

あるが、プロトンが極低温まで動的に揺らいだ状態を維持し続けているのかどうかは定かではない。仮にそうだととしても、プロトンの揺らぎが量子スピン液体にどのような影響を与えているか全く解明されていなかった。

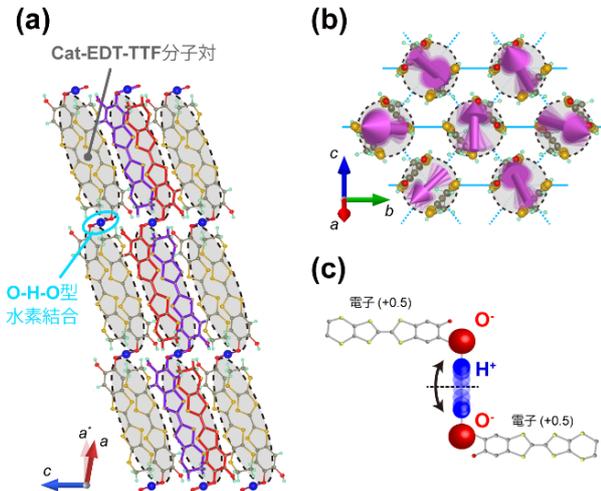


図2 H-Catの結晶構造。(a)電子を担うCat分子同士が、誘電性を担う[O-H-O]⁻¹型の水素結合で連結されている。この構造がH-Catの最も特徴的な点である。(b)2次元(bc面)におけるCat分子の配列。点線で囲んだ2つのCat分子が対を作り、そこに1つのスピン(紫の矢印)が存在する。このスピンは、三角格子上に配列している。(c)[O-H-O]⁻¹型の水素結合の拡大図。図2(a)の赤色もしくは紫色で示したものに対応する。水素結合上のプロトンが動くことで、試料に電荷の偏りが現れて誘電性が生じる。

実験結果と議論

本節では、プロトンダイナミクスとスピン励起を直接的に観測可能な誘電率と熱伝導率を極低温まで測定して、H-Catで実現しているスピン液体の背後にあるプロトン- π 電子結合の効果を多角的に調べた。誘電率測定は、物質中の水素結合系のダイナミクスを調べる有力な手段のひとつであり、KH₂PO₄ (KDP)をはじめとした水素結合型強誘電体の研究において多くの蓄積がある。この知見に基づいてH-Catのプロトンダイナミクスを解析する。

図3(青線)に、H-Catに対して得られた誘電率の温度依存性 $\epsilon_r(T)$ を示す。H-Catの誘電率は、温度を低下させると急激に増大するが、 ~ 7 K以下で飽和する傾向が現れ、2 K以下ではほぼ一定値になる。このH-Catの誘電率とよく似た振る舞いは、ペロブスカイト型酸化物 SrTiO₃ などの量子常誘電体において見られる。量子常誘電状態は、(反)強誘電転移が格子振動の量子揺らぎによって抑制されることで実現する。それ故、熱揺らぎが支配的な高温領域

の誘電率は、通常の Curie-Weiss 則に従って温度低下と共に増大するが、量子効果が顕在化する低温領域では、誘電率の増大が抑制されて一定の値に落ち着く振る舞いを示す。このような誘電率の温度依存性を、量子常誘電状態を記述する Barrett の式を用いて解析したところ、反強誘電的な相互作用が働く電気双極子が揺らぎ続けていることが分かった。この反強誘電的な相互作用の起源は、H-Catの重水素置換体である D-Catの相転移の際の重水素の変位様式から推察できる。D-Catの場合、結晶全体で水素結合部の極性を打ち消しあうように重水素が変位し、結果として反強誘電的な相互作用を持つ電気双極子が生じる。この反強誘電的な相互作用はH-Catにおいても存在するが、プロトンには強い量子揺らぎが存在することで、反強誘電的な秩序化を回避して量子常誘電性が実現していると考えられる。

次にプロトンのダイナミクスが量子スピン液体に及ぼす効果を調べるために、H-Catの誘電率と熱伝導率の結果を、先行研究による磁化率[4]の温度依存性と比較する(図3)。H-Catの熱伝導率測定から、スピンによる熱伝導が支配的となる温度領域は2 K以下と考えられるが、これは誘電率から見積もられるプロトンの量子揺らぎが熱揺らぎに対して支配的になる温度($T_q \sim 2$ K)と一致している。さらに図3に示すように T_q は、量子揺らぎが発達して磁化率がほぼ一定の値になる温度、すなわち量子スピン液体が発現する温度ともほぼ一致している[4]。これは驚くべき事実であり、プロトンの量子揺らぎが π 電子とカップリングすることで新しい量子スピン液体 — 絶対零度まで電気・磁気双極子が揺らぎ続ける量子常誘電性と量子常磁性の共存した量子液体状態 — が安定化していることを意味

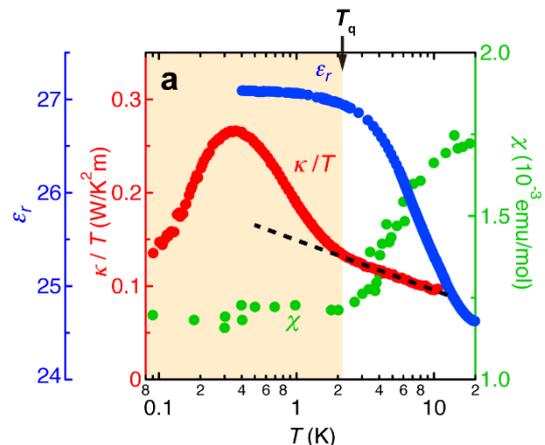


図3 H-Catの誘電率(青色)、熱伝導率(赤色)および磁化率(緑色)の温度依存性。黒色の破線はガイド線を示す。 T_q 以下の影付きの領域では、量子常誘電状態と量子スピン液体が同時に出現している。

