

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 三角格子ダイマーモット絶縁体における  
 スピン・電荷自由度のラマン分光研究  
 氏 名 中村 優斗

### 論 文 内 容 の 要 旨

スピン、電荷、格子が互いに相関しあう強相関電子系においては多彩な興味深い電子状態を実現することが期待される。三角格子上に並んだイジングスピンに反強磁性的な相互作用が働いたとき、その基底状態は量子スピン液体であると報告された[1]。近年、様々な量子スピン液体の候補物質が報告されている。有機錯体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>とEtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>は二次元スピン三角格子を形成しており、極低温までスピンの長距離秩序が形成されないことから、量子スピン液体状態を実現している有力な候補物質である[2][3]。スピン液体状態における電子状態を明らかにするために、これらの物質を用いて磁気測定や熱測定などの多様な実験手法から研究が行われている。しかし、そのスピン液体状態を理解する上で基本的な情報である低エネルギー励起状態については未解明である。また、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>においてリラクサー型の誘電応答が報告されている[4]。この誘電応答の起源としてBEDT-TTFダイマー内における電荷の不均衡が考えられており、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>は電子型強誘電体であると期待されており、非常に注目が集まっている。しかし、その起源については様々な議論が実験、理論の両方からされているが、未だ統一的な理解が得られていない

本研究では「スピン液体物質におけるスピン励起状態」と「ダイマー構造における電荷自由度の有無」を光学的な観点から明らかにするためラマン散乱スペクトルの測定を行った。本研究では量子スピン液体候補物質 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>とEtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、及び類似塩の磁気ラマン散乱からスピン液体におけるスピン励起とスピン励起におけるスピンプラストラーションの効果を明らかにした。また、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>の分子振動モードからダイマー内における電荷の振舞いについて明らかにした。

スピン液体物質 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>のラマン散乱スペクトルを測定した。この結果については文献[5]にて発表済みである。ラマン散乱スペクトルには分子振動に由来したの線幅の狭い(数cm<sup>-1</sup>程度)のピーク構造の他に線幅の広い(数百cm<sup>-1</sup>程度)の構造が観測された。この幅広い構造のピーク位置や温度変化について電荷励起や発光、磁気励起の可能性について検討した結果、図1(a)において700cm<sup>-1</sup>以下に観測され、スペク

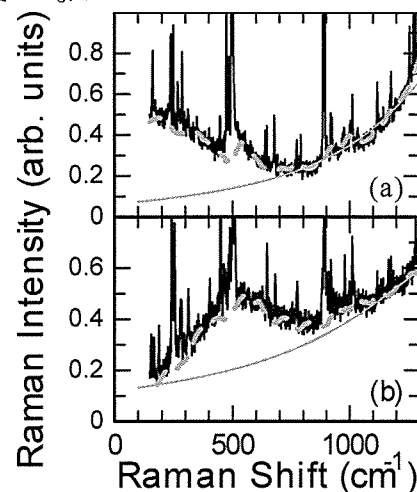


図 1 10K のラマンスペクトル  
 (文献[5]より抜粋)  
 (a)  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>  
 (b)  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl

トル面積の重心位置が $200\text{cm}^{-1}$ 程度と見積もられる幅広い構造はスピン励起を反映した磁気ラマン散乱構造であることが明らかとなった。反強磁性体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ のスペクトルにも $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ のスピン励起構造と同様の振舞いを示す $500\text{cm}^{-1}$ 付近をピークとする幅広い構造が観測された(図1(b))。本研究ではこれらのスピン励起が2つスピンを反転させる2-マグノン励起のような励起であると帰属した。スピン励起構造はスピンのフラストレーションがより強い $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ のほうが低波数に存在しており、スピン励起がスピンフラストレーションの効果によって低エネルギー化していることが明らかとなった。本研究においては実験結果と理論的な手法から計算された2-マグノンラマン散乱スペクトルの比較を行った。計算結果は実験結果をよく再現し、ラマン散乱測定においてスピン励起が観測されたことが理論計算からも支持された。さらに、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ のスピン励起構造は $25\text{cm}^{-1}$ まで有限の強度を持ち、スピンギャップがそれ以下のエネルギーであることが明らかになった。また $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ と $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{B}(\text{CN})_4$ のラマン散乱を測定し、スピン励起構造の $t'/t$ 依存性について系統的に調べた。隣接ダイマー間のトランスファーエネルギーの比 $t'/t$ はスピンフラストレーションの程度の指標であり、1に近づくほどスピンフラストレーションが強い。4種類の $\kappa$ 型BEDT-TTF塩のラマン散乱スペクトルを測定した結果、 $t'/t$ の増加に伴い、スピン励起エネルギーが減少することが分かった。以上のことから、スピン液体系におけるスピン励起構造を明確に観測し、スピンフラストレーションの効果について明らかにすることに成功した。

スピン液体におけるスピン励起状態の包括的な理解のために $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のラマン散乱スペクトルを測定した。この結果については現在論文を投稿中である[6]。 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ においても幅広いラマン散乱構造が観測された。この幅広い構造のピーク位置、励起波長依存性、偏光方向依存性、温度変化について解析を行った。その結果、 $400\text{cm}^{-1}$ 程度をピークとする磁気ラマン散乱構造が含まれていることを見出した(図2(a))。この構造は反強磁性体 $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ においても観測された(図2(b))。しかし、非磁性物質である $\text{EtMe}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ には観測されなかった。この結果も低波数の幅広い構造がスピン励起を反映していることを強く示唆する。これらのスピン励起も2-マグノン励起構造であると帰属した。しかし、スピン励起構造は $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ において同程度のエネルギーに観測される。これは $\kappa$ 型BEDT-TTF塩とは異なる振舞いである。この振舞いについて理解するために、リング型の交換相互作用を取り入れたマグノン励起エネルギーの計算結果と実験結果の比較を行った。マグノン励起エネルギーは $t'/t$ だけでなくリング型の交換相互作用 $K/J$ の増加によっても減少することが最近報告された[7]。本研究では第一原理計算から見積もられたパラメータを参照し、リング型の交換相互作用の大きさを見積もった。理論的に予測されるマグノン励起エネルギーについて比較を行った結果、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のマグノン励起エネルギーは隣接ダイマー間のスピン相互作用とリング型の交換相互作用の効果が拮抗し、マグノン励起エネルギーが同程度であると見積もった。一方、 $\kappa$ 型BEDT-TTF塩では $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の $t'/t$ が小さいために、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の $t'/t$ の寄与が明確に観測されることが明らかとなった。したがって、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の磁気ラマン散乱構造について詳細に議論した結果、スピン液体系におけるスピン励起状態は隣接ダイマー間のスピン相互作用だけでなく、リング型の交換相互作用に対しても敏感に影響を受けることを実験的に示した。

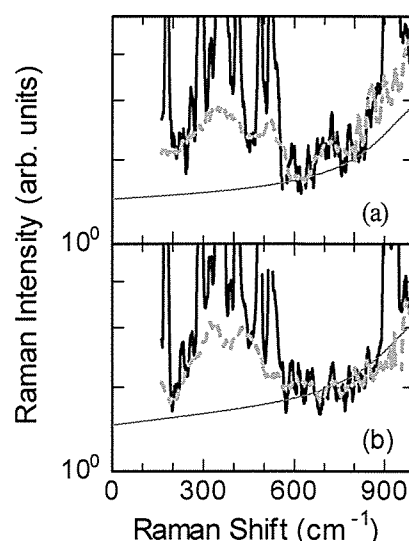


図2 10Kのラマンスペクトル  
(文献[6]と同データ)  
(a)  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$   
(b)  $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

ダイマー内における電荷の振舞いについて明らかにするために $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ の分子振動モードの温度変化を測定した。高い波数分解能( $\sim 0.6\text{cm}^{-1}$ )のラマン散乱測定から、 $\kappa$ 型BEDT-TTF塩の価数敏感な $\nu_2$ 、 $\nu_3$ モード由来のラマンピークは単一のピーク構造ではなく、分裂していることを見出した。これらの分裂の起源はアニオン層の原子配列を考慮することによって説明できる。つまり $\nu_2$ 、 $\nu_3$ モード由来のラマンピークは価数による分裂を示さない。このことはダイマー内における静的な電荷の偏りが存在しないことを示している。しかし、その線幅は他のBEDT-TTF塩と比べ太く、電荷が時間的にゆらいでいる可能性が考えられる。そこで $100\text{cm}^{-1}$ 以下のラマン散乱測定を行った(図3(a))。45 $\text{cm}^{-1}$ に分子間の振動モードに由来したのピーク構造が観測された(●)。一般的にラマン散乱スペクトルの強度はボーズ分布関数に従った振舞いを示すが、このピークの強度の温度変化はボーズ分布関数から予想される温度変化とは異なる振舞いを示し、20K以下において減少する(図3(b)、破線がボーズ分布関数から予想されるラマン強度の温度変化、○は4Kのピーク強度で規格化したピーク強度の温度変化)。このような20K以下でスペクトル面積が変化する振舞いを示すピーク構造が光学伝導度スペクトルにおいて観測されている[8]。光学伝導度スペクトルにおいて観測された電気双極子の集団励起モードの強度は低温において増大する。このことは電気双極子を形成している電荷の偏ったダイマーが存在する領域の増加を示している。つまり、20K以下におけるラマン強度の減少はダイマーモット領域が減少したことを反映している可能性がある。本研究では価数敏感な振動モードの結果と合わせて、低温において電荷のゆらいでいる電荷不安定な領域の存在を示唆する結果が得られたと考えている。

本研究では三角格子ダイマーモット絶縁体におけるラマン散乱スペクトルを測定した。スペクトルにおいてスピン・電荷の自由度を反映した構造を見出し、物質のゆらぎ状態を観測する手法開拓に成功した。低エネルギーに観測された幅広い構造がスピン励起であることを見出した。本研究ではこのスピン励起を2-マグノン励起と帰属し、理論計算との比較を行った。その結果、実験と理論からスピン励起におけるスピンプラストラレーション効果が明らかとなった。分子間と分子内の振動モードに注目することによってダイマー内に電荷自由度を持つ可能性を示唆するような結果が得られ、電荷自由度の存在について統一的な理解を進めることが出来た。以上のように、本研究から「量子スピン液体における低エネルギー励起状態」、「ダイマーモット絶縁体における電荷自由度の存在」の2つの問題を明らかにする重要な結果が得られた。特にスピンがフラストレートした系におけるスピン励起構造を明確に観測した報告はなく、本研究においてラマン分光法によってスピン励起とスピンプラストラレーションの関係が明らかとなった。

[1] P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).

[2] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).

[3] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato; *Phys. Rev. B* **77**, 104413 (2008).

[4] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta, *Phys. Rev. B* **82**, 125119 (2010).

[5] Y. Nakamura, N. Yoneyama, T. Sasaki, T. Tohyama, A. Nakamura, and H. Kishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 074708 (2014).

[6] Y. Nakamura, R. Kato, and H. Kishida, submitted

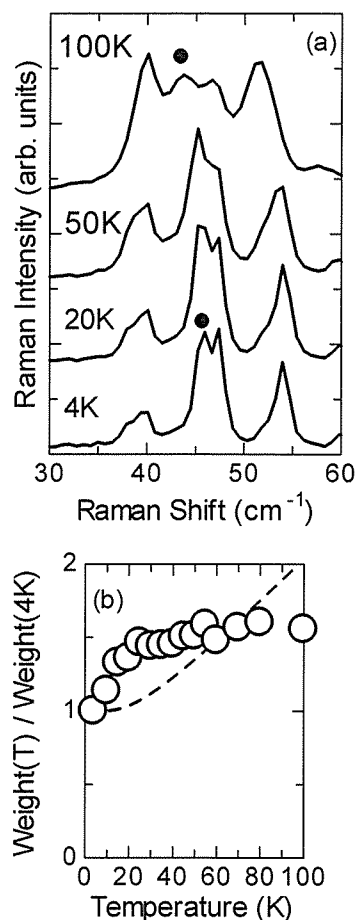


図3 (a)分子間の振動ラマン  
(b)スペクトル面積の  
温度変化

- [7] M. Holt, J. Powell, and J. Merino, Phys. Rev. B **89**, 174415 (2014).  
[8] K. Itoh, H. Itoh, I. Hosako, Y. Nakamura, H. Kishida, N. Yoneyama, T. Sasaki, S. Ishihara, and S. Iwai, Phys. Rev. B. **88**, 125101 (2013).