

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。

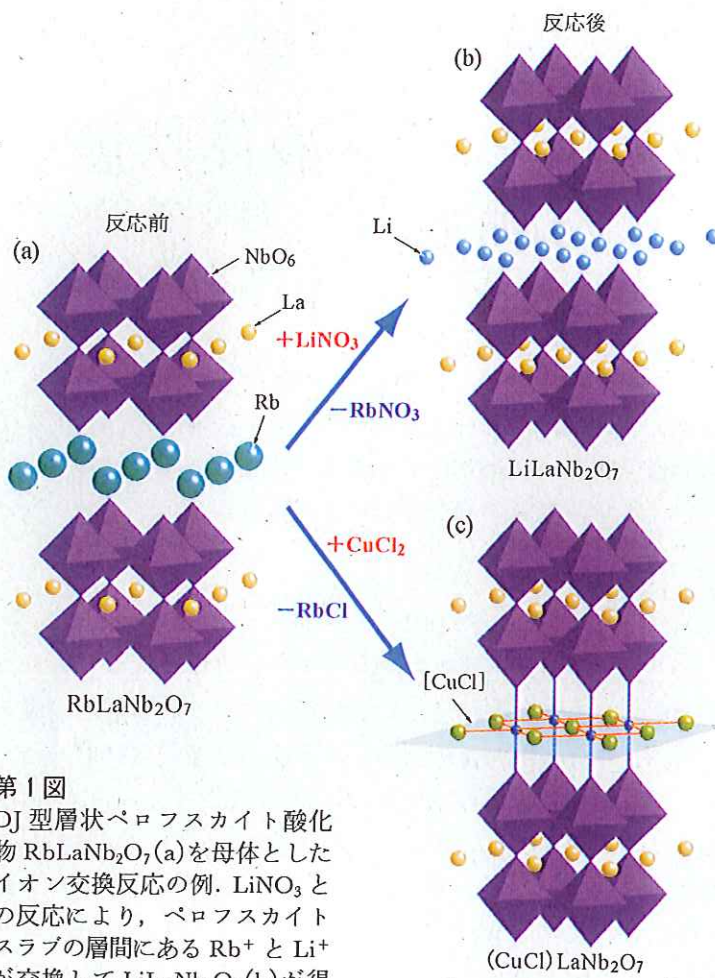
1980年代に入ると、固相中でのイオン交換 (Solid-state Metathesis Reaction : SMR) が、無機合成の方法としても有効であることがわかりはじめてきた²⁾。たとえば、航空機などの潤滑油として利用される MoS₂ は、MoCl₅ を母体とした次式のイオン交換反応



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」

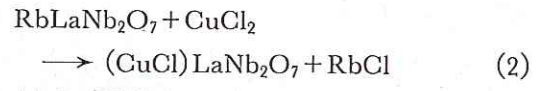


第1図
DJ型層状ペロフスカイト酸化物 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ (a) を母体としたイオン交換反応の例. LiNO_3 との反応により, ペロフスカイトスラブの層間にある Rb^+ と Li^+ が交換して $\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$ (b) が得られる. ただし, Li^+ イオンは図示したサイトの50%をランダムに占有する. また, CuCl_2 との反応により Rb^+ と $[\text{CuCl}]^+$ が交換して $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ (c) が得られる.

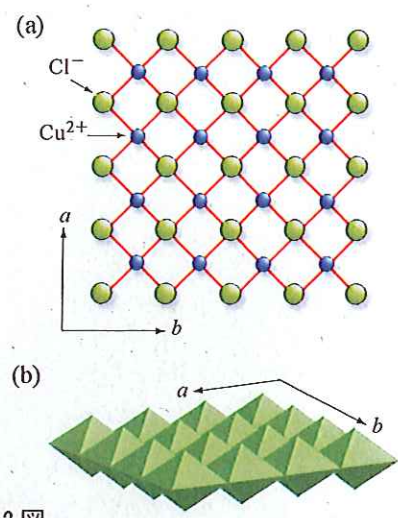
特に電気伝導性, 磁性の研究対象としては全く無縁の存在であった.

§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-

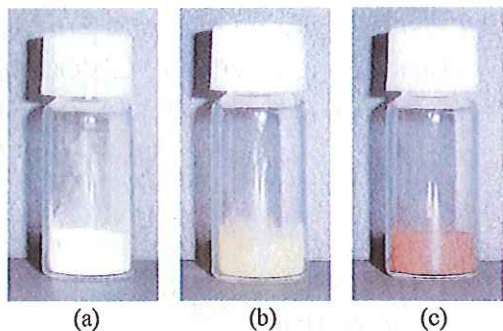


第2図
(a) $(\text{CuCl})\text{Nb}_2\text{O}_7$ における $[\text{CuCl}]$ 格子. Cu^{2+} により $S=1/2$ 二次元正方格子が構築される.
(b) $\text{Cu}(\text{Cl}_4\text{O}_2)$ 八面体は ab 面内で稜共有によりつながる. c 軸方向には上下の NbO_6 八面体と頂点酸素を共有している.

「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, $[\text{CuCl}]$



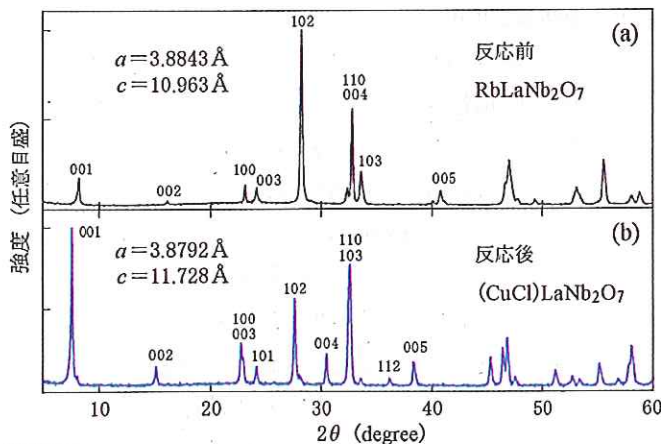
第3図 粉末試料の色.
(a) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, (b) $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$,
(c) $(\text{CuBr})\text{LaNb}_2\text{O}_7$.

格子の導入により c 軸長は著しく伸びる.

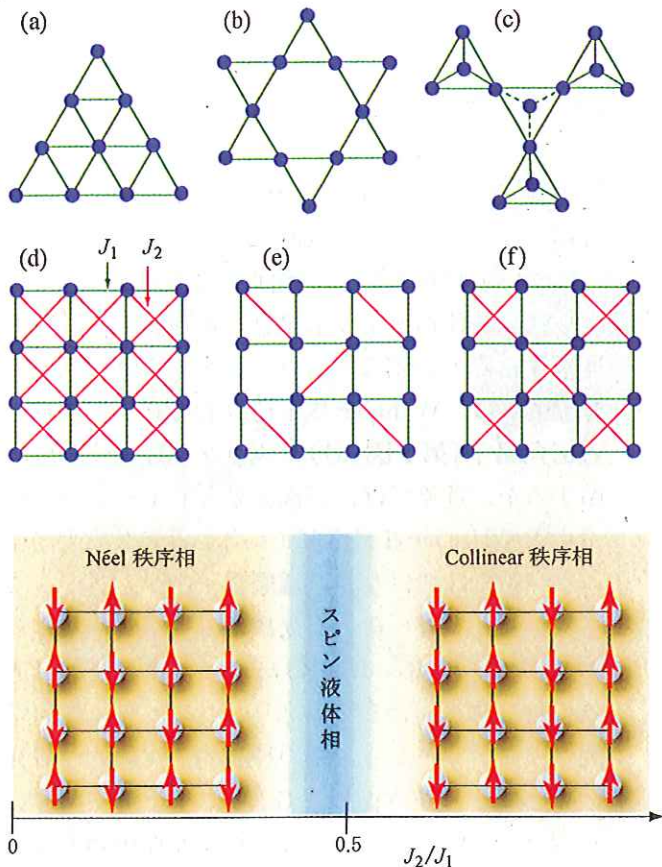
§3 幾何学的フラストレーション

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 ($R = \text{Cs, Rb, K}$) 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.



第6図

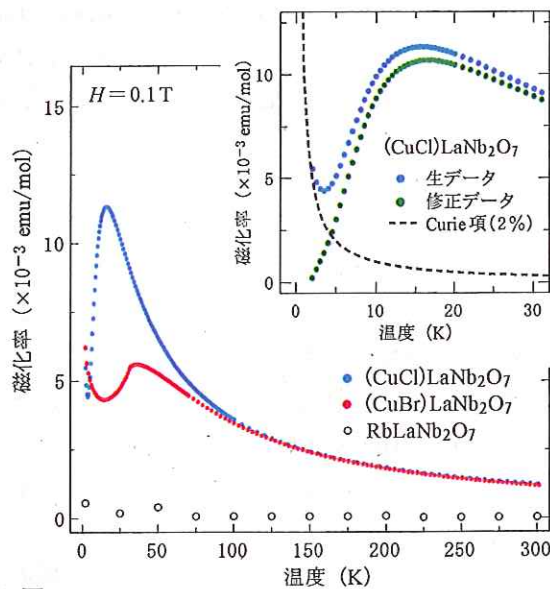
二次元正方格子 J_1 - J_2 模型の理論的相図¹⁰⁾. $J_1 \gg J_2$ では Néel 秩序相が, $J_2 \gg J_1$ では collinear 秩序相が現れる. フラストレーションの効果が最も大きい $J_2/J_1 \sim 0.5$ においてスピ液体相の存在が予言されている.

それぞれ J_1 - J_2 模型, Shastry-Sutherland 格子, チェッカーボード格子と呼ばれている. Shastry-Sutherland 模型の理解は, $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の出現により飛躍的な進歩を遂げた⁸⁾. チェッカーボード格子は, パイロクロア格子の二次元版として理論的には面白い指摘がなされているが, モデル物質はまだ報告されていない. J_1 - J_2 模型は, 高温超伝導の発見直後に, P. W. Anderson が正方格子におけるスピ液体状態(絶対零度まで長距離磁気秩序をもたない状態)と高温超伝導が密接に関連している可能性を提唱⁹⁾したのを契機に多くの理論研究が行われてきた. $J_1 \gg J_2$ の極限ではフラストレーションがないので Néel 秩序相が安定化する. 一方, 逆の $J_2 \gg J_1$ の極限で二つの独立した正方格子とみなせるため collinear 秩序相が現れる. したがってその間で相転移が生じることが期待できる. 未解明な部分も多いが, 一般的に

第5図

正三角形を基調とした幾何学的フラストレーション格子: (a) 三角格子, (b) かごめ格子, (c) パイロクロア格子.

正方形を基調とした幾何学的フラストレーション格子: (d) J_1 - J_2 格子, (e) Shastry-Sutherland 格子, (f) チェッカーボード格子.



第7図

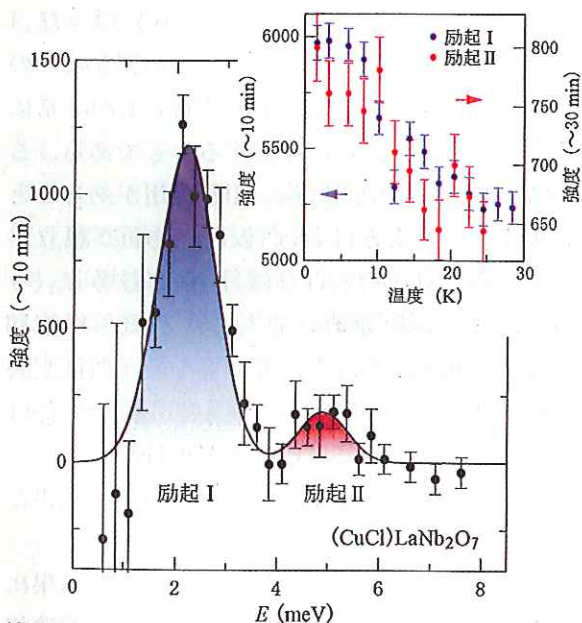
0.1 T の磁場で測定した $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ (白), $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ (青)¹²⁾, $(\text{CuBr})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ (赤)¹⁰⁾ の磁化率の温度依存性. 挿入図は, $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の磁化率の低温部分. 生データ(青)から, 不純物あるいは欠損に由来する $S=1/2$ のキュリー項(点線)を差し引いたのが修正データ(緑)である.

信じられている理論的相図を第6図に示す. フラストレーションの効果が最も大きい $J_2/J_1 \sim 0.5$ においてスピ液体相が予言されている¹⁰⁾. しかし, 簡単な格子構造とは裏腹に J_1 - J_2 模型に対応する物質すらほとんど見つからないのが現状である. 最近になって $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$, $\text{PbVO}(\text{PO}_4)_2$ が J_1 - J_2 模型の見地から研究されているが, これらはすべて低温で collinear 秩序を起こしてしまう¹¹⁾.

§4 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ におけるスピ液体状態

前置きはこれくらいにしてわれわれの行った実験結果に話を移そう. 第7図に SQUID 磁束計を

用いて 0.1 T の磁場下で測定した (CuCl)LaNb₂O₇ 粉末試料の磁化率の温度依存性を示す¹²⁾. 参考に非磁性体の RbLaNb₂O₇ についても示した. (CuCl)LaNb₂O₇ の磁化率は低次元スピギャップ系に特徴的な振舞いを示す. 高温部分はキュリー・ワイス則 $\chi = C/(T + \theta)$ に従った温度変化を示す. キュリー定数 C から Cu²⁺ イオンの個数を決定することができる. $C = 0.385$ [emu·K/mol] より式(2)の反応がほぼ理想的に行われたと見なせる. ワイス温度 θ は 9.6 K と反強磁性的である. 温度を下げていくと, 16.5 K で短距離スピン相関の発達を反映した緩やかな極大を示した後, 急激に減少する. 5 K 以下では微量の不純物あるいは格子欠陥によると思われるキュリー項がある. これを約 2% の $S = 1/2$ 孤立スピンとみなして生データから差し引くことにより本質的な磁化率が得られる. 本質的な磁化率は $T \rightarrow 0$ につれてゼロに近づくことから基底状態は非磁性のスピ液体状態で最低励起状態との間に有限のエネルギーギャップをもつことが示唆される. つまり, 正方



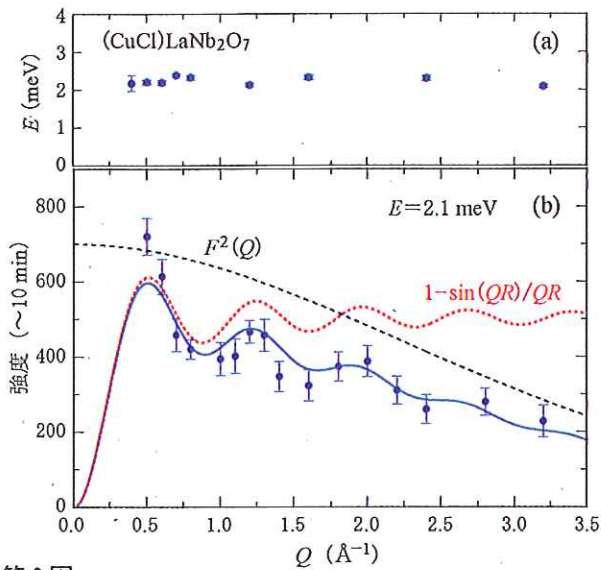
第 8 図 (CuCl)LaNb₂O₇ の非弾性中性子散乱測定の結果 ($Q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ におけるエネルギー・スキャン)¹²⁾. 約 12 g の粉末試料を用い, 終状態の波数ベクトル $k_f = 2.57 \text{ \AA}^{-1}$ を一定にした. 25 K のデータをバックグラウンドとして 1.7 K のデータより差し引いている. 2.3 meV (励起 I) と 5.0 meV (励起 II) に磁気励起が観測された. 実線は, 装置の分解能を仮定したガウシアン・フィットの結果. 挿入図は, 励起 I, II の温度依存性.

格子上的スピンにおいてスピ液体相が初めて実現したと考えられる. J_1 - J_2 模型の磁化率を全温度領域でフィットする理論式は今のところない. そこでギャップの大きさ Δ を大雑把に見積もるため, 孤立ダイマー模型を用いたところ, $\Delta/k_B = 26.5 \text{ K}$ が得られた.

(CuCl)LaNb₂O₇ がスピ液体状態をもつ直接的証拠を得るために, 茨城県東海村の日本原子力研究所 (現 日本原子力研究開発機構) 研究用原子炉 JRR-3M のビームポート 5G (PONTA) にて, 非弾性中性子散乱実験を行った. 第 8 図に散乱ベクトル Q の絶対値が一定 ($= 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) の条件のもと, 1.7 K にて測定した散乱強度のエネルギー依存性を示す¹²⁾. ここでは 20 K のデータをバックグラウンドとして差し引いている. この図より, 二つの磁気励起が存在することがわかる. 低エネルギー側の励起 I は, 基底スピン一重項 (singlet) 状態からの三重項 (triplet) 状態への遷移である. 実際, 励起エネルギー 2.3 meV を温度に換算すると 26.7 K であり, 上で磁化率より見積もった Δ の大きさにほぼ一致する. 現在までに, われわれは共同研究者と比熱測定, 核磁気共鳴測定, μ SR 測定を行っているが, すべてスピギャップ系に特徴的な振舞いをみせる. 一方で, 高エネルギー (5.0 meV) 側の励起 II は, 興味深いことに, 励起 I と同様の温度変化を見せる (第 8 図挿入図). この事実は, 励起 II が複数個の三重項 (multitriplet) の束縛状態 (bound state) に起因することを示唆する. このような束縛状態は, 第 5 図 (e) の格子をもつ SrCu₂(BO₃)₂ でも観測されている⁸⁾.

§5 (CuCl)LaNb₂O₇ の異常磁性

三重項励起状態のスピンダイナミクスを調べるために, 第 8 図と同様のエネルギー・スキャンを様々な Q について行ったところ, 驚くべきことに励起 I には分散がほとんど無いことが明らかになった (第 9 図 (a)). このようなフラットな分散は, 通常は孤立クラスター系において観測されるべきもので, 二次元正方格子構造とは一見矛盾するようにみえる. しかし, 幾何学的フラストレー

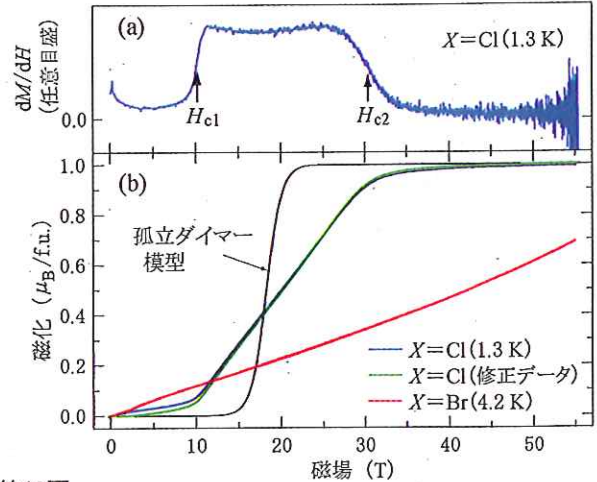


第9図

- (a) (CuCl)LaNb₂O₇における励起IのエネルギーのQ依存性。
 (b) 励起Iの強度のQ依存性. 点線(黒), 点線(赤)はそれぞれ $F(Q)^2$, $1 - \sin(QR)/QR$. $F(Q)^2 \{1 - \sin(QR)/QR\}$ によるフィッティング(実線)の結果, $R = 8.8 \text{ \AA}$ が得られた.

ジョンが要因であると考えれば理解できる。つまり、二次元面内で強い相互作用があるにもかかわらず、フラストレーションが三重項励起の伝搬を妨げているのである。Shastry-Sutherland系 SrCu₂(BO₃)₂においても、分散の大きさが内在する(ダイマー間)相互作用に比べてずっと小さくなるという実験結果が得られている⁸⁾。フラットな分散関係が、先の束縛状態とともに正方格子を基調としたフラストレーション系に共通した現象として観測されたとすれば非常に興味深い。

SrCu₂(BO₃)₂で観測された量子化された磁化プラトーは、この三重項励起の著しい局在性から説明されている。本物質でも、三重項励起の局在に起因した磁化プラトーの出現が期待されると考え、大阪大学極限科学研究センターのパルス強磁場発生用マグネットを用いた磁化測定を行った¹³⁾。1.3 Kで測定した磁化曲線(第10図)はスピンギャップをもつ低次元スピ系に典型的な特徴を示したが、結論からいうとプラトーらしき異常は観測されなかった。低磁場側で非磁性スピン液体状態を反映して磁化はほぼゼロであるが(厳密には生データは不純物項により若干の磁化をも



第10図

- (a) パルス磁場を用いて測定した(CuCl)LaNb₂O₇の1.3 Kでの微分磁化曲線(dM/dH vs. H). dM/dHの変曲点から $H_{c1} = 10.4 \text{ T}$, $H_{c2} = 30.1 \text{ T}$ を得た。
 (b) (CuX)LaNb₂O₇ (X=Cl, Br)の磁化曲線(M vs. H). 黒線は、ゼロ磁場での非弾性中性子散乱実験で得たエネルギーギャップ(2.3 meV)を仮定した1.3 Kの孤立ダイマー模型の磁化曲線^{12,18)}.

つ), 10.3 T (= H_{c1})から有限の磁化をもつ。ここで磁場誘起の相転移(マグノンのボーズ凝縮¹⁴⁾)が起こったと考えられる。その後、磁化はゆっくりとほぼ磁場に比例して増加し、30.1 T (= H_{c2})で飽和磁化に達する。しかしここで強調したいのは、ギャップレス相が $H_{c2} - H_{c1} \sim 20 \text{ T}$ もの非常に幅広い磁場領域で安定に存在することである。これは励起した三重項間に強い相互作用があることを意味する。さもなければ(仮に本物質が孤立クラスター系と見なせるならば)、臨界磁場 H_{c1} (= H_{c2})で磁化はほぼ垂直に立ち上がり直ちに飽和するはずである。先ほど、非弾性中性子散乱実験で観測された三重項励起のフラットな分散関係はフラストレーションによるものと推論したが、この磁化曲線はその主張を強力に支持する結果と言えよう。

ところで磁化曲線、非弾性中性子散乱の結果にはそれぞれ大きな謎が残っている。まず磁化曲線では、臨界磁場 H_{c1} の値がゼロ磁場実験から予想される値とかけ離れていることである。励起三重項状態がゼロ磁場非弾性中性子散乱実験で求めたギャップ(2.3 meV)だけ基底一重項状態と離れているとする。この状態が磁場によるゼーマン分裂でソフト化すると仮定すると、 $H_{c1} = \Delta/g\mu_B = 18.5$

Tが得られるが、実験で得られた臨界磁場はこの半分程度である。これまでに発見されている多くの低次元スピンギャップ系では、本質的には多体系であるにもかかわらず、少なくとも転移磁場の見積りに関する限り、一重項-三重項の二準位モデル(孤立ダイマー)におおよそ還元できた。本物質では特異な多体量子効果が大きく効いている可能性がある。たとえば、複数三重項からなる束縛状態が、単なる三重項状態より先に基底状態に交わるとか、ギャップの中に非自明の状態があるとか、本物質が量子臨界点近傍にあり何らかの摂動により状態が大きく変わる、などが考えられる。次に非弾性中性子散乱の不思議は、第9図(b)に示す励起Iの強度の Q 依存性である。強度は Q の関数として短く変調しながら、減衰していく。一般に、振動周期から相互作用する粒子間の実効的な距離を評価することができる。最近接距離から期待される振動周期と比較して観測された周期は著しく短い。幅の短い変調は、直感的にはスピン一重項を形成しているスピン対の距離がかなり長いことを意味している。スピン対の距離 R を定量的に見積もるために、減衰項を Cu^{2+} の磁気構造因子の二乗 $F(Q)^2$ に、振動項を孤立ダイマー系の干渉効果 $(1 - \sin(QR))/QR$ によるものとしてフィッティングを行った(図の実線)。唯一のパラメータである R は 8.8 \AA と求められる。この値は第四近接の $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ 距離 8.674 \AA に近い(ちなみに最近接距離は 3.879 \AA)。しかし、第四近接の相互作用が最も強いとは想像しがたいので、文字通りの孤立ダイマーの仮定は不適切だと思われる。事実、有機金属化合物 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ は歪んだ Shastry-Sutherland 格子系といわれているが、本実験とよく似た短い変調が観測されているにもかかわらず、ダイマー内距離は 3.38 \AA であることがわかっている¹⁵⁾。詳細は述べないが複数の競合する相互作用を考慮した理論で説明されている。

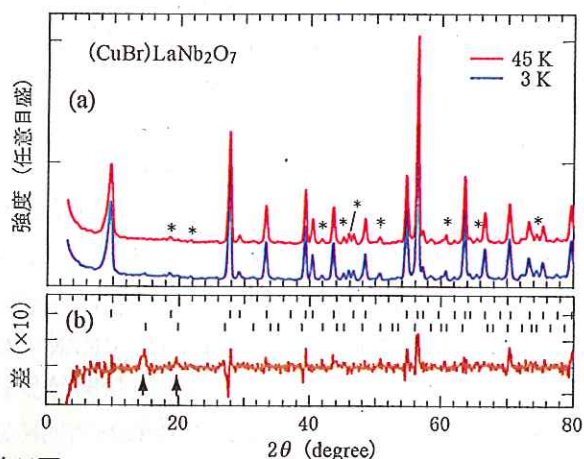
さて、本物質におけるスピン液体状態がいかに形成されるか、この最も重要な問題を解決する理論として、構造から考えて最も自然な J_1 - J_2 モデルをもとに考察してみよう。この物質の磁氣的相互作用は、 $\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}^--\text{Cu}^{2+}$ の超交換相互作用に由

来するであろう。高温超伝導体の CuO_2 面上の O^{2-} と異なり、 Cl^- は最近接ではなく次近接 Cu^{2+} を結ぶ線の中点にある。したがって、 $\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}^--\text{Cu}^{2+}$ がなす角度は J_2 については 180° であるため、(仮に Cu^{2+} の対電子スピンの $d_{x^2-y^2}$ を占めているとすると) J_2 は反強磁性的($J_2 > 0$)で絶対値も J_1 と比べても遜色ないことが予想される。一方、 J_1 について $\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}^--\text{Cu}^{2+}$ がなす角度は 90° であることから、相互作用は強磁性的($J_1 < 0$)であると期待できる。ここで注意を促したいのは、 J_2 が正である限りは、 J_1 の符号によらず、フラストレーションが存在することである。 J_1 が負、 J_2 が正であることは、磁化率においてワイス温度($=J_1+J_2=9.6 \text{ K}$)よりも磁化率極大の温度($\sim 16.5 \text{ K}$)が高い事実と一致している。既に述べたように J_1 - J_2 モデルの理論は長い間精力的に研究されてきたが、高温超伝導体を念頭においていたためか、 J_1 が強磁性の場合の理論は2004年にN. Shannonらが報告¹⁶⁾するまで全く考察されていなかった。興味深いことに、 J_1 が強磁性の場合にも(強磁性相とcollinear相の間の $J_2/J_1 \sim -0.5$ に)スピン液体相が発現する可能性が指摘されている。よって $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ のスピン液体相は、第6図のそれとは違うのかもしれない。しかし、仮に J_1 が強磁性だとしても“純粹”な J_1 - J_2 モデルでは、実験結果をすべて矛盾無く説明することはできない。たとえば、磁化曲線から見積もった J_1, J_2 の値はスピン液体相の範囲を大きく超える¹³⁾。またギャップの大きさは、理論的¹⁶⁾にはフラストレーションにより相互作用よりずっと小さくなるといわれていることから考えて、 2.3 meV のギャップは幾分大きすぎるように見える。よって、さらに長距離の相互作用まで含める、スピン格子結合を取り入れるなど J_1 - J_2 モデルを拡張する必要がある。そもそも Cu^{2+} の軌道状態(配列)も現時点では明確でない。軌道の効果がマンガンペロフスカイトの研究で大きく取り上げられているが、最近ではスピン系でも重要であることが一次元系 $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ などの研究により指摘されている¹⁷⁾。もしも本物質で $d_{x^2-y^2}$ 軌道ではなく $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が面内に寝ているとすれば、 $[\text{CuCl}]$ 格子の局所的な歪みのみならず、次元性の低下が期待で

きる。構造解析は、粉末X線回折、粉末中性子回折によって決定されているので平均構造が与えられているのかもしれない、今後、放射光施設での回折実験、高分解能電子顕微鏡実験、単結晶(残念ながらまだ得られていない)を用いた測定などにより、詳細な構造決定がなされ、構造と磁性の関係が明らかにされることを期待する。

§6 イオン交換法の可能性

式(2)で CuCl_2 のかわりに CuBr_2 を用いることにより同構造の $(\text{CuBr})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ を得ることができる。色は茶褐色である。格子定数はほぼ同じであるにもかかわらず、スピン液体物質 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の物性とは全く違う¹⁸⁾。磁化率(第7図)は36 Kでブロードな極大を示した後、31 Kで折れ曲がる。低温のキュリー的な磁化率の増大を差し引いたとしても絶対零度で有限の磁化率をもつ。磁化曲線(第10図)も $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ とは対照的にギャップレスの描像と呼応して磁場の印加とともにほぼ単調に増える。55 Tでも飽和磁化のまだ70%程度である。日本原子力研究所のHERMESを用いて、3 Kと45 Kで測定した粉末中性子回折の結果を第11図に示す。低温相には



第11図

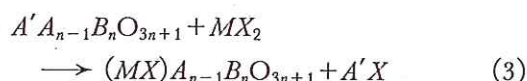
(a) $(\text{CuBr})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の45 K(赤)と3 K(青)で測定した粉末中性子回折パターン。

*は装置あるいは不純物に由来するピークである。

(b) 3 Kと45 Kのパターンの強度差の10倍である。矢印で示した位置に collinear 磁気秩序に対応する反射が観測された。なお、上部には、核反射位置(上)と磁気反射位置(下)を示した。

$(1/2\ 0\ 1/2)$, $(1/2\ 0\ 3/2)$ と指数付けされる磁気回折ピークが観測された。これより、面内のスピンは第6図の collinear 型秩序をし、面間の位相は交替していることが言える。ピークの温度変化や比熱測定からはこの転移は二次であり、転移温度は31 Kであることがわかった。最近、 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ と $(\text{CuBr})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の間は完全固溶することが明らかとなった。この完全固溶系の物性を調べることは、 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の奇妙な磁性を解明する上で大きな役割を果たすことになる。

さらに式(2)を一般化して、



と表わすことができる。ここで M は Cu, Fe, Mn, Co などの遷移金属, X は Cl, Br である。この戦略に沿って、J. B. Wiley とわれわれのグループはこれまでに一連の物質を開発してきた^{5,19)}。パラメータ A, B, X の選択により格子の伸縮、つまり相互作用が、 n により二次元性が、 M によりスピン数をチューニングすることができる。つまり、正方格子の磁性をこれまでになかったほど系統的にそして幅広く調べることが可能である。すでにこれらのパラメータにより多彩な磁性が現れることがわかり始めている。

このように層状ペロフスカイト化合物を母体としたイオン交換から得られた $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ をはじめとする一連の物質群が、二次元正方格子磁性体として非常に興味深い性質をもつことが明らかになりつつある。しかし、もっと大きい視点で見ると、イオン交換は固体物理学の様々な分野の物質開発のツールとして使えると考えている。以下に、イオン交換を使った物質開発の特徴を列挙する。

(I) 合理的な構造設計

通常、無機物の合成では狙った構造(格子)を作ることには困難である。仮にそういう論文を見たとしても特殊な系か、理屈は後付けであることが多いように思える。しかし、イオン交換法を用いた反応では母体と娘体の基本骨格は保たれるので、狙った構造を得るためには、適当な構造をもつ母体を選んでやればよい。たとえば、第5図(e)-

(f)のように正方格子関連格子を得るためには、正方晶系の層状物質を母体を選べば良いし、(a)-(c)のような三角格子関連磁性体を得るためには、六方晶か三方晶系を選ぶと良い。更には一次元空孔を有する物質を選べば、一次元スピン鎖やスピン梯子が得られるかもしれない。このような戦略は、分子に対して有機化学が行っている戦略と類似している。最近、筆者は有機化学を専門とする人たちと話が合うようになってきた。

(II) 状態図を超えて

イオン交換を含めた低温合成法は準安定相を創り出すことができる。通常の合成では、構成元素、組成、温度、圧力などのパラメータがあるがすでに先人たちによって数十万の物質が発見されている。状態図は人間が変えることはできない。20世紀の科学が状態図をもとにした物質の学問であるのに対し、21世紀の科学は状態図を超えた物質の学問となるのではないか。磁性体の研究をするのに、非磁性の母体から出発するところからみても探索する物質の対象の幅が大きく広がることがわかる。現在多方面で使われている薄膜(人工格子)も広い意味で準安定相といえる。イオン交換は、薄膜合成ではできない物質を合成できる(逆も真である)。よって、これらは相補的に発展していくと考えられる。なお、薄膜合成と比べてイオン交換はお金がかからない。

(III) 系統的な構造、物性制御

イオン交換反応を押し進める原動力は副産物の安定性である。よって式(3)に示したように様々な「遷移金属-アニオン」格子を構築することが原理的には可能である。この特長により磁性を系統的に幅広く調べることが可能となる。これに対し、通常の合成では、構成元素そのものが安定構造をとるかどうかを決定するため、構造、物性制御の幅は狭い。

(IV) 定比性

超伝導の研究では、低温合成という(デ)インターカレーションが最も馴染みが深いであろう。インターカレーションは不定比の化学であること

を利用して、キャリア注入量をコントロールするわけである。桜井らの発見した $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はその好例である²⁰⁾。この手法とは逆に、イオン交換は定比の化学である。つまり、 Rb^+ は $[\text{CuCl}]^+$ に1:1で交換する。低次元磁性体ではわずかな欠損や不純物によって多体量子効果がマスクされてしまうことがあるため、定比性は重要である。

(V) 規則空間を使った化学

無機酸化物の物質設計といえば、高温超伝導体に関する十倉のブロック層の概念が有名である²¹⁾。この概念はまず CuO_2 面ありきでその上下に何をもってくるかで分類する。熱電材料として脚光を浴びているコバルト酸化物の研究でもブロック層の概念がうまく適用されている。それに対し、今回のイオン交換における合成上の主役は、ペロフスカイトスラブとその間にできる規則空間である(ただし物性では脇役である)。その空間にアルカリイオンと交換して「遷移金属-アニオン」格子が母体格子と原子レベルで整合して導入される。このような観点でみると、イオン交換反応を使って、低次元磁性のみならず高温超伝導(CuO_2 面を交換)や巨大磁気抵抗(MnO_2 面を交換)、有機超伝導(BEDT-TTFを交換)など様々な固体物性分野に展開していくことも夢ではなからう。

§7 おわりに

われわれは、イオン交換という化学ではありふれているが物理ではあまり馴染みのない手法を用いて、 $S=1/2$ 正方格子をもつ $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ を合成し、物性を測定した。その結果、正方格子系では初めてのスピン液体状態を確認することができた。高温超伝導体では、スピン擬ギャップが存在することからも、本物質の物性と比較することは、高温超伝導の発現機構解明の手がかりを与えてくれるかもしれない。この他、密接に関連する物質 $(\text{CuBr})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ がcollinear秩序を示すなどがわかった。今後、合成した一連の物質群の物性を調べることで、正方格子(J_1 - J_2 模型)の磁性を系統的に解明することができると考えている。ま

た, $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の著しく局在した三重項や, 複数三重項の束縛状態など, 正方格子に加えた対角線の密度が違う Shastry-Sutherland 系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ との類似点も見いだされた. チェッカーボード格子や $1/4$ 規則欠損型正方格子 (CaV_4O_9) などを含め正方形を基調としたフラストレーション格子が今後ますます注目され, 三角形を基調とした格子との違いが明らかにされるであろう. さらに, イオン交換反応を酸化還元反応と組み合わせた多段階反応により, $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の $[\text{CuCl}]$ 格子にキャリアを注入し, 金属(超伝導)化するなどの展開も考えられる.

京大院理の大学院生の馬場洋一氏, 安田淳氏には試料合成と物性測定の一部を担当してもらった. 東大・物性研の瀧川仁氏, 京大・基研の戸塚圭介氏, Bristol 大学の N. Shannon 氏からは本研究遂行にあたり有益なコメントをいただいた. 粉末中性子回折装置 HERMES の利用にあたり, 東北大・金研の大山研司氏の協力を得た. 本研究の一部は, 科学研究費若手研究(A) (No. 17684018) と京都大学21世紀 COE 連携教育拠点の支援を受けている. ここに感謝の意を表す. 本研究は, 著者の一人(陰山)が東大・物性研に在職中の2003年にニューオリンズ大の J. B. Wiley 研究室に滞在したことから実質的にスタートした. かつて住んだ街が, 友人のアパートが今夏のハリケーンにより水没した映像をみるのは耐え難いものがある. ニューオリンズ大も甚大な被害を被ったようである. 一刻も早い復興を願いながら筆を置きたい.

[参考文献]

- 1) 実験化学講座—分析—(丸善).
- 2) J. B. Wiley and R. B. Kaner: *Science* 255 (1992) 1093.
- 3) A. J. Jacobson, J. W. Johnson and L. T. Lweandowski: *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3729.
- 4) K. Toda, T. Suzuki and M. Sato: *Solid State Ionics* 93 (1997) 177.
- 5) T. A. Kodenkandath, J. Lalena, W. L. Zhou, E. Carpenter, C. Sangregorio, A. Falster, W. Simmons, C. O'Connor and J. B. Wiley: *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10743.
- 6) A. P. Ramirez: *Annu. Rev. Mat. Sci.* 24 (1994) 453.
- 7) 広井善二: *固体物理* 40 (2005) 121.
- 8) レビューとしてたとえば, H. Kageyama: *Frontiers in Magnetic Materials*, Ed. A. V. Narlikar (Springer, Germany, 2005) p. 611-655; S. Miyahara and K. Ueda: *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) R327; 陰山 洋, 宮原 慎, 日本物理学会誌 55 (2000) 786.
- 9) P. W. Anderson: *Science* 235 (1987) 1196.
- 10) たとえば, N. Read and S. Sachdev: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1694; F. Becca and F. Mila: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 037204.
- 11) R. Melzi, P. Carretta, A. Lascialfari, M. Mambrini, M. Troyer, P. Millet and F. Mila: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1318; E. E. Kaul, H. Rosner, M. Shannon, R. V. Shpanchenko and C. Geibel: *J. Mang. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 922.
- 12) H. Kageyama, T. Kitano, N. Oba, M. Nishi, S. Nagai, K. Hirota, L. Viciu, J. B. Wiley, J. Yasuda, Y. Baba, Y. Ajiro and K. Yoshimura: *J. Phys. Soc. Jpn.* 74 (2005) 1702.
- 13) H. Kageyama, J. Yasuda, T. Kitano, K. Totsuka, Y. Narumi, M. Hagiwara, K. Kindo, Y. Baba, N. Oba, Y. Ajiro and K. Yoshimura: *J. Phys. Soc. Jpn.* 74 (2005) 3155.
- 14) T. Nikiuni, M. Oshikawa, A. Oosawa and H. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5868.
- 15) M. B. Stone, Y. Chen, J. Rittner, H. Yardimci, D. H. Reich, C. Broholm, D. V. Ferraris and T. Lectka: *Phys. Rev. B* 65 (2002) 064423.
- 16) N. Shannon, B. Schmidt, K. Penc and P. Thalmeier: *Eur. Phys. J. B* 38 (2004) 599.
- 17) M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasiliev and Y. Ueda: *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) 1423.
- 18) N. Oba *et al.*: to be published elsewhere.
- 19) L. Viciu, G. Caruntu, N. Royant, J. Koenig, W. L. Zhou, T. A. Kodenkandath and J. B. Wiley: *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3385; H. Kageyama, L. Viciu, G. Caruntu, Y. Ueda and J. B. Wiley: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S585; H. Kageyama, T. Kitano, R. Nakanishi, J. Yasuda, N. Oba, Y. Baba, M. Nishi, Y. Ueda, Y. Ajiro and K. Yoshimura: *Prog. Theo. Phys. Suppl.* 159 (2005) 39.
- 20) 桜井裕也, 高田和典, 室町英治: *固体物理* 38 (2003) 561.
- 21) 十倉好紀: *固体物理* 23 (1988) 802.