

# 分子を使った乱れ的设计により量子スピン液体を実現

大阪府立大学 山口 博則

## 1. 研究の背景

1973年にP.W. Andersonによって、電子の持つスピン自由度が絶対零度まで凍結しない量子スピン液体状態が実現し得ると予言され、その実現は今日までの物性科学における大きな到達目標とされてきた。概念的には、絶対零度にまで冷やした水が氷にならないことに例えられる。当初の予言では、スピンの時間的にも空間的にも揺らぐ状態が、量子スピン液体を説明する有力なモデルとして提唱されていた。その後、実験的にいくつかの物質において量子スピン液体を示唆するような物性が観測されて、量子スピン液体を実現する候補物質として注目を集めてきた。一方最近の研究では、それらの物質においては偶発的に乱れが生じており、それによって作られるランダムシングレット状態が、実験で観測されている量子スピン液体の本質である可能性が指摘されている。そこで、量子スピン液体の本質に迫るために、意図的に乱れを導入した物質において、乱れをベースとした量子スピン液体が実現し得るのかを検証する必要があった。

我々は新たな量子スピン系物質の開発手法として、有機ラジカル系に着目してきた。有機物では分子構造の多様性により、今日までに数10万種類にも及ぶ膨大な数の有機分子が合成されている。無機物と比べてはるかに自由度が高く、有機物により莫大な数の磁性体が生み出されると期待されてきた。しかし、有機物の多様性を活かした磁性体の実現には、従来のラジカルにおいて弊害となってきた分子の特性を抑制する必要があった。最近我々は、有機ラジカルへの元素置換を利用した緻密な分子設計により、分子軌道の形状とその重なりを制御し、多彩な量子スピン系物質の開発を可能にした。それらにおいては、無機磁性体の対称性と安定性のもとでは形成が困難であるユニークなスピンモデルを設計構築することができ、本研究における乱れを取り込んだハニカム格子の実現につながった。

## 2. 研究内容

安定有機ラジカルの1つであるフェルダジラジカルを金属原子に配位させて、分子性の金属錯体 $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{A}_x\text{B}_{1-x})$ を合成した。金属原子に配位させることでラジカルの分子内回転自由度が消失して、図1に示すように分子構造にCl原子の位置が異なるA-typeとB-typeの2種類の異性体が構築される。これらの分子を含んだ溶液で再結晶を行うことで、両方の分子を取り込んだ結晶が育成される。X線構造解析から、結晶中ではこの2種類の分子がランダムに配列していることが明らかになった。1分子はスピン1/2を持っており、分子軌道計算の結果から、分子軌道の重なりによってスピン1/2が3種類の磁気相関によってつながっており、

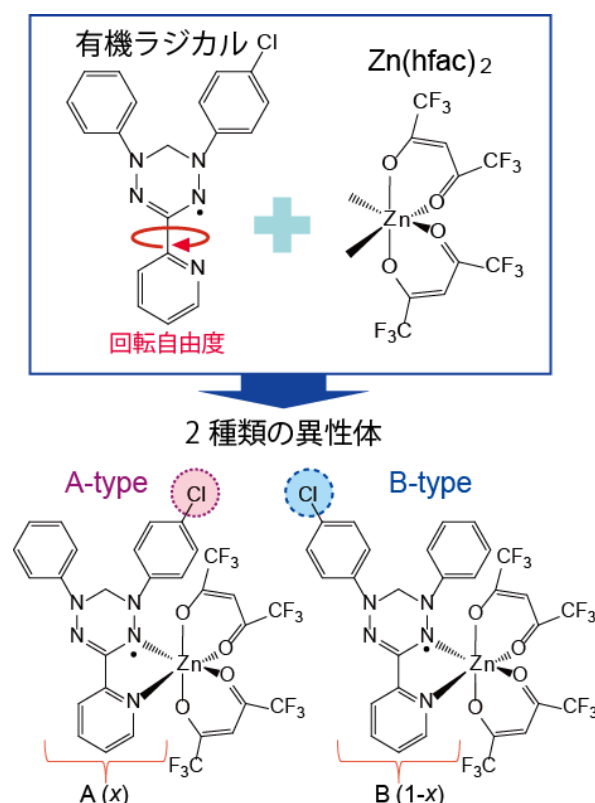


図1：新規錯体分子  $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{A}_x\text{B}_{1-x})$ における2種類の構造異性体。有機ラジカルが  $\text{Zn}(\text{hfac})_2$  に配位することで回転自由度が消失する。A-typeとB-typeとはCl原子の位置が異なり、結晶中での存在比が  $x$  で表される。

図2のようなハニカム格子が形成されていると予想された。さらに、A-type と B-type の分子の存在と分子間の対称性を考慮することで、各磁気相関には3つのパターンが存在していると考えられた。結果として、ハニカム格子を形成する磁気相関には9(=3×3)パターンが存在して、それらがランダムにつながることで磁気相関にランダムネスが構築される。

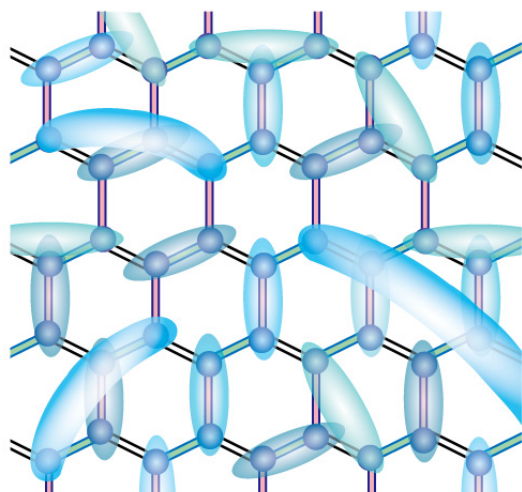


図2 :  $\text{Zn}(\text{hfac})_2(\text{A}_x\text{B}_{1-x})_3$  のハニカム格子上的ランダムシングレット状態。囲まれたスピンはシングレットを表す。高次の反強磁性磁気相関によって、空間的に離れたスピンスピン対でもシングレットが形成される。

スピン 1/2 が反強磁性的に結合した場合には、量子的なシングレット状態が形成されてスピンの消失する。本系におけるハニカム格子上のランダムな磁気相関においては、温度低下に伴って強い反強磁性相関を持つスピンのペアから順次シングレットを形成していく。その際、シングレットを形成して消失したスピンスピン対を飛び越えた高次の反強磁性相関も有効になる。従って、ハニカム格子をつくる磁気相関は9パターンであるが、シングレットを形成する磁気相関のエネルギーはほぼ連続的に分布することになる。この乱れによって形成されるランダムシングレット(valence bond glass)においては、図2に示すようにそれぞれのスピンスピンが空間的にランダムにシングレットを組み、ギャップレスの非磁性状態となっている。それ故に量子スピン液体として報告されている振る舞いと同等な物性が観測されると予想されている。非常に弱い高次の反強磁性相関によってシングレットを組んでいるスピンは、有限の磁場でトリプレット状態へと励起されるため、低温での磁化率には常磁性的なスピンの寄与が現れる。また、連続的なエネルギー準位の分布を反映して、磁化曲線は線形的になり、磁気比

熱は低温で温度に比例した振る舞いを示す。本研究では乱れの大きな  $x = 0.64$  と  $0.79$  の試料の合成に成功し、低温での物性検証を進めた。その結果、磁化率、磁化曲線、磁気比熱の全ての実験結果において、明瞭にランダムシングレットで予想されている量子スピン液体的な振る舞いが再現された。

### 3. 今後の展望

乱れを導入することによって実現した量子スピン液体は、従来の量子スピン液体のモデルとは異なる発現機構を備えている。現実の物質で観測されている量子スピン液体の理解に一石を投じるとともに、その本質に迫る重要な知見となった。さらに、空間的に離れたシングレットを持つランダムシングレット状態では長距離のスピンスピン輸送も期待できる。反強磁性絶縁体をベースとしたスピンドバイスの開発につなげていきたい。

我々が取り組んできた有機ラジカルを用いた一連の物質開発では、無機物による磁性体の合成と比較すると、圧倒的に早いペースで多種多様な新規磁性体を生み出すことが可能である。分子の自由度を活用した量子磁性体のデザインは、量子物性の制御を可能にし、新たな量子現象を取り込んだ新材料の開発にもつながる。

### 謝辞

本研究成果は、東京大学物性研究所の河野洋平研究員、橘高俊一郎助教、榊原俊郎教授、大阪府立大学の岡田将孝氏、岡部俊輝氏、岩崎義己研究員、細越裕子教授との共同研究によるものです。

### 参考文献

[1] H. Yamaguchi, M. Okada, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Okabe, Y. Iwasaki, and Y. Hosokoshi, *Sci. Rep.* **7**, 16144 (2017).