

氏名	し　　み　　やす　　ひろ 清　水　康　弘
学位(専攻分野)	博　士　(理　学)
学位記番号	理　博　第 2901 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	NMR Study of Spin Liquid, Mott Transition and Superconductivity on the Triangular-Lattice Organic Conductor κ -(ET) ₂ Cu ₂ (CN) ₃ (三角格子有機伝導体におけるスピ液体、モット転移、および超伝導の NMR 研究)
論文調査委員	(主査) 教授 齋藤軍治　教授 有賀哲也　教授 吉村一良

論 文 内 容 の 要 旨

申請者は、二次元三角格子の電子構造をもつモット絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ において、強いスピン-フラストレーションのためにスピン液体状態などの興味深い電子状態が実現している可能性があることに着目し、その低温スピン状態を解明するための研究を行った。同物質の常圧および加圧下での静磁化率測定、¹H および ¹³C NMR 測定から、常圧でのスピン状態、加圧下でのモット転移および超伝導の対称性におけるスピン-フラストレーションの効果を明らかにした。以下に、具体的な研究成果を示す。

静磁化率は、正三角格子ハイゼンベルクモデルと一致する温度依存性を示し、70K 辺りに緩やかなピークをもった後、低温で急激に減少した。しかし、最低温の 2K でも有限の値が残り、相転移らしき異常は観測されなかった。さらに、磁気秩序の存在の有無を判定するために、極低温まで ¹H NMR 測定を行った。¹H 核サイトは、電子スピンとの超微細相互作用は大きくないが、磁気秩序を起こすと転移点以下でスペクトルが大きく分裂することがわかっているため、試料が微小な有機伝導体のマイクロなスピン状態を調べるには、NMR が最も強力な実験手段である。申請者は、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ において 32mK まで NMR スペクトルがほとんど変化しないことを明らかにした。つまり、 J の約 1 万分の 1 の温度まで反強磁性転移が起こらず、スピンは量子液体状態にあることを示した。また、スピン-格子緩和率 $1/T_1$ は極低温で温度に対してべき乗で減衰することから、スピン励起はギャップレスかギャップがあるとしても非常に小さいことが分かった。

さらに、スピン液体状態における局所的なスピン磁化率とダイナミクスを詳細に調べるために、¹H よりもスピン密度の大きな ¹²C サイトを ¹³C で選択的に置換し、単結晶 ¹³C NMR 実験を行った。低温で僅かながら不均一な内部磁場を示す ¹³C NMR スペクトルの広がりを観測した。その線幅は、磁場の増加とともに大きくなることから、不均一磁場は外部磁場によって誘起されていることを示した。

また、加圧下での ¹H NMR および電気抵抗測定から、同物質における圧力-温度相図を得た。絶縁体-金属転移する臨界圧力まで磁気転移は観測されず、スピン液体状態と超伝導が隣接していることが明らかになった。モット転移の境界線の傾きが、基底状態で反強磁性秩序相と金属相が隣接するモット絶縁体とは異なることから、スピンの自由度が金属-絶縁体転移に大きく影響していることを示した。また、超伝導状態を調べるために、圧力下の単結晶 ¹³C NMR を行い、 $1/T_1$ は T^2 に比例して減衰する温度依存性を観測した。このことから、超伝導ギャップにノードがあることを示した。

以上の研究により、三角格子モット転移系におけるスピン-フラストレーションの効果、量子スピン液体の実現がはじめて明らかになった。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

二次元もしくは三次元のモット絶縁体は、低温で反強磁性的な長距離磁気秩序をもつことがこれまで知られていたが、三角格子の電子構造をもつモット絶縁体である表題物質 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ においては、スピン-フラストレーションのため

に量子スピン液体状態とよばれる磁気秩序のない状態が実現していることが申請者の研究により明らかになった。申請者は、三角格子の異方性の観点から、表題物質の磁化率と NMR 測定を行い、常圧でのスピン状態、加圧下でのモット転移におけるマイクロなスピン状態の解明した。

まず、同物質の静磁化率測定から、その温度依存性が正三角格子ハイゼンベルクモデルと定性的に一致することを明らかにした。これは、バンド計算で求めた三角格子の電子構造の妥当性を支持した。大きな反強磁性的な相互作用 ($J=250\text{K}$) をもつにもかかわらず、磁化率は 50K あたりまで減少しないことを観測し、スピンプラストレーションの効果をも磁化率測定によって証明した。最低温の 2K まで有限の磁化率が残り、さらに相転移による異常を観測していない。ついで、磁気秩序の存在の有無を判定するために単結晶 ^1H NMR 測定を行い、 32mK まで NMR スペクトルがほとんど変化しないという実験結果をえた。つまり、 J の 1 万分の 1 の温度スケールまで反強磁性秩序のない、スピン液体状態が実現していること示した。また、スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性から、基底状態のスピン励起はギャップレスかギャップがあるとしても非常に小さいことを示唆する結果をえた。

ついで、申請者はスピン液体状態の局所磁化率と動的なスピン状態を詳細に調べるために、単結晶 ^{13}C NMR 実験を行い、低温で僅かながら不均一な内部磁場を示す ^{13}C NMR スペクトルの広がりを観測した。その線幅は、磁場の増加とともに大きくなることから、不均一磁場は外部磁場によって誘起されていることを示した。

また、申請者は加圧下での ^1H NMR および電気抵抗測定から同物質における圧力-温度相図を得た。絶縁相のどの圧力においても、磁気転移は見られないことから、スピン液体状態と超伝導が隣接していることを明らかにした。モット転移の境界線の傾きは、基底状態に反強磁性秩序を示すモット絶縁体のものとは異なり、圧力に対して正の値を示した。これにより、申請者はプラストレーションのためにスピンのエントロピーが大きい状態が低温まで続いている根拠をえた。また、超伝導状態を調べるために、圧力下の単結晶 ^{13}C NMR を行い、 $1/T_1$ が T^2 に比例して減衰する温度依存性を観測した。つまり、超伝導ギャップにノードがあることを示した。

以上の申請者の研究結果は、二次元超伝導相に隣接する絶縁相において、スピン液体相が実現していることをはじめて明らかにした重要な成果である。この成果は、強相関科学の全体に大きく貢献するものであり、広い波及効果があると期待される。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。