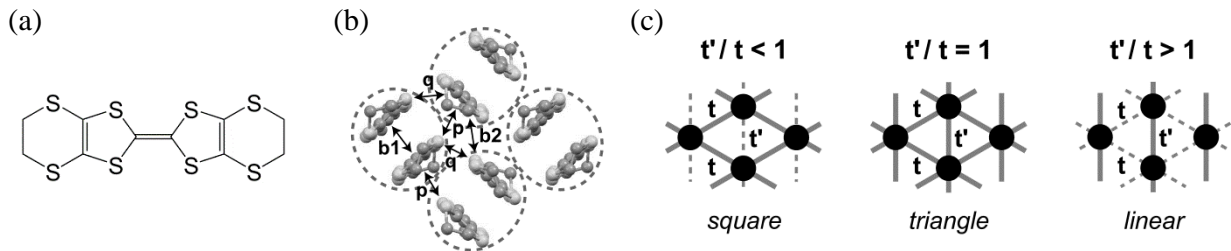


図 1 (a) ET 分子、(b) 分子長軸方向から見た  $\kappa$  型 ET 配列 (点線楕円は(ET)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を表す)、(c) (ET)<sub>2</sub><sup>•+</sup> (黒丸) 間相互作用の模式図

【結果と考察】 X = B(CN)<sub>4</sub> 塩は、 $\beta'$  型 ET 配列を有する(ET)<sub>2</sub>B(CN)<sub>4</sub> 塩の minor product として得られた (斜方晶  $Pnma$ ,  $a = 11.2469(9)$  Å,  $b = 35.994(3)$  Å,  $c = 8.6140(7)$  Å,  $V = 3487.1(5)$  Å<sup>3</sup>,

$Z = 4$ ,  $T = 298$  K,  $R_1$  (for  $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.0422,  $wR_2$  (for all data) = 0.1353, GOF = 1.107)。10 K 級常圧超伝導体  $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  や  $\text{Ag}(\text{CF}_3)_4 \cdot \text{TCE}$  (TCE: 1,1,2-trichloroethane) などと同じ空間群をもち、100 K まで構造相転移は確認されなかった。拡張 Hückel 法による重なり積分計算から  $t'/t$  ( $= t_{b2} / (|t_p| + |t_q|)$ ) は室温で 1.42 と算出され、強結合近似を用いたバンド計算ではバンド幅  $W$  とオンサイトクーロンエネルギー  $U$  の比  $U/W$  は室温で 1.11 と算出された。多くの既知  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  塩を構成するポリマー陰イオンとは異なり  $\text{B}(\text{CN})_4$  陰イオンは孤立分子であるために、 $t'/t$  は温度に対して顕著に変化し、100 K では 1.61 にまで増加する (図 2)。

$X = \text{B}(\text{CN})_4$  塩は半導体的挙動 (室温伝導度  $0.5$  S  $\text{cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $0.14$  eV) を示し、1.8 GPa の静水圧下でも金属化しない。5~300 K での静磁化率は、 $S = 1/2$  一次元反強磁性 Heisenberg 鎖モデル ( $t'/t = \infty$ ) と  $S = 1/2$  正三角反強磁性 Heisenberg 格子モデル ( $t'/t = 1$ ) の間にプロットされ、バンド計算結果 ( $t'/t = 1.42 \sim 1.61$ ) と合致する。この塩はダイマー型 Mott 絶縁体に分類でき、 $|J|/k_B$  は約 160 K と見積もられた。

図 3 に  $X = \text{B}(\text{CN})_4$  塩の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性を示す[4]。長距離反強磁性秩序などの内部磁場の発生を示唆するスペクトル分裂は  $0.36$  K ( $|J|/k_B$  の 440 分の 1) まで観測されず、この塩においては  $0.36$  K までスピン液体状態が保持されていることを確認した。

$t'/t$  が 1 から大きく外れた  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  塩においてスピン液体状態が確認されたことは、 $t'/t > 1$  領域においては量子揺らぎが長距離磁気秩序の形成を阻害していることを示唆しており、 $t'/t < 1$  領域とは全く異なる基底状態を有することが明らかになった。当日は、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  塩における陰イオン構造と ET 配列構造ならびに  $t'/t$  の相関についても議論する。

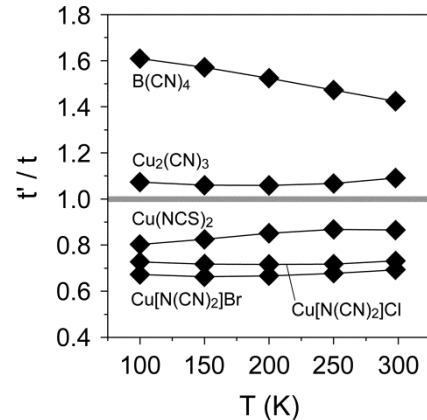


図 2  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  の  $t'/t$  の温度依存性

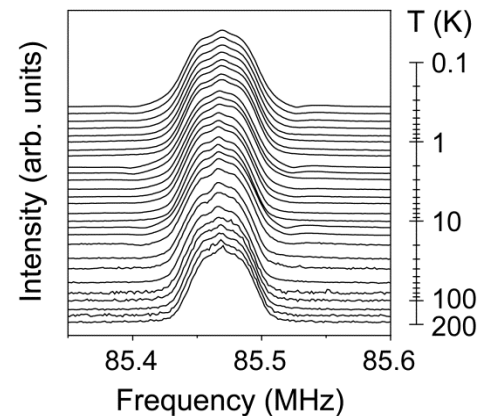


図 3  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{B}(\text{CN})_4$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性

【引用文献】 [1] 例えば、L. Balents, *Nature* **2010**, *464*, 199. [2] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 107001. [3] U. Welp *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 840. [4] 清水康弘他, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 28aDJ-1.