

有機ハイパーカゴメ格子における量子スピン液体状態

¹名大院理, ²奈良女子大理

○水野麻人¹, 珠玖良昭¹, 松下未知雄¹, 土射津昌久², 原佑樹¹,
松下琢¹, 和田信雄¹, 清水康弘¹, 阿波賀邦夫¹

Quantum spin liquid state in an organic hyper-kagome lattice

○Asato Mizuno¹, Yoshiaki Shuku¹, Michio M. Matsushita², Masahisa Tsuchiizu¹,
Yuuki Hara¹, Taku Matsushita¹, Nobuo Wada¹, Yasuhiro Shimizu¹, Kunio Awaga¹
¹ School of Science, Nagoya University, Japan

² Department of Physics, Nara Women's University, Japan

【Abstract】 We will report the first 3D spin liquid candidate of isotropic organic spins. We prepared the radical anion salt of a triangular molecule, (–)-naphthalene diimide (NDI)- Δ [1], and revealed a K_4 structure [2] formed by the 3-way branched intermolecular π - π overlaps between the NDI moieties [3]. This spin lattice was identical to the hyper-kagome lattice with isotropic $S = 1/2$ spins [4], which is an ideal system of a 3D spin frustration. The magnetic susceptibility showed no long-range magnetic ordering down to 0.07 K in spite of 3D magnetic interactions with a Weiss constant of $\theta = -15$ K. The ¹⁴N NMR and heat-capacity measurements also indicated no long-range magnetic ordering down to 0.38 K and 68 mK, respectively. These measurements suggested the formation of a spin liquid state in the hyper-kagome lattice. Furthermore, the low-temperature heat capacities indicated the presence of the heat capacity for the spin liquid state, which can be fitted to the power law of $T^{0.62}$.

【序】 スピントラストレーション系では、スピン間の向きを安定化することができず、低温まで長距離秩序をもたない量子スピン液体状態が実現すると考えられている。三角格子やカゴメ格子などの2次元スピン系を中心に様々な角度(磁化率、NMR、比熱、熱伝導率など)からスピン液体状態の解明が進められているが、格子の歪みや面間の相互作用などのため、理想的なモデル物質といえるものは少ない。量子スピン液体状態を詳細に理解するため、等方的な結晶構造とスピン間相互作用をもつ3次元ハイゼンベルグスピン系の開拓が望まれる。これまで、我々は、三角形型の π アクセプター分子(–)-NDI (naphthalene diimide)- Δ [1]を電解還元して得られる3次元ラジカルアニオン結晶とその物性について報告してきた[2]。この結晶中の(–)-NDI- Δ は3方向に等価

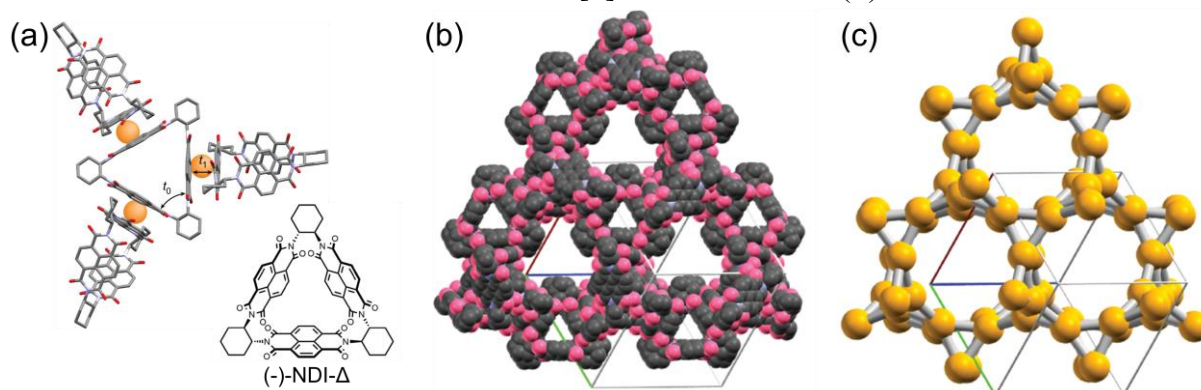


Fig. 1. (a) Nearest-neighbor intermolecular arrangements of the (–)-NDI- Δ radical anion salts. (b) The K_4 structure of (–)-NDI- Δ . (c) The hyper-kagome lattice formed by the unpaired electrons on the Mott dimers.

な π - π 相互作用をもち (Fig. 1(a))、 K_4 構造 [3] を形成する (Fig. 1(b))。特に、tetrabutylammonium (TBA) 塩では、 TBA^+ イオンが $(TBA)_{1.5}[(-)NDI-\Delta]$ という組成で分子間に存在しているため、分子間ダイマーに局在した不対電子 (Fig. 1(a) の橙丸) がハイパーカゴメ格子をつくる (Fig. 1(c)) [4]。この系は、ゆがみのない三角分子からなる理想的な 3 次元有機フラストレーション系である。本研究では、この 3 次元系の極低温までの磁気・熱物性を測定し、量子スピン液体状態について詳細に検討した。

【方法 (実験・理論)】 $(-)$ -NDI- Δ を電解還元 (溶媒 diglyme、電解質 $TBA \cdot ClO_4$) し、TBA 塩を得た。TBA 塩に対して希釈冷凍機を用いた磁化率・比熱測定と 3He 温度までの固体 ^{14}N NMR 測定を行い、スピンプラストレーションが物性に与える影響を検討した。

【結果・考察】 Fig. 2(a) に TBA 塩における磁化率の温度依存性 (0.07–300 K) を示す。高温の磁化率は Curie-Weiss 則に従い、ワイス温度 $\theta = -15$ K の反強磁性的相互作用を示したが、0.07 K まで長距離秩序を示す異常は見られなかった。低温における磁化率の上昇を格子欠陥由来の磁化率 χ_{def} として測定データ χ_p から差し引くと ($\chi_{int} = \chi_p - \chi_{def}$)、相互作用より低温 (0.5 K 程度) まで有限の磁化率が存在しており、スピギャップがない (小さい) ことが示唆される。更に、TBA 塩の ^{14}N NMR 信号 (Fig. 2(b)) は 0.38 K までほとんど変化せず、長距離秩序がないことが確認できた。これらの結果は、この系が量子スピン液体状態であることを強く示唆している。続いて、TBA 塩の比熱を 50–0.068 K の範囲で測定し、スピン液体状態に由来する比熱について検討した。比熱は 50 K から徐々に減少した後、0.1 K 以下でわずかに上昇し、測定温度範囲で磁気相転移を示す異常は見られなかった。更に、低温部 (0.068–4.5 K) における比熱を $c_p = aT^{-2} + bT^\xi + \beta T^3$ の 3 成分に分けて解析を行った (Fig. 2(c))。この式の各項は、それぞれ、シヨットキー的な比熱、スピン液体状態の比熱、格子比熱であり、 $\xi = 0.62$ としたとき、実験値と最もよい一致を示した。当日は、これら解析結果の詳細に加えて、新しく結晶化に成功した 3 次元結晶の構造についても報告する予定である。

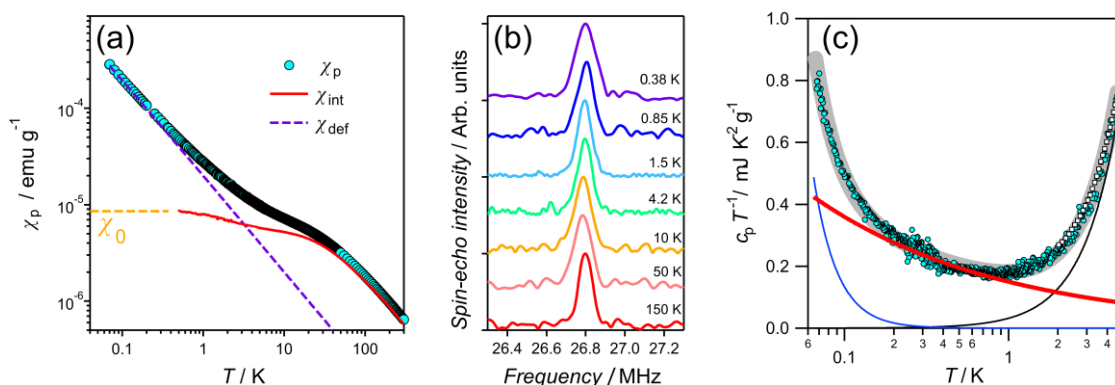


Fig. 2. Temperature dependence of paramagnetic susceptibility for $TBA_{1.5}[(-)NDI-\Delta]$ (a), ^{14}N NMR signals (b), and $c_p T^{-1}$ (c). In Fig. 2(c), the open squares and the blue circles indicate the data, taken on a Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) and a homemade calorimeter, respectively. The blue, bold red, and black curves indicate the contributions of the first, second, and third terms in the equation $c_p = aT^{-2} + bT^\xi + \beta T^3$, respectively. The bold gray curve is the theoretical best fit with $\xi = 0.62$.

【参考文献】

- [1] S. T. Schneebeli, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13100 (2013).
- [2] T. Sunada, *Not. Am. Math. Soc.* **55**, 208 (2008).
- [3] A. Mizuno, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7612 (2015).
- [4] A. Mizuno, et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 057201 (2017).