

正方格子上で実現したスピン液体状態

—イオン交換を用いた物質開発—

京都大学大学院理学研究科化学専攻

陰山 洋・北野太郎・大場紀章・網代芳民・吉村一良

東京大学物性研究所中性子科学施設 西 正和・廣田和馬

東京大学物性研究所極限環境物性研究部門 鳴海康雄・金道浩一

大阪大学極限科学研究センター 萩原政幸

§1 イオン交換とは

イオン交換法の歴史は古い。イオン交換とは、一般に不溶のイオン結合性化合物を含む固体を電解質溶液に触れさせるときに、固体中のイオンと溶液中のイオンとが入れ代わる現象をいう。この原理を利用して20世紀前半から、元素、化合物の単離、精製や、各種物質の荷電、組成の決定が行われてきた。現在では、蒸留、抽出、再結晶などと同様に、まったく日常的な基礎化学分析技術の一つとして位置づけられている。その他にもぶどう糖、ホルマリンの精製など数々の分野でその効力を発揮し、実用化されている。たいていの化学実験室にイオン交換樹脂のカラムや脱イオン水製造装置が備え付けられている。

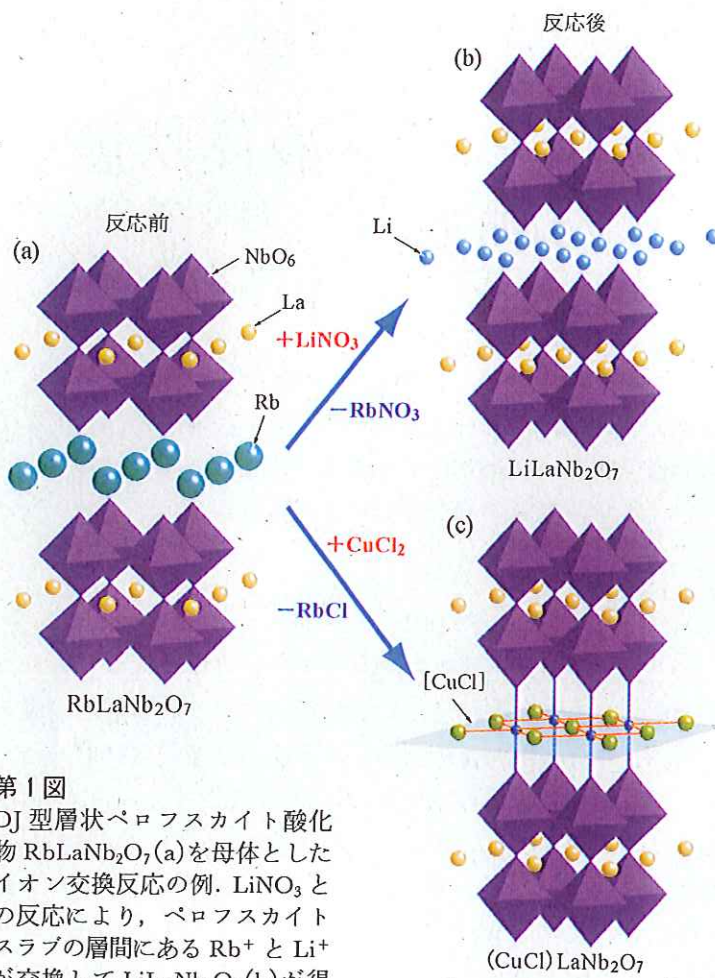
1980年代に入ると、固相中でのイオン交換 (Solid-state Metathesis Reaction : SMR) が、無機合成の方法としても有効であることがわかりはじめてきた²⁾。たとえば、航空機などの潤滑油として利用される MoS₂ は、MoCl₅ を母体とした次式のイオン交換反応



により得られる。この反応は室温で軽く混合しただけで自発的に始まり、数秒後に反応が終了する。MoS₂ は通常の方法 (固相反応法) によっても合成されるが、このように内部熱を利用するため低コストであること (電気炉が不要)、生成物の密度の調節が可能であるため、工業的な見地から注

目されている。

固体化学の立場からイオン交換反応を見ると、準安定相、すなわち状態図にはない構造、組成をもつ新物質が創製できる能力は多に魅力的である。本稿のモチーフである Dion-Jacobson (DJ) 型層状ペロフスカイト酸化物は、イオン交換能が大きいことで知られている³⁾。ここで、DJ 型の一般式は $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ と書け、 A' は Cs⁺, Rb⁺ などの 1 価イオン、 A は Ca²⁺, La³⁺ などの 1~3 価イオン、 B は Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ などの非磁性遷移金属、 n はペロフスカイトスラブの数 ($n=1, 2, 3, \dots$) を表わす。ちなみに、 $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ と書けるのが La₂CuO₄ に代表される Ruddlesden-Popper (RP) 型である。DJ 型の例として、 $n=2$ に相当する RbLaNb₂O₇ の構造を第 1 図 (a) に示す。点共有により連結した NbO₆ 八面体を作るスラブの層間に Rb⁺ イオンが入っている。高温固相反応法によって合成した RbLaNb₂O₇ を母体として、LiNO₃, HCl, NH₄Cl と反応させると、ペロフスカイトスラブの基本骨格を保ったまま (つまりトポクティックである)、Rb⁺ がそれぞれ Li⁺, H⁺, NH₄⁺ とイオン交換して、準安定相 LiLaNb₂O₇ (第 1 図 (b)), HLaNb₂O₇, (NH₄)LaNb₂O₇ が得られる。これらの娘体 (反応物) は、高イオン伝導性、光触媒活性、蛍光特性などどちらかといえば「応用化学」で注目されている⁴⁾。しかしながら、 A' サイトは一般に非磁性の単イオンや単分子イオンが占めるため、筆者の知る限り「固体物理学」

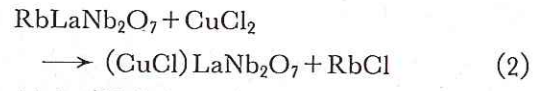


第1図
DJ型層状ペロフスカイト酸化物 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ (a) を母体としたイオン交換反応の例。 LiNO_3 との反応により、ペロフスカイトスラブの層間にある Rb^+ と Li^+ が交換して $\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$ (b) が得られる。ただし、 Li^+ イオンは図示したサイトの50%をランダムに占有する。また、 CuCl_2 との反応により Rb^+ と $[\text{CuCl}]^+$ が交換して $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ (c) が得られる。

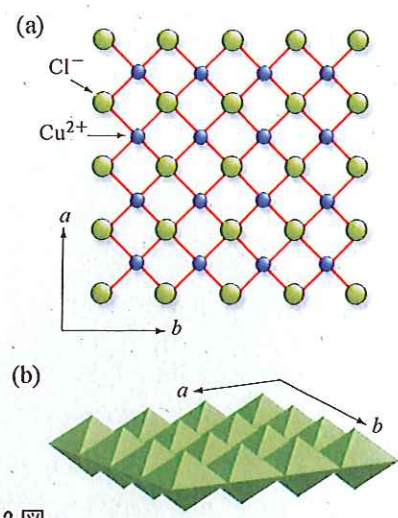
特に電気伝導性、磁性の研究対象としては全く無縁の存在であった。

§2 新しい磁性格子の導入

1999年にニューオリンズ大の J. B. Wiley らは、 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ の Rb^+ が $[\text{CuCl}]^+$ に交換した $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ (第1図(c)) を得ることに成功した⁵⁾。 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ は準安定相であり、高温固相反応法では得られない。イオン交換反応式は次式で与えられる。



この反応で特筆すべきことは、 A' サイトに従来の単イオンや単分子イオンではなく「遷移金属-

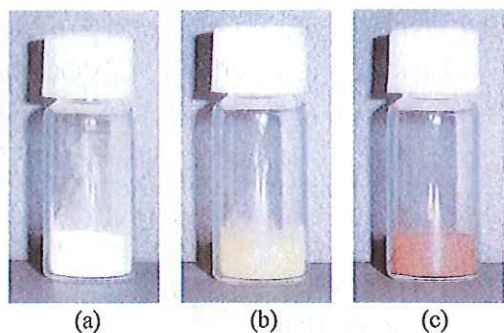


第2図
(a) $(\text{CuCl})\text{Nb}_2\text{O}_7$ における $[\text{CuCl}]$ 格子。 Cu^{2+} により $S=1/2$ 二次元正方格子が構築される。
(b) $\text{Cu}(\text{Cl}_4\text{O}_2)$ 八面体は ab 面内で稜共有によりつながる。 c 軸方向には上下の NbO_6 八面体と頂点酸素を共有している。

「アニオン」格子が導入されることである。 $S=1/2$ を担う Cu^{2+} イオンは、第2図に示すように二次元正方格子を形成する。 Cl は次近接 Cu サイトの midpoint に位置する。 $\text{Cu}(\text{Cl}_4\text{O}_2)$ 八面体は、隣り合う $\text{Cu}(\text{Cl}_4\text{O}_2)$ 八面体と稜共有により、上下の NbO_6 八面体と頂点共有により繋がっている。ここでわれわれは、上下の $[\text{CuCl}]$ 磁性格子が非磁性の $[\text{LaNb}_2\text{O}_7]$ をはさんで 11 \AA 以上離れているという構造上の特徴から、この物質の磁性には良い二次元性とそれに起因する量子効果が現れると考えた。 §6 で述べるように、この手法を用いた物質開発には様々な卓越した長所があるにもかかわらず、これまでに強相関電子系、スピン系の研究に対しイオン交換法が使われた例はない。また、 Cu^{2+} が正方格子を形成することは高温超伝導体と共通であり、物性を比較することは非常に興味深い。面内で稜を共有する構造はスピンパイエルス系 CuGeO_3 の二次元版ともいえる。一般

に多面体は点共有が最も安定であり(ポーリング則), 八面体がこのような稜共有構造をとるのはまれである. われわれは以上の点に着目し, 2003年頃から本格的に合成と物性研究に着手した.

母体 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ の合成は, 固相反応法, すなわち Rb_2CO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 を定比で秤量, 混合して空气中 1050°C で数回焼成することによって簡単に得られる. 次に $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ と過剰の CuCl_2 を混合, ペレット化の後, パイレックス管に真空封入する. CuCl_2 は吸湿性があるので, これらの操作はグローブボックスおよび特殊設計の真空ラインを用いた. 封入した試料を 320°C で一週間程度熱処理することにより式(2)の反応が完結する. 反応後には, 目的物のほかに副産物 RbCl と残存した CuCl_2 が存在する. しかし, RbCl と CuCl_2 はともに水に可溶であるのに対し, $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ は水, 空气中で安定に存在するため, 蒸留水での濾過により目的物のみをめめでたく単離することができる. よって $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の磁性を曖昧さなく議論できる. 母体(粉末)は非磁性であることを反映して白色であるが, 娘体は遷移金属の存在により黄緑色となる(第3図). 第4図にイオン交換反応前後の粉末 X 線回折パターンを比較した. 低温合成法で合成した物質は, 結晶性の悪さが問題になることが少なくないが, 本物質は鋭い回折ピークをもつことから結晶性は非常に良いといえよう. 母体, 娘体ともに正方晶(空間群 $P4/mmm$)で指数をつけることができる. 基本骨格のペロフスカイトスラブは固いため $a(b)$ 軸長にはほぼ変化がみられないが, $[\text{CuCl}]$



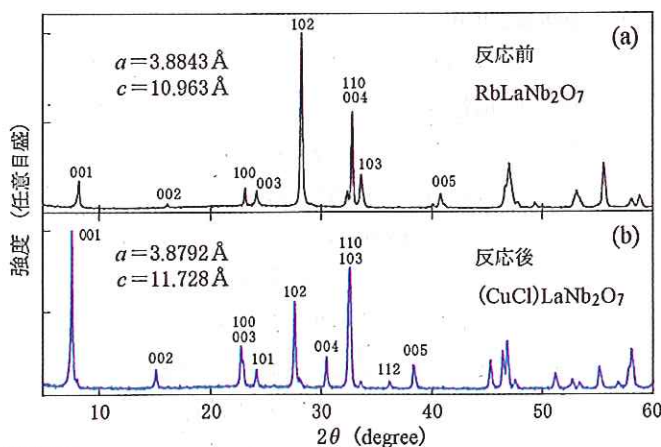
第3図 粉末試料の色.
(a) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, (b) $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$,
(c) $(\text{CuBr})\text{LaNb}_2\text{O}_7$.

格子の導入により c 軸長は著しく伸びる.

§3 幾何学的フラストレーション

実験結果を示す前に本物質の磁性の謎を解く上で鍵となると思われる幾何学的フラストレーションについて触れておく. 幾何学的フラストレーションは, 固体物理学の新概念, 新物性, 新機能を理解する際の重要なキーワードの一つである⁶⁾. 歴史的には, Wannier や庄司の名を冠して知られる三角格子(第5図(a))やカゴメ格子(同(b))に始まるが, 近年では, 三次元系としてパイロクロア格子(同(c))が注目されている. 研究対象も局在スピンの系だけではなく, 遍歴電子系へと広がってきている. 広井らによる欠損型パイロクロア化合物 ROs_2O_6 ($R = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) における異常な超伝導の報告は脚光を浴びている⁷⁾. このように幾何学的フラストレーション系の理論的, 実験的な研究のほとんどは第5図(a)-(c)のような正三角形を基調としている. 通常, 最近接相互作用のみを考える.

一方, 正方格子には(最近接相互作用 J_1 のみを考える限り)フラストレーションは存在しない. よって面白くない. しかし, 次近接相互作用 J_2 (対角線ボンド)まで考えればフラストレーションを系に導入することができる. 第5図(d)-(f)の格子は, 対角線ボンドの密度や入り方が違い,



第4図
イオン交換反応前後の粉末 X 線回折パターンの比較.
(a) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, (b) $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ともに正方晶である.
 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ では, $[\text{CuCl}]$ 格子の導入により指数 $00l$ が低角側にシフトする.

