



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Electron Spin Resonance Studies of Molecular Mott Insulators with Triangular Lattice [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Kim, Sunghyun
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13557号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74231
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kim_Sunghyun_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 Kim Sunghyun

学 位 論 文 題 名

Electron Spin Resonance Studies of Molecular Mott Insulators with Triangular Lattice
(三角格子を有する分子性 Mott 絶縁体の電子スピン共鳴による研究)

スピン $S=1/2$ の三角格子を持つモット絶縁体である金属ジチオレン錯体塩 β' -X[Pd(dmit)₂]₂ (X=Me₄P, Et₂Me₂P, Me₄Sb, EtMe₃Sb, Et₂Me₂Sb, 空間群: C2/c) はカチオン X を置換することで三角格子の異方性パラメーター t'/t (t' , t は三角格子を形成する二量体間の遷移積分) を制御することが出来る。この特徴から、X= Me₄P ($t'/t=0.62$), Et₂Me₂P ($t'/t=0.84$), Me₄Sb ($t'/t=0.86$) 塩は反強磁性状態 (AFLO)、X= EtMe₃Sb ($t'/t=0.91$) 塩はスピン液体状態 (QSL)、X= Et₂Me₂Sb ($t'/t=1$) 塩は電荷秩序状態 (CO) と基底状態が多彩に変化する [1]。一方で、Solid-crossing column structure を持つ β' -X[Pd(dmit)₂]₂ 塩と異なり、Parallel column structure をもつ EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ は ($t'/t=1$, 空間群: P2₁/m) は Valence Bond Solid (VBS) 状態を基底状態にもつ。そのスピンギャップは $\Delta E=40$ K だと考えられている [2]。

このように三角格子の異方性 t'/t により、様々な基底状態が現れる X[Pd(dmit)₂]₂ 系は三角格子の基底状態の研究に重要な役目をする と期待され、これまでに研究されている。しかしながら、フラストレーションの効果が一番大きいと考えられる Et₂Me₂Sb 塩や EtMe₃P 塩 ($t'/t=1$) が QSL 状態ではなく、CO 状態や VBS 状態を持つ理由はまだ明らかになっていない。これまで β' -X[Pd(dmit)₂]₂ 系では熱測定、静帯磁率などの巨視的な測定の研究が多くなされてきたが、電子を直接観測する微視的な測定である ESR 測定はまだ少ない。また、ESR 測定からは物質の基底状態、スピンドायナミクス、磁気励起などの情報を得ることが出来るため、この系におけるミクロな電子状態などの情報が得られる事を期待し、この系における ESR 測定を行ったので、これを報告する。

その結果、まず β' -X[Pd(dmit)₂]₂ の中で Me₄P, EtMe₃Sb, Et₂Me₂Sb 塩はそれぞれ AFLO、QSL、CO 状態を持つことを ESR 測定においても確認できた。そして EtMe₃Sb 塩においては、素励起である spinon のダイナミクスを反映して、motional narrowing による線幅の温度依存性や特異な角度依存性が観測された。一方で、これまで反強磁性状態の基底状態を持つと考えられていた Et₂Me₂P 塩や Me₄Sb 塩において、Néel 温度以下で反強磁性と常磁性的な状態が共存しているような結果が得られた。またその線幅の角度依存性はスピン液体で観測された特徴を確認した。また ESR を用いたスピン計測法により、三角格子の異方性 t'/t が大きい系ほど低温で残るスピン量は多い傾向が確認された。これらの結果より、Et₂Me₂P 塩と Me₄Sb 塩の低温で見える常磁性的なスピンはただの残余スピンではなく、スピン液体物質でも観測された spinon である可能性が考えられる。

一方で、VBS 状態の基底状態をもつ EtMe₃P 塩において、 $\Delta E=90$ K のスピンギャップが観測された。この結果は高磁場 ESR の結果とも合わせると、正確なスピンギャップだと考えられる。そして、VBS 状態の転移温度以下で非線形な ESR スペクトルが観測された。この非線形な ESR スペクトルは、sharp な信号と broad な信号からなり、sharp な信号と broad な信号はそれぞれ stacking 方向と side-by-side 方向にスピンドાયナミクスをもつことが明らかになった。そのスピンドાયナミクスは VBS 状態のスピン励起から来るものだと考えられて、VBS 状態と似ている spin-Peierls 系のスピン励起の例を参考にして sharp な信号のスピン励起

は soliton 励起、broad な信号のスピンの励起はマグノンの集団スピン励起であるという結論に至った[3,4]。

また、X= EtMe₃P 塩の VBS 状態において低温で残るスピン量は全スピン数の約 0.1%であり、CO 状態を基底状態に持つ Et₂Me₂Sb 塩の低温で残るスピン量も約 0.1%である。この2つの物質の異方性パラメーターは $t'/t=1$ であり、X[Pd(dmit)₂]₂系の中で、この2つの塩だけ格子の変形を伴う基底状態を持つ。これは強いフラストレーションの影響で energy 的に安定するために格子変形を起こす可能性を示唆している。これが $t'/t=1$ でありながら、Et₂Me₂Sb 塩がスピン液体状態にならない理由である可能性と考えられる。また、二量体のスタックの仕方、つまり solid-crossing column structure もしくは parallel column structure に依存して、CO 状態や VBS 状態といった、異なる基底状態を持つことが考えられる。

今回の研究成果を最後にまとめると、X[Pd(dmit)₂]₂(X=Me₄P, Et₂Me₂P, Me₄Sb, EtMe₃Sb, Et₂Me₂Sb, EtMe₃P)に対して ESR 測定を行い、その基底状態に関する情報と低温で残るスピン量と t'/t の関係性の情報が得られた。また、VBS 状態を持つ唯一の系である X= EtMe₃P 塩に対し、ESR を用いてスピンギャップを正確に見積もり、今回、その VBS 状態の励起状態として、ソリトン励起やマグノン励起が存在することを、世界で初めて明らかにした。

[1] R. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., **87**, 355-374 (2014).

[2] M. Tamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 093701 (2006).

[3] Y. Inagaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **86**, 113706/1-113706/5 (2017).

[4] M. Saito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **66**(10), 3259-3271 (1997).

