

解 説

ダイマー型分子性導体における量子スピン液体
のギャップレスな励起構造

山下 智史

大阪大学 大学院理学研究科 化学専攻

(受取日：2013年5月10日，受理日：2013年6月25日)

**Thermodynamic Behavior of Quantum Spin Liquid State with Gapless
Excitation Structure in Molecule Based Dimer Mott Insulators**

Satoshi Yamashita

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

(Received May 10, 2013; Accepted Jun. 25, 2013)

This article introduces the thermodynamic properties of a quantum spin liquid state. In strongly frustrated antiferromagnetic spin systems, there is possibility of a quantum fluctuated ground state called “quantum spin liquid state”. The absence of candidate materials prevents an intrinsic experimental study of spin liquid problem for more than 30 years. However, in this decade, the quantum spin liquid behavior had been observed in two molecule based charge transfer salts, which form dimerized structure in crystal and show Mott insulating behavior at low temperature. Recently, thermodynamic studies succeeded to discover gapless excitation structure in the quantum spin liquid state in two molecule based charge transfer salts. Since accurate heat capacity measurements can estimate absolute values of heat capacity, the quantitative discussion on coefficient γ in heat capacity had also unveiled Fermi liquid character of quantum spin liquid state despite that this state is insulating in terms of conductivity. These thermodynamic observations would promote quantum spin liquid study to new stage.

Keywords: Quantum spin liquid, frustration, molecular based conductor, low temperature, heat capacity



山下 智史
Satoshi Yamashita
E-mail: sayamash@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

筆者は、これまで低温熱容量測定を用いて、量子スピン液体という特殊な基底状態を実現する分子性導体の熱力学的な性質の解明に挑んできた。量子スピン液体問題の実験的な検証には様々な困難が伴い、未だ完全な解明には至っていない。しかし、最近の精力的な実験研究や理論研究などにより、徐々にその性質が明らかとなってきた。本解説記事では、有機分子が電子物性を担う2次元分子性導体の一種である κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ と EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ における量子スピン液体を検証する上で、熱容量測定が果たした役割について、この研究の背景や最近の実験研究を交えて解説させていただき、凝縮系科学における熱的な実験手法の重要性をお伝えできればと思う。

2. 幾何学的フラストレーションと RVB 理論

本解説で取り扱う量子スピン液体状態とは、スピン液体とよばれる磁気基底状態の形態のうち量子力学的な揺らぎが顕著に現れた状態を指す。スピン液体状態とは、スピン間に相互作用が存在するにも関わらず、相互作用に比べて十分に低い温度においても一切の長距離磁気秩序を示さない揺らぎの強い状態のことである。この状態は、フラストレーションと呼ばれる効果が強い系で実現する可能性がある。たとえば、Fig.1(a)に示した、三角系の頂点 A,B,C にスピンの配置された反強磁性スピン系のスピン配置を考える。A サイトと B サイトのスピン同士を反平行に配置すると C サイトのスピン向きを AB 両サイトに対して安定にすることは不可能である。この問題は、幾何学的特徴から安定スピン配置が決定できないということから、幾何学的フラストレーション問題と呼ばれる。

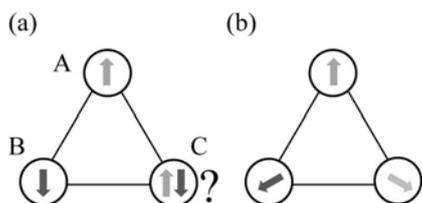


Fig.1 (a) A schematic illustration of a frustrated problem on triangular structure. (b) A Heisenberg type ordered state in frustrated systems.

孤立三角スピン系の場合、基底状態に縮退したエネルギー準位を形成し、大抵の場合は三角形全体で $S=1/2$ のスピン状態が実現する。一方、三角格子系の場合では、このような Ising 型のスピン配置は系として $2^{N/4}$ という膨大な縮退度になるため、基底状態は全く別種のスピン配置になるはずである。

スピンの安定配置を考える際には、系のエネルギー的な安定性を考慮する必要がある。スピンの等方的に相互作用する Heisenberg モデルにおいて、スピン間の相互作用はスピン同士の内積と相互作用 J に比例し、スピン量子数を S_i 、隣接スピンの角度差を θ とすると、エネルギーは以下のハミルトニアンで表現される。

$$H = -J_{ij} \sum_{ij} S_i S_j \cos\theta \quad (J_{ij}=J \text{ if } i,j \text{ are neighbors, } J_{ij}=0 \text{ else}) \quad (1)$$

よって、素直に考えれば、Fig.1(b)に示した各スピンの 120° 傾いた角度配列反強磁性と呼ばれる状態が最も安定となる。この状態のエネルギーは、 $S=1/2$ のスピン系ではスピン波の影響等も考慮すると、 $\Delta E_N \approx -0.463NJ$ (N : 系のスピン数) と計算される。^{1,2)} このエネルギーは、単純な up と down のみを考慮する Ising 型スピン配置のエネルギー $-\Delta E_N =$

$-0.25NJ$ と比べると安定である。しかし、A, B, C サイトのスピンはどれも等価であるため、スピン量子数が小さく、高い安定化エネルギーが得られない場合、それぞれのサイトにスピン軸を 120° ずつ傾いた状態を実現させるような場がある。このため、理論計算上、角度配列反強磁性状態は $S=1$ 以上の正三角格子スピン系の厳密解として得られるが、 $S=1/2$ のスピン系においては別種の基底状態の可能性が考えられる。

新しい基底状態の可能性として、1973年に P. W. Anderson による Resonating Valence Bond (RVB) 理論によって提唱された RVB 状態がある。²⁾ RVB 理論では、1次元反強磁性鎖がスピンシングレット対の重ね合わせにより良く記述され、基本的には他の隣接スピンと相互作用をあまり考えなくて良い非磁性状態に近い状態であることに注目した。この考え方を応用し、2次元三角格子上にこのような反強磁性鎖の形成を考えれば、フラストレーションの問題が解消される。この場合、1次元鎖のような状態を2次元格子上で考えた場合のエネルギーが問題となる。RVB 理論では、Fig.2(a)に示すような、railroad trestle lattice とよばれる三角系を連結したような鎖状の三角格子系のエネルギーを考える。系のエネルギーはスピンの相関長に相当する鎖の長さが長いほど低くなり、鎖が十分に長い場合スピン数 N を用いて $\Delta E \approx -0.490NJ$ と計算される。この値は Heisenberg 型の角度配列反強磁性状態よりも低く、長距離秩序よりも低いエネルギー状態が実現する可能性が考えられる。Railroad trestle lattice は、三角形が連結され、鎖状になっていけば直線である必要性はないため、Fig.2(b)に示すように、多数の1次元スピン鎖の並べ方が考えられる。このような多数の1次元鎖の形成パターンが重ね合わさった状態が RVB 状態である。

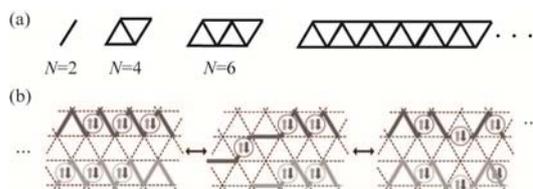


Fig.2 (a) A schematic image of railroad trestle lattice in Resonating Valence Bond (RVB) theory. (b) A schematic image of RVB state. 1D spin singlet chains (railroad trestle lattice) are constructed on 2D triangular lattice.

3. 量子スピン液体のギャップレスな励起

RVB 理論は、相関をもちながら長距離秩序化しない状態が、2次元スピン系における基底状態として実現する可能性を示した。電子スピンの状態を物質の3体に当てはめるとすれば、スピン同士に相互作用が働かない常磁性状態はスピン気体に該当し、相関長が長く秩序構造を有する長距離磁気秩序状態がスピン固体に該当すると考えることが出来る。この考え方において、反強磁性相互作用等により一定のスピン相関はあるが、一切の秩序構造が存在しない状態をスピン液体と呼ぶことが出来る。スピン液体は磁気物性において新しい概念であり、RVB 理論はスピン液体の実現可能性を指摘した理論ともいえる。RVB 理論については、1987年に RVB 超伝導理論という高温超伝導との関連が示され、大きく注目された。³⁾ 一方、2次元スピン系において、1次元スピン系と同様の揺らぎの強い状態が実現するかについては明らかではない。また、角度配列反強磁性のエネルギー的有利を主張する理論研究も存在する。^{4,5)} このため、実験的な検証が多く試みられたが、多くのフラスト

レーション系では、層間相互作用が無視できず 3 次元秩序化が生じるため、2 次元三角格子スピンの基底状態の検証はできない。比較的良い 2 次元三角格子を形成するとされる層状化合物である LiNiO_2 や Cs_2CuCl_4 などの物質では、長距離磁気秩序は生じないが、酸素欠陥によるスピングラス化や軌道秩序化などが生じ、いずれも基底状態の本質的な検証は出来なかった。^{6,7)} こうしたモデル物質の不在により、RVB 理論の提唱から 30 年以上の間、スピン液体の実験的な検証に成功した報告例は存在しなかった。

近年になると、 $S=1$ の 2 次元三角格子スピンを形成する NiGa_2S_4 やカゴメ格子と呼ばれる別のフラストレーション系を形成する vesignieite ($\text{BaCu}_3\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$) 等の天然鉱物系の一部など、低温まで典型的な長距離秩序を示さない物質が発見されてきた。^{8,9)} ここで、スピン液体の定義を考える。スピン液体の定義自体は、前述したように、反強磁性相互作用の存在下において長距離秩序が存在しない状態である。よって、上述した NiGa_2S_4 の基底状態はスピン液体状態である。しかし、この系は $S=1$ のスピン系であるため、RVB 状態は実現せず、基底状態はスピン渦を生じる新しいタイプのスピン液体である可能性が指摘されている。¹⁰⁾ このような背景において、RVB 理論で提唱されたような量子力学的揺らぎの強いスピン液体状態は、“量子スピン液体”として扱われた。こうした取り扱いは、RVB 超伝導とスピン液体の関係性という超伝導研究における重要性にも起因するが、金属状態などで実現するフェルミ液体的な状態が、局在スピンの系において実現するかどうかを検証するという本質的な磁気物性の観点からの興味も大きい。よって、いくつかのスピン液体物質が発見された状態においても、量子スピン液体の検証は、フラストレーション問題における一定のゴールである。本解説では、この問題を主として扱うため、タイトルに量子スピン液体という呼称を用いた。

“量子スピン液体”を検証することを考える場合、研究対象物質は $S=1/2$ のスピン系である必要がある。また、長距離秩序が完全に抑制されるためには、理想に近い 2 次元正三角格子系であり、かつ、軌道秩序を引き起こす d, f 軌道などの高次の軌道が磁性に影響しないという特性をもっている必要がある。このような特性を考えた場合、グラファイト上に吸着させた ^3He の核スピン系は、理想に近い量子スピン液体の候補であるといえる。実際、この系においては、主として 1 mK 以下に量子スピン液体様の振る舞いが報告されている。^{11,12)} しかし、あまりに低温であることや、核スピンであるため量子ゆらぎの効果が検証しにくいという問題がある。この事実を踏まえると、実験的な検証という観点では、強い反強磁性相互作用も必須の条件となる。本解説で取り扱う 2 種類の量子スピン液体物質 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ と $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、スピン間に強い反強磁性相互作用が存在し、かつ、有機分子由来の π 電子が磁性を担うため、軌道秩序等は生じない。また、BEDT-TTF 分子や $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子のサイズは大きく、格子欠陥等も生じにくいという理想的な特徴を有している。最近合成された $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ においても量子スピン液体が実現している可能性があるが、まだ情報が不足している面も多々あるため、本解説では $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ と $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における量子スピン液体について述べていく。

4. $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の量子スピン液体

$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ は、分子性導体と呼ばれる、有機分子が電子物性を担う物質群の一種である。この物質は、スピン間に強い反強磁性相互作用 ($J/k_B \approx 250$ K) が働く物

質であるが、50 mK 以下 (0.01-0.02% J) まで長距離秩序化およびスピングラス化を起こしていないことが NMR 測定によって確認されている。¹³⁾ Fig.3 に本物質の結晶構造を示した。 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ で表される物質は、有機分子である BEDT-TTF (bis(ethylene-dithia)tetra-thia-fulvalene) 分子とアニオン X で構成されている。アニオン種や合成条件により種々の結晶構造が得られ、 κ 型と呼ばれる結晶構造では、Fig.3 のように BEDT-TTF 分子層とアニオン分子層がそれぞれ分離して積層した分離積層型の結晶構造をとる。

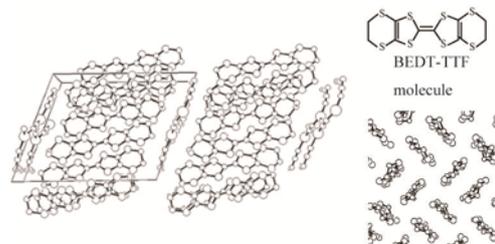


Fig.3 The crystal structure of $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$. The structure of BEDT-TTF molecule is also displayed.¹⁴⁾

多くの場合、X は閉殻構造を有する -1 価のアニオンであり、電子物性は +0.5 価の価数をもつ BEDT-TTF 分子によって担われる。BEDT-TTF 層内では、BEDT-TTF 分子が二量体 (ダイマー) を形成するため、1 ダイマーサイト当たりホールが 1 つ存在する Effective-Half Filled とよばれる電子状態が実現する。一般的に、BEDT-TTF 層内の電気伝導性は層間に比べて 1000 倍程度以上良いことが多く、2 次元的な金属状態や超伝導状態が実現する。しかし、一部の κ 型の BEDT-TTF 塩では、低温で Mott 絶縁体という電気伝導性が損なわれた状態が実現する。金属状態を維持するためには、1 サイトにホール (電子) が 2 つ存在する状態を許容する必要がある。このような状態が生じて金属状態を維持するためには、同一のダイマーにホールが 2 個同時に存在する場合のクーロン反発 (オンサイトクーロン反発) U と比較してバンド幅 W が大きい必要がある。 U が大きい物質は、金属状態を維持できず、低温においてそれぞれのサイトに $S=1/2$ のスピンを有するホールが局在した Mott 絶縁体状態となる。しかし、Mott 絶縁体におけるギャップはそれほど大きくないことが多く、室温程度ではある程度の電気伝導性がみられる。金属状態に近い絶縁体である Mott 絶縁体では、電子スピンの交換相互作用が大きくなりやすい。実際に、一部の κ 型の BEDT-TTF 塩は $S=1/2$ の反強磁性スピン系として振る舞う。このような性質は、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ や $\beta'\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_2\text{Cl}_2$ などの物質が、低温で反強磁性秩序を示すことから確認できる。

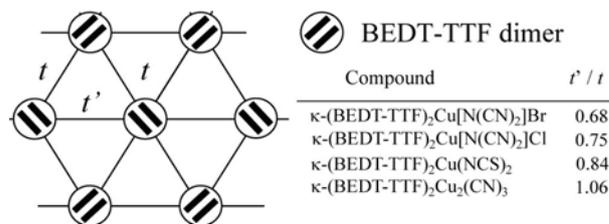


Fig.4 The definition of inter-dimer transfer integrals in $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ system. The frustration parameter (t'/t) of represented compounds are also summarized.¹⁴⁾

量子スピン液体の研究において、 κ 型の BEDT-TTF 塩の重要な点は、それぞれのダイマーは隣接する 6 つのダイマーと比較的等方的な軌道の重なり (移動積分: t, t') を持つ

ことにある。反強磁性相互作用の強さは、移動積分の大きさに比例する。このため、**Fig.4**のように移動積分を定義した場合、フラストレーションの強さは、 t'/t を用いて表わすことができる。各物質とも t'/t の値は比較的大きいが、特に、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の t'/t は 1.06 と 1 に近く、ほぼ正三角格子とみなせる。つまり、この物質は強い反強磁性相互作用がはたらく $S=1/2$ の 2 次元三角格子スピン系として振る舞う。

本項のはじめに述べた NMR 測定による、長距離秩序が存在しないことの証明は、本物質が量子スピン液体を検証するための理想に近いモデル物質であること示している。しかし、この物質は得られる結晶のサイズが 100 μg 級と非常に小さく、中性子散乱など基底状態の詳細が得られる実験がほぼ不可能である。また、内部磁場の形成を敏感に検出し、磁気物性を探る NMR 測定は、一切の秩序構造を有さないスピン液体の詳細については多くの情報を与えない。一方、量子スピン液体には、他の 2 次元スピン系では検出されない、量子力学的なゆらぎによるギャップレスな励起が存在する可能性がある。¹⁵⁾ よって、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ における励起構造がギャップレスであるか否かを検証することが、本物質における量子スピン液体の検証では重要になってくる。こうした観点において、内部エネルギーの精密な変化量を観測する極低温における精密熱容量測定は、本系の量子スピン液体を検証する上で、最適な研究手段の 1 つであるといえる。

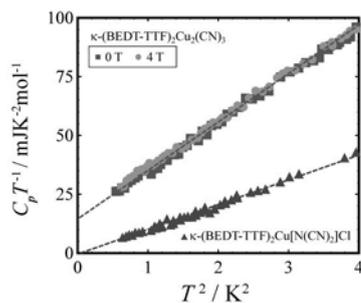


Fig.5 $C_p T^{-1}$ vs T^2 plot of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ and κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. The finite value of T -linear coefficient of γ was observed in the heat capacity data of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃.¹⁶⁾

さて、本題の κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の低温熱容量の温度依存性を **Fig.5** に $C_p T^{-1}$ -vs T^2 プロットによって示した。一般的に、低温の格子熱容量はデバイ模型における低温極限である βT^3 に従う。このため、転移熱容量や Schottky 熱異常が存在しない場合、低温熱容量は、格子熱容量項と核磁気熱容量の高温のすそ部分と温度に比例する熱容量項 (T -linear 項)を用いて、以下の式で良く表現される。

$$C_p T^{-1} = AT^{-3} + \gamma + \beta T \quad (2)$$

本物質では長距離磁気秩序が存在しないため、電子スピンによる内部磁場は小さく、0.5 K 以上における核磁気熱容量項 AT^{-3} の影響は少ない。よって、本プロットにおいて直線的な振る舞いが観測されたことは、本物質の熱容量が、主として格子熱容量係数 β を持つ格子熱容量と係数 γ を持つ温度に比例する熱容量項 (T -linear 項) で構成されていることを示している。一般的には係数 γ は電子熱容量係数であるが、本物質は Mott 絶縁体であるから伝導電子による電子状態密度を有さない。不純物や格子欠陥等による部分金属化などによる有限の γ が存在する可能性も考えられるが、フィッティングによって γ の値は $\gamma = 10-15 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ と求められ、¹⁶⁾ 金属挙動を示す κ -(BEDT-TTF)₂X における電子熱

容量係数として観測される $\gamma = 20-30 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ と同程度のオーダーである。¹⁷⁾ 一方、27 K で反強磁性秩序を示す Mott 絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl における γ 値は 0 に近く、その他の分子性の Mott 絶縁体においても同様である。¹⁶⁾ この有限の係数 γ を詳細に検証するため、希釈冷凍機温度領域における熱容量測定を行った。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の各磁場下における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 **Fig.6** に示した。主として 200 mK 以下の低温では銅や水素の核磁気熱容量の影響が見られるが、その他に相転移を示すような熱異常は見られない。2 T および 5 T の磁場を印加した場合でも、単純に核磁気比熱の上昇のみが観測される。希釈冷凍機温度領域の熱容量測定により γ 値は $12.6 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ と決定され、大きな試料依存性等も観測されなかった。分子性のダイマー Mott 絶縁体では、有効スピンモーメントの低さや磁化容易軸の曖昧さから磁場効果が弱いことも考えらえる。しかし、このような場合でも 300 mK 前後の極低温で核磁気熱容量の磁場依存性がほとんどみられないということは、励起構造にギャップは存在せず、ギャップレスな励起が本質的に存在することと理解できる。つまり、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の熱容量測定の結果は、ギャップレスな励起を有する量子スピン液体が実現していることを示したといえる。

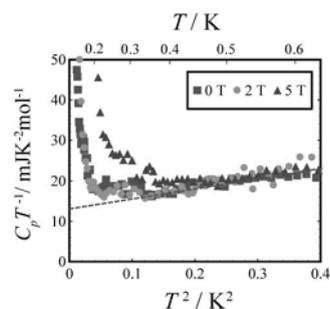


Fig.6 The temperature dependences of heat capacity of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ under magnetic fields at dilution temperature region.⁸⁾

5. 量子スピン液体のフェルミ液体的性質

κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の低温熱容量は、ギャップレスな量子スピン液体が基底状態として実現するという貴重な実験事実を提供した。しかし、熱伝導率測定ではギャップが開いた励起構造の可能性が指摘されている。¹⁸⁾ また、熱膨張率測定において 6 K 前後に格子異常が観測されており、¹⁹⁾ ギャップレスな励起が本質かどうかについては、議論の余地があった。また、全く別種の観点として、ギャップレスな励起をもつ量子スピン液体が、量子スピン液体相として存在するかどうかについても興味もたれた。この問題は、近年の研究でも取り上げられており、量子スピン液体における重要な問題である。²⁰⁾ このような背景において、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ と同時期に類似の結晶構造を持つ EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ において量子スピン液体的な振る舞いが発見されたことは幸運である。

$X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ であらわされる一連の物質群は、アクセプターである Pd(dmit)₂ 分子とカチオン X によって構成され、BEDT-TTF 系とは異なりホールではなく電子が物性を担う。また、結晶学的には等価な Pd(dmit)₂ 層が 2 種類存在し、 β'' 型の $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩では Pd(dmit)₂ 分子は強く二量化する。バンド幅 W は、BEDT-TTF 塩よりも狭く、 β'' 型の $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩は全て常圧で Mott 絶縁挙動を示す。しかし、

圧力下では超伝導や金属状態が得られ、結晶構造や電荷のキャリアの違いは存在するが、 κ -(BEDT-TTF)₂X 系に良く似た物性を示す。Fig.7 に、X[Pd(dmit)₂]₂ における Pd(dmit)₂ 層の結晶構造の模式図と代表的な物質のダイマー間の相互作用

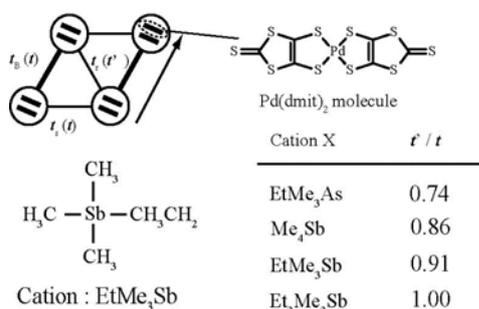


Fig.7 A schematic illustration of the crystal structure of Pd(dmit)₂ layer in X[Pd(dmit)₂]₂ system. The definition of each inter-dimer transfer integrals and these values are also displayed.²¹⁾

用の大きさを移動積分の値で評価し、その値を示した。ダイマー間の移動積分には t_B , t_S , t_T の3種類が存在するが、 t_B と t_S の差は両者と t_T の差に比べて小さく、フラストレーションの強さは $t_T \approx t' / t \approx t_B \approx t_S$ によって評価できる。本物質系のカチオンは、中心金属 M にエチル基 (CH₃CH₂:Et) もしくはメチル基 (CH₃:Me) が計 4 つ配位した構造であり、組成は Et_xMe_{4-x}M (x:0-2, M:P,As,Sb) となる。カチオン全体のサイズは、Et 基の数もしくは中心金属のサイズの増大により大きくなる。BEDT-TTF 塩では、主としてアニオンの選択はバンド幅に作用するが、バンド幅がより狭い Pd(dmit)₂ 系では主としてフラストレーションの強さに作用し、大きなカチオンを持った物質ほど t'/t の値が大きくなる。²¹⁾ Pd(dmit)₂ 塩の中で最も正三角格子に近い電子構造をもつ物質は Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ であるが、この物質は 70 K において電荷秩序状態という非磁性状態を実現するため、量子スピン液体は実現しない。

EtMe₃Sb [Pd(dmit)₂]₂ における量子スピン液体の可能性は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ よりも 1 年程早い 2002 年に指摘されていた。²²⁾ しかし、カチオン EtMe₃Sb⁺ には、Et₂Me₂Sb⁺ および Et₃MeSb⁺ という類似したカチオンと同時に合成されるため、当初は Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ の異性体と認識されていた。その後カラム等による十分なカチオン分離に成功し、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の純粋な結晶が得られた。不幸にも結晶サイズが最大でも 100 μ g 以下であり、BEDT-TTF 系よりもさらに小さな結晶しか得られないが、カチオン分離により副生成物がない状態で結晶が析出する特徴を持っている。EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ および関連物質の熱容量の温度依存性を Fig.8 に示した。

反強磁性秩序を示す EtMe₃As[Pd(dmit)₂]₂ と電荷秩序を示す Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ の熱容量における γ の値やはりほぼ 0 である。一方、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ には、有限の γ が存在する。この傾向は希釈冷凍機温度領域まで確認が可能であるが、若干の磁場依存性などを含めて低温には別種の問題が存在するため詳細は後述する。磁場効果など考慮すると本物質の γ 値は 19.2 mJK⁻²mol⁻¹ と決定される。²³⁾ よって、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ においてもやはりギャップレスな励起をもつ量子スピン液体が実現していることが確認された。

ここで、 κ -(BEDT-TTF)₂ Cu₂(CN)₃ と EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の γ 値を比較する。両物質の γ 値はそれぞれ 12.6 mJ K⁻²mol⁻¹ と 19.2 mJK⁻²mol⁻¹ と似通った値である。よって、分子性ダイマー Mott 絶縁体における量子スピン液体には 普遍的な

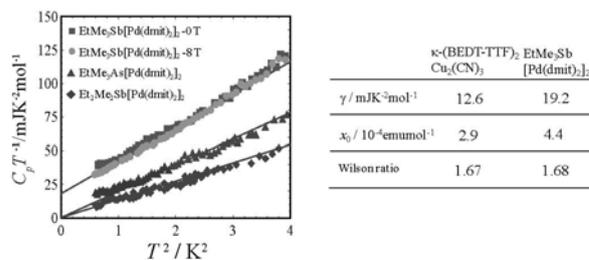


Fig.8 The heat capacity data of X[Pd(dmit)₂]₂ salts and κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃. The T-linear behavior with finite values of γ can be seen in only quantum spin liquid compounds. The values of γ , χ_0 and Wilson ratio of these compounds are also displayed.

性質として、ギャップレスな励起が存在すると理解できる。一方、両物質の γ 値の比に注目すると、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の γ 値は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の 1.5 倍程度である。反強磁性 1 次元鎖の例にならえば、物質ごとに熱容量の値が異なる理由としては反強磁性相互作用 J の大きさの違いが考えられる。しかし、両物質の反強磁性相互作用 J の値は、どちらの物質も $J/k_B = -220 \sim -250$ K 程度であり、1.5 倍もの違いは見当たらない。^{13,21)} ここで、Wilson 比という金属状態において電子熱容量係数 γ と磁化率の低温極限値 χ_0 から求められる値に着目する。Fig.8 には、両物質の γ および χ_0 の値も示した。興味深いことに、両物質の χ_0 の比もおおよそ 1.5 程度である。このため、本系における γ 値を電子熱容量係数として Wilson 比を計算すると、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ は 1.67、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ は 1.68 程度とそれぞれ 1 に比較的近く、かつ、似通った値が得られる。Wilson 比は、電子の相関の度合いを示す値であり、典型金属における自由電子モデルに近いような金属状態では、Wilson 比は 1 となる。一方、重い電子系のような強い電子相関が存在する系では高い値が得られる。よって、Wilson 比が 1 に近い量子スピン液体は、どちらかといえば通常の金属状態のような Fermi 液体的な性質を持っているといえる。このような特徴は、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の低温熱伝導率測定において、典型金属並の熱伝導度が観測されていることも矛盾しない。平均自由行程も計算上 1000 ダイマーサイトと絶縁体ではみられないような大きな値が報告されている。²⁴⁾ また、熱容量は 5 T 程度の磁場に対して変化をみせないことから、実在物質では避けられない極少量の不純物や格子欠陥によるスピンの影響により実現したものではない。つまり、ダイマー型の分子性導体において実現する量子スピン液体は、電気伝導性こそ有さないが、熱力学的には金属と同じ Fermi 液体的な性質をもつことが明らかとなった。この Fermi 液体的な性質は、まさに量子スピン液体と呼ぶにふさわしい特徴といえる。

6. 量子スピン液体のギャップレス励起以外の特徴

これまで紹介した分子性導体の低温熱容量測定や熱伝導率測定は、ギャップレスな励起を有する量子スピン液体が実在の物質において実現していることを証明した。ギャップレスな励起の理解については、理論的な検証が収束しておらず、未だ完全とはいえないが、量子スピン液体が実現するという実験事実は重要であり、一定の目標に到達したといえる。量子スピン液体研究を次のステップに進めることを考えた場合、ギャップレスな励起以外の励起構造や電子構造と物性の関係などその詳細な物性に焦点をあてる必要がある。全ての性質が明らかになったわけではないが、

熱容量測定により、興味深い性質がいくつか発見されたため、本解説で紹介する。Fig.9 に $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の希釈冷凍機温度領域の $C_p T^{-1}$ の温度依存性を片対数プロットを用いて示した。100 mK 付近において $C_p T^{-1}$ の値は $20 \text{ JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ に達し、非常に大きなエントロピー変化が低温で生じている。

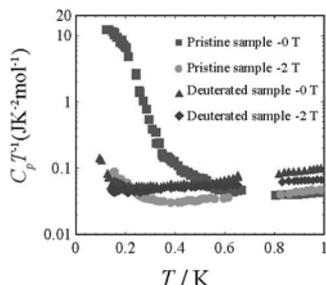


Fig.9 The heat capacity data of $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (Pristine sample) and $\text{Et}(\text{CD}_3)_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (Deuterated sample). The pristine sample shows large heat capacity due to rotation tunneling of Me group. The deuterated sample shows a possibility of quantum critical behavior.²³⁾

1 K 以下の熱容量を積算して求めたエントロピーは最低でも $R \ln 2$ の 1/2 以上であった。反強磁性相互作用の大きさを考慮すると、フラストレーション系であっても、低温におけるエントロピー変化は最大で $R \ln 2$ の 10% 以下である。¹⁹⁾ よって、電子系の熱容量に起因するエントロピー変化ではないと理解できる。低温において大きな熱容量が観測される可能性として、核磁気熱容量が考えられる。しかし、核磁気熱容量であれば磁場印加により高温側へ移動するはずで、本系で観測されたような磁場下で急激に熱容量が減少するような挙動は示さない。一方、同時にプロットした Me 基に重水素置換を施した $\text{Et}(\text{CD}_3)_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では、このような大きな熱容量は観測されていない。よって、大きな熱容量の起源は Me 基であると考えられ、Me 基の水素の核磁気分裂と Me 基の配置自由度が組み合わさり、非常に小さいエネルギー分裂を示す Me 基の rotation tunneling と呼ばれる現象を観測した可能性が高いと考えられる。²⁵⁾

一方、重水素置換効果は、電子熱容量にも影響を与えた。詳細な原理は現在も研究中であるが、2 T 以上の磁場を印加した場合、Me 基由来の熱容量は緩和法では観測されない。しかし、重水素置換体の磁場下熱容量は、無置換体の磁場下熱容量と比べて顕著に大きい。この理由を考えるため、重水素置換によるカチオンのサイズ変化を考える。重水素置換ではカチオンのサイズが無置換の EtMe_3Sb^+ よりわずかに小さくなるため、反強磁性秩序を与えるカチオン Me_4Sb^+ に近づく。この事実は、フラストレーションの強さが変化した場合でも量子スピン液体が実現し、本系において量子スピン液体相が実現していることを示している。また、 $S = 1/2$ のスピン系における反強磁性転移は 2 次転移である。よって、Fermi 液体的な量子スピン液体相との境界では、量子臨界点が存在する可能性がある。これらを考えると、重水素置換による電子熱容量の増大は、量子臨界現象をとらえた可能性があり、量子スピン液体における量子臨界現象の可能性を初めて指摘した結果といえる。

また、もう少し高い温度領域においても量子スピン液体特有の興味深い現象がみられる。Fig.10 に 7 K 以下における $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ と $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の熱容量の温度依存性を示した。なお、比較のため前者の物質の熱容量は高熱容量側にずらしてプロットしてある。Fig.10 において、いわゆる相転移のようなシャープな熱異常は見当たらないが、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ においては、5.6 K 近

傍に、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ においては 3.7 K 近傍にそれぞれブロードな熱異常が存在する。Fig.10 におけるフィッティングラインは、 T^3 則による低温格子熱容量の外挿である。一般的な物質では、 βT^3 は格子熱容量の上限を与えるため、少なくともフィッティングラインよりも上部に出ている部分は過剰熱容量と理解できる。一方、他の類似塩においてこのような熱異常がみられることはなく、量子スピン液体の特徴と考えられる。構造・構成原子種が近い $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ と $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ の熱容量を比較すると 10-50 K の温度範囲において両物質の熱容量比は 1 に近いが、低温 5 K 近傍においては、1.17 という値が得られる。このブロードな熱異常の起源は明らかとなっていないが、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ では、熱異常のピークトップ温度である 5.6 K 近傍に、NMR の格子緩和率や熱膨張率の温度依存性において異常が観測されている。^{13,19)} このような挙動は、熱容量測定により初めて発見された量子スピン液体の特徴的な性質である。この事実からも、選択則のない熱容量測定の特徴が量子スピン液体によって大変有効であることがうかがえる。

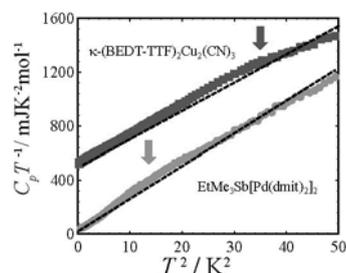


Fig.10 The broad thermal hump structures in quantum spin liquid compounds. For comparison, the data of $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ is shifted.^{16,23)}

7. まとめと最近のスピン液体研究

最後に、分子性導体における量子スピン液体を含めた、スピン液体問題の現在について述べる。熱容量測定によって明らかとなった量子スピン液体のフェルミ液体的な性質については、実験・理論両面から精力的に検証されている。 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の $^{13}\text{CNMR}$ 測定では、1 K 程度でギャップが開く可能性を指摘しているが、 μSR 測定および最新の NMR 測定では、ギャップレスな励起が本質的であることを指摘している。^{26,27)} また、量子スピン液体特有の熱異常は、6 K 異常と呼ばれ、超伝導との関係を明らかにするための圧力下実験などが展開されている。

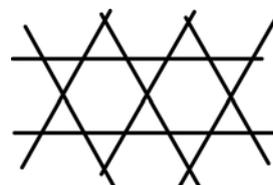


Fig.11 A schematic illustration of Kagome lattice.

一方、冒頭においてフラストレーション系の例として 2 次元三角格子を紹介したが、理論上最も強い幾何学的フラストレーションが強い系は、Fig.11 に示したカゴメ格子と呼ばれる頂点共有型の三角構造である。カゴメ格子構造を有する物質としては、vesignieite の他に volborthite や Hyper Kagome と呼ばれる 3 次元的なカゴメ格子を有する $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ などが報告されている。^{28,29)} 極めて最近、これらカゴメ格子系の一種である herbertsmithite ($\text{ZnCu}_3(\text{OD})_6\text{Cl}_2$) において

量子スピン液体状態が確認された。³⁰⁾しかし、この状態における励起構造がギャップレスであるかどうかについては結論が得られていない。また、構造がほんのわずかに異なる *vesignieite* と *volborthite* のいずれにおいても量子スピン液体的な挙動はみられない。

このように、量子スピン液体の系統的な観点からの研究や、量子スピン液体全体を統合するような研究は報告されていない。本解説で紹介した2種類の分子性導体における量子スピン液体は、有機スピン液体と呼ばれ区別されることがある。これは、量子スピン液体を実現する分子性導体が、Mott絶縁体という伝導電子的な性質と磁性との中間状態に位置するスピン系であることや、それぞれのスピンスイトが電子軌道の広がり大きな分子ダイマーで構成されていることにより、電子の非局在的性質が増大する可能性など、一般的な磁性体におけるスピン系とは異なった特徴を多く有していることに起因する。たとえば、一般的に反強磁性転移は2次転移であるから、転移に伴う熱異常はシャープな形状を有することが多いが、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl や β ''-(BEDT-TTF)₂Cl₂ などでは、転移に伴う熱異常がほとんど観測されない。³¹⁾ また、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の磁気挙動を説明するためには、磁性を議論する際に多く用いられる Heisenberg 模型ではなく、金属状態を説明する際に用いる Hubbard 模型を取り入れた方が適切であるとの理論研究も報告されている。これらを総合して考えるとすれば、分子性のダイマー型 Mott絶縁体では、反強磁性秩序が形成できる系においては磁性側にやや偏った基底状態が実現し、反強磁性秩序が完全に抑制された系では、電気伝導性こそ有さないが、Fermi 液体として振る舞う量子スピン液体が実現するという一見筋の通ったストーリーを見出すことも出来るが、実験的な検証には、量子スピン液体だけでなく、超伝導や電荷秩序および磁気抵抗挙動など様々な現象を追求する必要がある。

最近では、よりフラストレーションの強さをコントロールした Pd(dmit)₂ 系の合成や、他の無機系のフラストレーション系の開拓に加え、分子性導体の例として紹介した κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ などにおけるスピン液体の可能性も指摘されている。^{32,33)} また、カゴメ格子系をはじめとした新たな無機物質におけるスピン液体の検証も精力的に行われており、今後のさらなる研究が期待される。

謝 辞

筆者が行ってきた量子スピン液体の研究における、熱容量測定全般は、大阪大学大学院理学研究科の中澤康浩教授と東京工業大学大学院理工学研究科の小園正晴教授にご指導頂きました。また、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ および関連物質については、東京大学大学院工学研究科の鹿野田一司教授および清水康弘博士(現:名古屋大学)に、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ および関連物質に関しては、理化学研究所の加藤礼三先生と山本浩史先生(現:分子科学研究所)に試料をご提供いただきました。希釈冷凍機温度領域での熱容量測定では、東北大学金属材料研究所の野尻浩之教授および大島勇吾博士(現:理研)に大変お世話になりました。先生方にはこの場をお借りし、深く御礼申し上げます。また、日本大学文理学部橋本拓也教授には、今回の執筆記事の機会を与えて下さりましたことを感謝申し上げます。

文 献

1) R. Kubo, *Revs. Mod. Phys.* **25**, 344-351 (1953).
 2) P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153-160 (1973).

3) P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2790-2793 (1987).
 4) D. Huse and V. Elser, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2531-2534 (1988).
 5) L. Capriotti, A. E. Trumper, and S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3899-3902 (1999).
 6) R. Coldea *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 134424/1-134424/16 (2003).
 7) Y. Kitaoka, T. Kobayashi, A. Koda, H. Wakabayashi, Y. Niino, H. Yamakage, S. Taguchi, K. Amaya, K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano, and R. Kanno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3703-3706 (1998).
 8) S. Nakatsuji, Y. Namba, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, and Y. Maeno, *Science* **309**, 1697-1700 (2005).
 9) Y. Okamoto, H. Yoshida, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033701/1-033701/4 (2009).
 10) H. Kawamura and A. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073704 /1-073704/4 (2007).
 11) R. Masutomi, Y. Karaki, and H. Ishimoto, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 025301/1-025301/4 (2004).
 12) K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2447-2450 (2001).
 13) Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001/1-107001/4 (2003).
 14) K. Kanoda, *Hyperfine Interactions* **104**, 235-249 (1997).
 15) C. P. Nave and Patrick A. Lee, *Phys. Rev. B* **76**, 235124/1-235124/11 (2007).
 16) S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Nature Phys.* **4**, 459-462 (2008).
 17) Y. Nakazawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **61**, R16295-R16298 (2000).
 18) M. Yamashita, N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Nature Phys.* **5**, 44-47 (2009).
 19) R. S. Manna, M. de Souza, A. Brühl, J. A. Schlueter, and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016403/1-016403/4 (2010).
 20) D. Watanabe, M. Yamashita *et al.*, *Nature Commun.* **3**, 1090 (2012).
 21) R. Kato, *Chem. Rev.* **104**, 5319-5346 (2004).
 22) M. Tamura and R. Kato, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 145240/1-145240/5 (2007).
 23) S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato, *Nature Commun.* **2**, 275/1-275/6 (2011).
 24) M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu, M. Nagata, H. M. Yamamoto, R. Kato, and T. Shidauchi, *Science* **328**, 1246-1248 (2010).
 25) M. Sorai, S. Murakawa, T. Kotani, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 1133-1139 (1983).
 26) T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, and R. Kato, *Nature Phys.* **6**, 673-676 (2010).
 27) F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe, and G. Saito, *Nature* **471**, 612-616 (2011).
 28) H. Yoshida, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Okamoto, G. J. Nilson, and Z. Hiroi, *Nature Commun.* **3**, 860/1-860/5 (2012).
 29) Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137207/1-137207/4 (2007).
 30) T. H. Han, J. S. Helton, S. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y. S. Lee, *Nature* **492**, 406-410 (2012).
 31) S. Yamashita and Y. Nakazawa, *J. Therm. Anal. Cal.* **99**, 153-157 (2009).
 32) K. Kanoda and R. Kato, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 167-188 (2011).
 33) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, and H. Mori, *Nature Commun.* **4**, 1344/1-1344/6 (2013).