

量子スピン系のマテリアルデザイン

大阪府立大学理学系研究科 山口博則

概要

局在したスピンをもつ物質においては、それらの磁気的な繋がり方を示すスピンモデルが、磁性を特徴付ける支配的な要因となる。量子スピン系においては、スピンの量子性が顕著に現れるスピンモデルが形成されており、特異な量子状態が出現する。スピンの繋がり方を制御してスピンモデルを設計することが可能になれば、新たな量子物性の発現、さらには量子物性の制御による新しいデバイスの開発にも繋がる。本稿では、それらを可能にする有力な候補である有機ラジカル系による磁性体開発に関して、これまでの課題と最近の進展を解説する。さらに、最近筆者たちが実現したユニークなスピンモデルを、量子スピン系研究の観点から紹介する。

1. 量子スピン系の研究

結晶中で磁性を担う電子が局在している物質は、スピン系として扱われる。一方で、完全な局在ではないことを反映して、波動関数の重なりによってスピン間に交換相互作用が働く。それによってスピンの磁気ネットワークが形成されてスピンモデルとなる。スピンモデルにおいては、スピンサイズが小さくスピン間の繋がりが少ないほど、状態の束縛が弱くなり、強い量子揺らぎの効果が現れる。そのような量子スピン系では、スピンの自由度はもはや矢印のような古典的なベクトルでは表すことができなくなり、様々な興味深い量子現象を発現する[1]。最もシンプルな量子スピン系である等方的な Heisenberg 対称性を有した $S=1/2$ 1次元反強磁性鎖に関しては、長距離磁気秩序に向かう臨界的な状態である Tomonaga-Luttinger liquid (TLL) が基底状態であることが厳密に解かれて広く知られている。整数スピンの場合の1次元反強磁性鎖は、いわゆるハルデン鎖として一世を風靡した。1983年にハルデンによって、スピンが半奇数の場合と整数の場合とで異なる基底状態が実現すると予想されて、基底状態がスピンサイズに依存するという相転移の普遍性に反するものであったために当時大きな注目を集めた[2]。その後、実験と理論の両面からの精力的な研究により、ハルデンの予想通りに半奇数の場合は $S=1/2$ と同じく TLL、整数の場合は非磁性シングレット状態を基底状態に取ることが実証された。また、整数スピン系では基底状態と励起状態との間にエネルギーギャップが存在することも重要な特徴であり、そのような系はスピングャップ系と呼ばれる。ハルデン鎖に加えて、ダイマー系、一次元交替鎖、スピンラダーを中心としたスピングャップ系において、磁場でエネルギーギャップが潰れる際のマグノンのボーズ凝縮や磁場誘起 TLL が詳細に調べられてきた。量子スピン系の理解が進んだ近年では、Heisenberg 対称性の下ではスピンサイズとスピンモデルから、基底状態及びエネルギーギャップの有無をある程度予想できるようになっている。さらに、大規模シミュレーション能力を備えるコンピューターシステム技術の急速な進歩に伴って、対称性やスピンサイズが異なる多種多様な1次元鎖の理論的研究が進められている。

量子揺らぎの効果がより顕著に現れる系として、近年ではフラストレーション系が注目を集めている。交換相互作用の競合によりスピンの安定状態が一意的に決まらないために、ベクトルスピンで考える古典的な状態が不安定となる。それによって、一次元系に限らず多次元的なスピンモデルにおいても、量

子的な状態が安定化され易くなる。フラストレーションが生じる原因としては、スピンモデルの幾何学的構造によるものと、長距離の交換相互作用が働く場合とがある。前者では反強磁性相関を持つ三角格子やカゴメ格子などがよく知られている[3]。三角格子は無機磁性体の対称性と相性が良く、今日までに数多くのモデル物質が報告されて、実験と理論で相補的な研究が進められてきた。 $S=1/2$ の系では、動的なシングレット対が安定化した resonating valence bond (RVB) 状態が実現すると予想されて脚光を浴びたが[4]、現在では古典的な 120 度構造が基底状態になると理解されている。カゴメ格子に関しては、スピンの配位数が三角格子よりも少ないために、量子揺らぎの効果がより顕著に現れると期待されている。大規模な厳密対角化や新しい計算科学的手法を用いて精力的な理論研究が進められているが、モデル物質が不足しているため、現在のところ量子状態に関して確かなことは分かっていない。後者の長距離の交換相互作用によってフラストレーションが生じる場合としては、1 次元鎖・正方格子・ハニカム格子に次近接交換相互作用が働く場合がよく調べられてきた。これらの系の中でも反強磁性相関と強磁性相関の両方を含んだタイプのものは、強磁性フラストレート系と呼ばれて最近興味を持たれている。強磁性相互作用によってマグノンが束縛状態を形成し、それがフラストレーションの効果で安定化することで、スピン多極子状態が実現すると期待されている。2 つのマグノンによる束縛状態の場合は、スピンの回転対称性が部分的に消失することで、液晶におけるネマティック相と同じ対称性を持つスピンネマティック状態（スピン多極子状態の一種）が実現すると予想されている[5]。特に次近接相互作用を持つ 1 次元鎖（ジグザグ鎖）に関しては、モデル物質も多く活発な研究が進められている。

上述のように、量子スピン系の研究は、1980 年代以降の実験と理論の協奏がもたらした精到な研究成果により、量子性の根幹となるベーシックなスピンモデルに関して詳細な理解が得られた。さらに近年では、数値解析法と大規模計算技術が目覚ましい発展を遂げ、量子状態に関する定量的なアプローチが可能になると共に、様々な新奇量子状態の発現が理論的に提唱されている。ようやく多彩なスピンモデルにおける多種多様な量子状態の発現と理解に向けた、量子スピンの大海への航海が始まろうとしている。ところがここきてその出航を遅らせているのが、実験的アプローチとしての新たな量子スピン系物質の合成である。近年の物質開発の現状はやや行き詰まり感があり、新規スピンモデルを形成する物質開発手法にブレイクスルーが求められている。その筆頭候補に挙げられるのが、圧倒的な多様性を備える有機磁性体である。

2. 有機磁性体の開発

今日までの磁性研究は、遷移金属元素や希土類元素から成る無機磁性体が主流となって発展を遂げてきた。無機磁性体は元素が構成ユニットであるために組合せの制限により、多くの物質を作り出すことは非常に困難である。また、合成条件として高温、高压などの極限状態を必要とする場合が多く、技術的にも容易ではない。さらに、地球上の存在量が少ないレアメタルの資源確保が近年の問題となっている現状も踏まえる必要がある。一方で、有機物は地球上に数多く存在する炭素、窒素、酸素などの軽元素によって構成されている。分子構造の多様性により、今日までに数 100 万種類にも及ぶ膨大な数の人工的な有機分子の合成が報告されてきた。そのような有機分子に不対電子を持たせてラジカルにすることで、純有機の磁性体が形成される。無機磁性体と比べてはるかに自由度が高く、莫大な数の新規磁性体を生み出すことができると期待されてきた。有機物による磁性体は生体への親和性・デバイスの低エ

エネルギー軽量化・元素戦略の観点から、材料開発に革新をもたらすと考えられている。

しかし実際には、有機物特有の分子構造上の性質が弊害となり、多彩な磁性体の実現には至っていない。そもそも近年の有機ラジカルを用いた磁性研究は、1991年の木下らによる有機強磁性体の発見によって活気づいた[6]。その後、室温有機磁石の実現を目指して、多くの化学者がラジカルを用いた有機磁性体の合成を精力的に進めていった。その主役となったのがニトロキシド系ラジカルであった。これらのラジカルでは、磁性を担う電子の密度（スピン密度）が、分子の比較的狭い領域に局在している。そのため、局所的に非常に強い磁気相関を持つことはできるが、多次元的なスピンモデルを形成するような、複数の方向での強い磁気相関を示す例は非常に少ない。一方で、1つの分子に複数のラジカルを持たせた場合には、室温を優に超える強い分子内の磁気相関が働き、さらに分子軌道のトポロジーを設計することで、その大きさを制御することを可能にしてきた。これらのラジカル以外にも様々なタイプの安定ラジカルが今日までに合成されてきたが、分子間の磁気相関を制御したスピンモデルの設計には至っていない。その主な理由は、スピン密度の非局在化と非平面的な分子構造が相反する性質であることにある。平面的な分子構造の問題点は、その面に対して垂直に伸びる π 軌道の結合によって結晶中で安定な分子配列（平面分子が積層するいわゆるカラム構造）が形成される傾向が強いことである。多くの場合は、不対電子どうしの軌道に大きな重なりが生じて、分子間に支配的な反強磁性相関が働き、一次元鎖や交替鎖などのスピンモデルが形成される。実際に、分子性特有の高い一次元性と軽元素特有のHeisenberg対称性により、一次元系の研究においてはこれまでに重要な一翼を担ってきた。分子の平面構造を崩すには、分子にねじれを導入する必要がある。そのような分子構造の多くは、 π 共役の連続性が抑制され、スピン密度の非局在化に至る傾向が強い。より多彩なスピンモデルを実現するには、非平面的な分子構造によって分子の積層を抑制するとともに、 π 共役を拡張してスピン密度を非局在化させる必要がる。そこに元素修飾の多様性を組み合わせることで、スピンモデルの設計が可能になる。

3. 有機ラジカル系によるスピンモデル設計

筆者らは、これまでの有機ラジカル系の制約を越えた多種多様なスピンモデルの実現を目指して研究を進めてきた。最近のフェルダジルラジカルを用いた物質開発によって、有機物の設計性と多様性を効果的に取り込んだ有機磁性体を作りだすことが可能になったので、その一部をここで紹介したい。

3.1 フェルダジルラジカルの特徴

フェルダジルラジカルにおいては、非平面的な分子構造にスピン密度を非局在化させることが可能になる[7]。図1(a)に示すように、4つの窒素元素から成る中心のリング R_1 がフェルダジルラジカルのものである。ここで、 $A_1 \sim A_3$ に様々な修飾を行うことができる。ここで、 A_2, A_3 の修飾位置が非局在型のスピン密度を成す上で非常に重要な要素となっている。これらはラジカルのものである窒素元素に直接結合しているため、磁性を担う電子の占める分子軌道（singly occupied molecular orbital, SOMO）が A_2, A_3 上にも連続的に形成される。実際に図1(b)に示すような $A_1 \sim A_3$ の全てにフェニル基を修飾したトリフェニルフェルダジル(TPV)

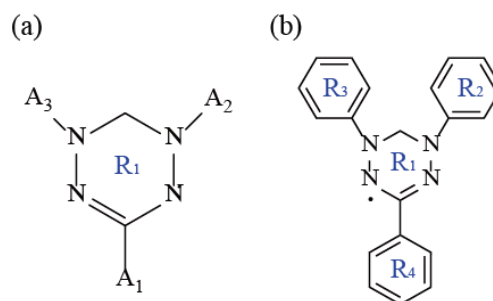


図 1:(a)フェルダジルラジカル。(b) 3つのフェニル基が修飾された TPV.

では、 A_2 , A_3 に修飾したフェニル基 R_2 , R_3 上にもスピン密度が拡がり持つ。それらのフェニル基上では、 π 共役が拡張されて SOMO が拡がっている。 R_1 には 60%程度、 R_2 , R_3 にはそれぞれ 16%程度のスピン密度が分布していることが分かっている。さらに、このフェニル基 R_2 , R_3 と本体となる中心のリングとの間のねじれによって、フェニル基と中心のリングでは SOMO が異なる方向に拡がる。それによって、結晶中ではそれぞれが空間的に異なる方向に π 軌道の重なりを形成することができる。さらに、元素置換によって分子の極性を僅かに変化させることで、 R_2 と R_3 のねじれ方にも大きな違いを持たせることができる。このような π 軌道の重なり方の多様性は、スピンモデル形成の多様性に直結する。また、周囲の複数の分子との間で比較的強い磁気相関が発現し易くなるため、単調な配位数 1 のダイマーや配位数 2 の一次元鎖になる傾向を抑えることができる。加えて、拡張 π 共役系であるこの TPV ベースのラジカルでは、非平面性による立体障害と SOMO の重なりに位相のズレが生じやすい性質が相まって、強磁性的な交換相互作用を発現し易いことも分かってきた。それが強磁性フラストレート系の設計にも有利に働いている。

3.2 元素置換による磁気相関のチューニング

TPV は 3 つのフェルニ基によってラジカル本体が取り囲まれているために、化学的安定性が高い。それによって元素置換による極性変化の影響を受けにくいため、修飾パターンに相当する莫大な数のラジカルを作り出すことができる。これまでにハロゲン元素の種類と修飾位置を組み合わせることで、分子のねじれを設計して分子軌道の制御に取り組んできた。分子軌道の制御は、結晶中での分子

軌道の重なりを制御することに対応し、磁気相関の制御に結び付く。その一例として、スピンラダーにおける磁気相関の変調を紹介する。まず 3-Cl-4-F-V (図 2(a)) において、有機の特性を反映してこれまでに実現例の無かったフェロレッグラダー (図 2(b)) 実現することができた[8]。このスピンモデルに関しては、ラング方向の反強磁性的相互作用 J_{rung} によりスピンギャップが生じることが理論的に予想されていた。量子スピン系研究の観点からは、ラング方向とレッグ方向の相互作用の比率 $|J_{\text{rung}}/J_{\text{leg}}|$ を変化させて基底状態近傍の様子を明らかにすることが目的であり、その後に取り組んだ磁気相関の変調によって多くのことが明らかになった[9-11]。3-Cl-4-F-V では、3 位に Cl、4 位に F が修飾されている。4 位の修飾

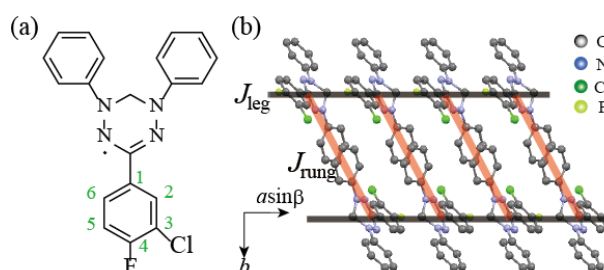


図 2 : (a) 3-Cl-4-F-V の分子構造. 数字は修飾位置. (b) 3-Cl-4-F-V の分子配列とスピンラダー.

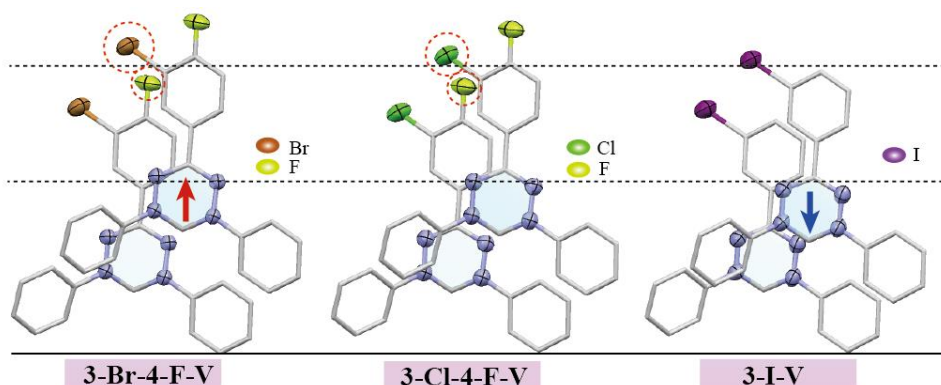


図 3: フェロレッグラダーを形成する 3 種類の有機ラジカル系におけるレッグ方向の分子間接近. 3-Cl-4-F-V を基準にして他の 2 つの積層のズレを示している.

は分子の対称性を変えないため、分子の極性と結晶中での安定分子配列を決めているのは3位のClと考えられた。そこで、3位のClを、イオン半径の異なるBr、Iに置き換えることで、同様な分子配列を持つフェロレッグラダー3-Br-4-F-V、3-I-Vを実現した。図3は各ラジカル結晶におけるレッグ方向の分子間接近を示している。それぞれ3位と4位の元素間の静電反発によって、分子間接近に僅かな変化が生じている。3-Cl-4-F-Vとの違いを比較すると、3-Br-4-F-Vでは4位のFはそのまま、3位の元素がClよりもイオン半径の大きなBrに置き換わっている。それにより元素間に強い静電反発が生じて、積層と垂直な方向で互いに離れるようなシフトが見られる。一方3-I-Vでは、4位にハロゲン元素による修飾が無いことから、元素間の静電反発が弱まり、2つの分子が近づくようにスライドしている。このような分子間接近のシフトは、分子軌道の重なり位相のズレを作り出すために、磁気相関の大きさにも顕著に反映される。同様な効果がラング方向にも生じており、結果として表1に示すような磁気相関の違いが現れた。最初のフェロレッグラダーである3-Cl-4-F-Vに対して、ラング方向とレッグ方向の相互作用の比率である $|J_{\text{rung}}/J_{\text{leg}}|$ を効果的に変化させることで、量子状態の詳細な知見を得ることが可能になった。最近では、分子軌道の制御を通して、特定の磁気相関の符号を反転させることもできるようになり、磁気相関設計性の更なる拡張へと進展している。

表1:フェロレッグラダーの磁気パラメータ。

Material	$ J_{\text{rung}}/J_{\text{leg}} $	$J_{\text{leg}}/k_{\text{B}}$ (K)
3-I-V	0.50	-11.6
3-Cl-4-F-V	0.55	-13.3
3-Br-4-F-V	1.5	-8.3

3.3 ハイブリッドスピニアプローチ

ここでは、有機ラジカル系による磁性体設計に新たな制御パラメータを導入する、という観点で進めている物質開発の一例を紹介する。

磁気状態は、磁気相関に加えて、スピンサイズ、磁気異方性の3つの主要なパラメータによって特徴付けられる。しかし、有機ラジカル系は後者2つの設計性を備えていない。軽元素から構成される有機ラジカルは、スピン軌道相互作用が非常に弱く、実験温度の範囲では殆ど磁気異方性を示さない。スピンサイズを1/2より大きくするには、カップリング反応を用いて一つの分子に複数のラジカルを持たせる必要がある。また、その場合には分子サイズ増大に伴う立体障害が生じる。簡易性・汎用性という観点から、スピンサイズを変える手段としては扱い難い。そこで筆者らは、これまでに開発してきたフェルダジルラジカル系に金属元素の多彩なスピンサイズと磁気異方性を取り込むことを目指して、ハイブリッドスピニアプローチに取り組んできた。この手法では、フェルダジルラジカルを金属元素に配位させて錯体分子を形成させる。それによって、有機ラジカルと金属元素のスピンとの間に強い磁気相関を働かせて、有機-無機ハイブリッドスピンを形成させる。このハイブリッドスピンは、金属元素の原子軌道に由来した磁気異方性も備える。また、金属元素の種類を変えることで、スピンサイズと磁気異方性の変調が可能になる。さらに、分子がユニットであるため、これまでに開発してきた元素修飾を通じた磁気相関の設計を適用することできる。有機ラジカルと金属元素から成る磁性体に関しては、これまでも主にニトロキシド系ラジカルを用いて数多くの合成例が報告されてきた。それらの多くは、有機ラジカルと金属元素の結合によりポリマーを形成させることで、強磁性やフェリ磁性の発現を目指したものであった。有機-無機の錯体分子をユニットとして、その分子間磁気相関に着目したスピンモデル設計は殆ど未開拓である。多くの場合は、有機分子が金属元素を取り囲みクラスターを形成してしまうことが難点の一つであった。また、ハイブリッドスピン間の磁気相関が非常に弱いために、極低温領域での物

性測定が必須となり、実験的に困難な測定対象でもあった。近年ではそのような極低温での基礎物性測定を効率的に行う共同利用研究施設の充実により、ハイブリッドスピンを用いたスピンモデル設計が現実的な量子スピン系物質開発手段となり得る状況になった。

ハイブリッドスピニアプローチの一例をここで紹介する。図 4(a)のように、金属元素に配位するように分子設計を施したフェルダジラジカル *o*-Py-V と 3d 遷移金属元素を含む $M(\text{hfac})_2$ (M は遷移金属元素)を組み合わせた分子性の新規金属錯体 $[M(\text{hfac})_2] \cdot (o\text{-Py-V})$ を合成した。例えば Mn 錯体の場合は、図 4(b)のように、フェルダジラジカル($S_V=1/2$)と Mn^{2+} ($S_{\text{Mn}}=5/2$)の間の分子

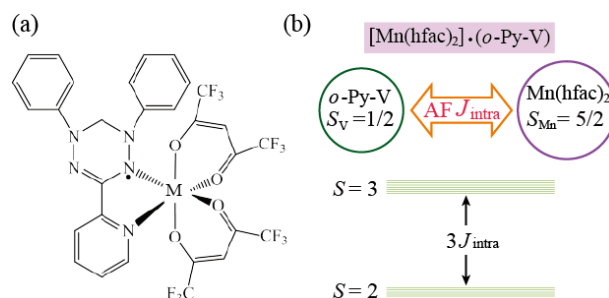


図 4 : (a) $[M(\text{hfac})_2] \cdot (o\text{-Py-V})$ の分子構造. (b) $M=\text{Mn}^{2+}$ での分子内反強磁性相関.

内反強磁性相関 J_{intra} ($H=J_{\text{intra}} \mathbf{S}_V \cdot \mathbf{S}_{\text{Mn}}$) は 325 K と見積もられ、室温よりも十分に低温ではハイブリッドスピン 2 が形成されている。ここで、遷移金属がスピンを持たない Zn 錯体($M=\text{Zn}^{2+}$)では、図 5(a)のように、フェルダジラジカルのみによって $S=1/2$ 強磁性-反強磁性一次元交替鎖が形成されている[12]。Mn 錯体も同様な分子配列であるため、分子をユニットで考えれば、分子間磁気相関によって同様なスピンの繋がりを持つ。従って、図 5(b)のような、スピン 2 の強磁性-反強磁性一次元交替鎖が形成される [13]。このように、ハイブリッドスピニアプローチによって、特定のスピンモデルにおいてスピンサイズの変調が可能になる。さらに、 Fe^{2+} などの遷移金属と組み合わせた場合は、大きな磁気異方性を導入することも可能になる。量子スピン系の研究においては、スピンサイズの違いは定性的に異なる量子状態の実現、磁気異方性の存在は対称性の変化に留まらず格子との結合により多機能性の発現も期待できる。スピンモデル設計において、これらは重要なパラメータとなる。

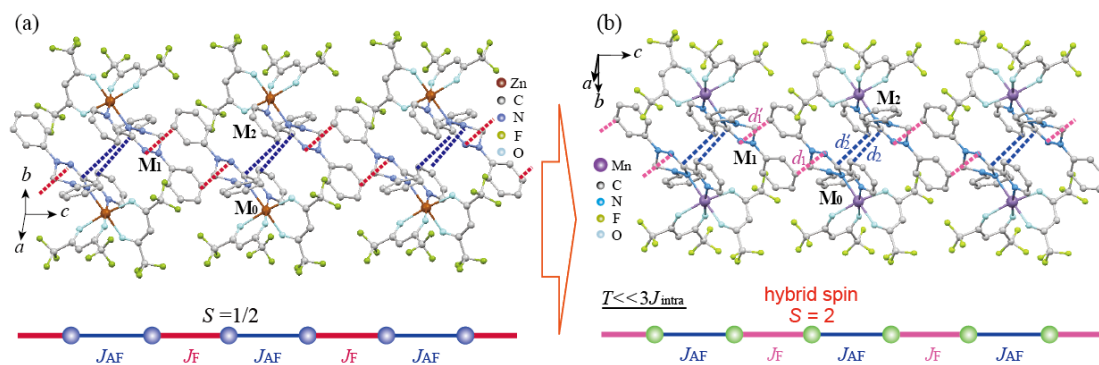


図 5 : (a) $[\text{Zn}(\text{hfac})_2] \cdot (o\text{-Py-V})$ と (b) $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot (o\text{-Py-V})$ の分子配列とスピンモデル.

3. 多彩なスピンモデルがもたらす特異な量子物性

最後に、筆者らがこれまでに実現してきた多彩なスピンモデルの一部を、量子物性にフォーカスして紹介する。

3.1 4 倍周期反強磁性鎖

新規フェルダジラジカル $\beta\text{-2,6-Cl}_2\text{-V}$ は、2,6 位（修飾位置は図 2(a)を参照）に修飾した Cl と中心の N との強い静電反発により、分子が大きくねじれおり、特異な分子配列を形成している。第一原理計算や量子物性の考察から、図 6 に示すような 3 種類の交換相互作用から成る $S=1/2$ の 4 倍周期反強磁性鎖を

形成していることが明らかになった[14]。このような複数の磁気相互作用から形成されるようなユニークな量子鎖の報告例は非常に少ない。無機物特有の対称性と安定性による縛りを受けて、これまでに実現されていないスピンモデルの一例である。このユニークなスピンモデルでは、従来の磁性体では珍しい多彩な量子状態を実現している。特徴的な実験結果としては、図 6 に示すように、磁化曲線にゼロ磁場ギャップと 1/2 磁化プラトーが観測されている。この特異な量子スピン鎖において、一体どのような量子状態が形成されているのかを摂動法を用いた考察で理解することができる。量子スピン系一般において、基底状態を考察する上で非常に重要な近似であるため、ここでは少し詳しく解説する。

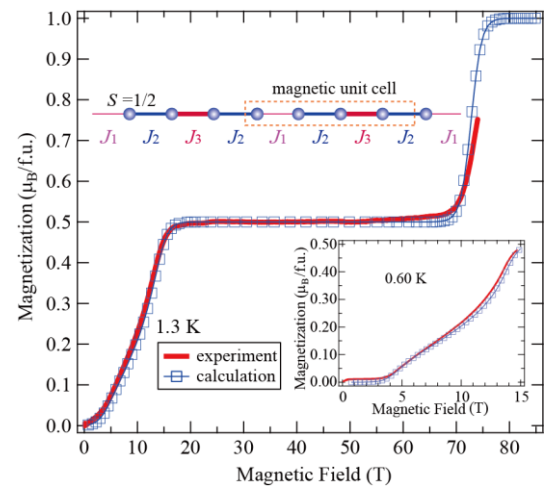


図 6: β -2,6-Cl₂-V の磁化曲線. 理論値は量子モンテカルロ法により計算.

まず、ゼロ磁場での基底状態を考える。3 種類の反強磁性相互作用の大きさは $J_1/k_B = 8.6$ K, $J_2/k_B = 34$ K, $J_3/k_B = 77$ K であることから、低温領域 ($T \ll J_3/k_B$) では図 7(a) のように最も大きな J_3 による $S=1/2$ のシングレットダイマーが形成されていると考えられる。一見すると、このときに残されたスピンは J_1 によってシングレットダイマーを形成するために、結果として 2 種類の孤立したダイマーが基底状態となる、と考えられる。しかし、 J_2 がある程度の大きさを持つ場合は、 J_3 によるトリプレット励起を経由した 2 次の摂動項によって、残されたスピン間に実効的な相互作用 J_{eff} が働く。その場合は、図 7(a) のようなボンド交替鎖の有効モデルを考えなければならない。 J_3 によるトリプレット励起を介した相互作用 J_{eff} を評価するために、図 7(a) のように 4 サイトのスピンを取り出して考える。これらのスピンハミルトニアンは、

$$\hat{H} = J_2 \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + J_3 \mathbf{S}_B \cdot \mathbf{S}_C + J_2 \mathbf{S}_C \cdot \mathbf{S}_D$$

となる。ここで、十分に低温であり、 J_3 で繋がるサイトがシングレットを形成していると仮定して、 J_2 を摂動として取り扱う。B、C サイトの状態を $|BC\rangle$ と表すと、シングレット状態 $|S\rangle$ とトリプレット状態 $|T_1\rangle$ 、 $|T_0\rangle$ 、 $|T_{-1}\rangle$ は、

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |T_1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |T_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |T_{-1}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

と記述できる。ここで、矢印は $S=1/2$ のスピンの自由度を表している。4 サイトの状態 $|A, BC, D\rangle$ を表現する場合には、表記を簡略化するために、B、C サイトに関しては上記の表現を用いる。 J_3 のみが存在する場合の基底状態は、B、C サイトがシングレットを形成して、A、D サイトのスピンには自由度が残って

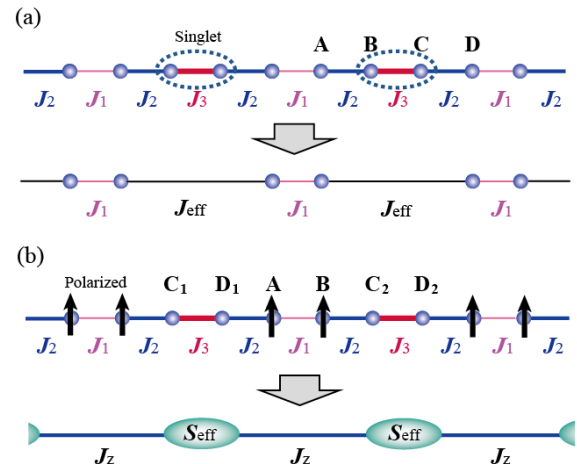


図 7: β -2,6-Cl₂-V の低温領域における実効的なスピンモデル. (a) 1/2 磁化プラトー以下、(b) 1/2 磁化プラトー以上の磁場領域.

いる。よって、基底状態は $|\text{BC}\rangle$ がシングレットの任意の状態であり、4重に縮退した

$$|\uparrow, S, \uparrow\rangle, \quad |\uparrow, S, \downarrow\rangle, \quad |\downarrow, S, \uparrow\rangle, \quad |\downarrow, S, \downarrow\rangle \quad (1)$$

となる。励起状態は $|\text{BC}\rangle$ がトリプレット $|T_1\rangle$ 、 $|T_0\rangle$ 、 $|T_{-1}\rangle$ の場合の12状態であり、エネルギー差は J_3 となる。これらの4つの縮退した基底状態に、 J_2 の影響を摂動として取り入れることで、AサイトとDサイトの間の相互作用 J_{eff} を導く。1次の摂動では基底状態の縮退は解けず、 J_2 の寄与は現れない。そこで、2次摂動による有効ハミルトニアン $\square_{\text{eff}}^{(2)}$ を考える。その行列要素は、 X 、 Y を基底状態、 n を励起状態とすると、

$$\langle X | \square_{\text{eff}}^{(2)} | Y \rangle = - \sum_n \frac{\langle X | J_2 \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + J_2 \mathbf{S}_C \cdot \mathbf{S}_D | n \rangle \langle n | J_2 \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + J_2 \mathbf{S}_C \cdot \mathbf{S}_D | Y \rangle}{J_3}$$

で与えられる。4種類の基底状態の組み合わせで、12種類の励起状態についての和を取ることで、行列要素が求められる。(1)の順序で定義した基底状態の空間で行列要素を書き下すと、

$$\begin{pmatrix} -\frac{J_2^2}{4J_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{J_2^2}{2J_3} & \frac{J_2^2}{4J_3} & 0 \\ 0 & \frac{J_2^2}{4J_3} & -\frac{J_2^2}{2J_3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{J_2^2}{4J_3} \end{pmatrix} = -\frac{3J_2^2}{8J_3} + \frac{J_2^2}{2J_3} \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$$

と表すことができる。右辺第2項は、 $S=1/2$ の反強磁性ハイゼンベルグ相互作用に対応しており、A、Dサイト間に実効的な反強磁性相互作用 $J_{\text{eff}} = J_2^2/2J_3$ が働くことを示している。従って、元の4倍周期鎖に戻れば、1/2磁化プラトー以下の磁場領域 ($H \ll J_3$) では、低温領域での有効模型として J_1 と J_{eff} による反強磁性交替鎖、

$$\square_{\text{eff}} = J_1 \sum_i \mathbf{S}_{2i} \cdot \mathbf{S}_{2i+1} + J_{\text{eff}} \sum_i \mathbf{S}_{2i-1} \cdot \mathbf{S}_{2i}$$

で考えることができる。それぞれの大きさは、 $J_1/k_B = 8.6 \text{ K}$ 、 $J_{\text{eff}}/k_B = 7.5 \text{ K}$ と見積もられることから、 J_1 によるシングレットダイマーが形成され、それによるゼロ磁場ギャップが観測されている。さらに、ゼロ磁場ギャップが潰れた磁場領域では、比熱の測定から長距離秩序状態への相転移が観測されており、この実効的な反強磁性交替鎖による磁気秩序状態が形成されている。このとき、 J_3 によるシングレットは残ったままなので、量子揺らぎを伴うシングレット状態と磁気秩序状態が共存したユニークな状態となっている。

次に、1/2磁化プラトー以上の磁場領域を考える。プラトー領域では、図7(b)に示すように、A、Bサイトのスピンは磁場方向へと完全に偏極($|T_1\rangle$)しており、自由度を持たない。磁場増加によるプラトーの終わりは、C、Dサイトのシングレット状態が破壊されることに対応している。このプラトーの終端近傍におけるC、Dサイトでは、 J_3 によるシングレット状態 $|S\rangle$ と磁場によって安定化する偏極状態 $|T_1\rangle$ とのエネルギー差が、その他の状態 $|T_0\rangle$ 、 $|T_{-1}\rangle$ と比較すると小さくなっている。これらの状況を考慮すると、十分に低温では、A、Bサイトの状態を $|T_1\rangle$ 、C、Dサイトの状態を $|S\rangle$ と $|T_1\rangle$ のみに限定した近似を行うことができる。そこで、前段の有効モデルの議論と同様に、 J_2 の影響を摂動として扱うために、図7(b)のように6サイトのスピンを取り出して考える。これらのスピンハミルトニアンは、

$$\square = J_3 \mathbf{S}_{C1} \cdot \mathbf{S}_{D1} + J_2 \mathbf{S}_{D1} \cdot \mathbf{S}_A + J_1 \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + J_2 \mathbf{S}_B \cdot \mathbf{S}_{C2} + J_3 \mathbf{S}_{C2} \cdot \mathbf{S}_{D2} - g\mu_B H \sum_i S_i^z$$

となる。これらの状態を J_2 の項を無視して $|C_1 D_1, AB, C_2 D_2\rangle$ の形で表現すると、プラトーの終端近傍で考えるべき状態は、

$$|S, T_1, S\rangle, \quad |S, T_1, T_1\rangle, \quad |T_1, T_1, S\rangle, \quad |T_1, T_1, T_1\rangle \quad (2)$$

の4つとなる。A、Bサイトの状態は常に $|T_1\rangle$ であるため、 C_1 、 D_1 サイトと C_2 、 D_2 サイトの状態に着目して、それぞれ便宜上、(2)の記載順に $|S, S\rangle$ 、 $|S, T_1\rangle$ 、 $|T_1, S\rangle$ 、 $|T_1, T_1\rangle$ と表す。これらの状態に J_2 の影響を摂動として取り入れる。ハミルトニアン H の J_2 に関する項に対して状態間の行列要素を計算すると、1次の摂動の効果によって、行列要素の対角成分が現れ、

$$E_{S,S}^{(1)} = 0, \quad E_{S,T_1}^{(1)} = J_2/4, \quad E_{T_1,S}^{(1)} = J_2/4, \quad E_{T_1,T_1}^{(1)} = J_2/2$$

となる。これらは、1次の摂動項により、シングレット状態 $|S\rangle$ は磁化を持つ $|T_1\rangle$ に比べて $J_2/4$ だけエネルギーが低くなることを意味している。さらに、前段同様に2次摂動の有効ハミルトニアンによる行列要素も計算して、(2)の順序で定義した基底状態の空間で2次摂動までの全てを考慮した有効ハミルトニアンを書き下すと、

$$\begin{pmatrix} \frac{J_3}{4} + \frac{J_2}{2} - 2g\mu_B H & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{J_3}{4} + \frac{J_2}{4} - (2J_3 - J_1)X - g\mu_B H & J_1 X & 0 \\ 0 & J_1 X & -\frac{J_3}{4} + \frac{J_2}{4} - (2J_3 - J_1)X - g\mu_B H & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3J_3}{4} - (6J_3 - 4J_1)X \end{pmatrix}$$

となる。ここでは簡単のため、共通の定数項は除き、 $X = J_2^2/16J_3(J_3 - J_1)$ としている。この有効ハミルトニアンは、

$$-\frac{J_3}{2} + \frac{J_2}{4} - \frac{5J_3 - 3J_1}{2}X - g\mu_B H + \begin{pmatrix} \frac{J_z}{4} - h_{\text{eff}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{J_z}{4} & \frac{J_{xy}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{J_{xy}}{2} & -\frac{J_z}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{J_z}{4} + h_{\text{eff}} \end{pmatrix} \quad (3)$$

と表すことができる。第1項は定数項で、第2項はXXZ型の相互作用 J_z 、 J_{xy} とその有効磁場 h_{eff} に対応している。それぞれ、

$$J_z = -\frac{J_2^2}{8J_3}, \quad J_{xy} = \frac{2J_1 J_2^2}{16J_3(J_3 - J_1)}, \quad h_{\text{eff}} = g\mu_B H - J_3 - \frac{J_2}{2} - \frac{J_2^2(2J_1 - 3J_3)}{8J_3(J_1 - J_3)}$$

の関係になっている (h_{eff} に関しては、後述の有効スピンで考えた場合の係数の補正を加えている)。各パラメータを代入することで、相互作用の大きさは $J_z/k_B = -1.9$ K、 $J_{xy}/k_B = 0.24$ K と見積もられる。ここで、(3)の行列においては、各スピンのペアが成す状態を基底状態としているので、 J_3 で繋がれたスピン対の状態を有効スピン S_{eff} として、

$$S_{\text{eff}} = \begin{cases} |\uparrow\rangle = |T_1\rangle \\ |\downarrow\rangle = |S\rangle \end{cases}$$

と表すと、 S_{eff} に関する有効模型のハミルトニアンは、

$$\square_{\text{eff}} = J_z \sum_{ij} S_{\text{eff},i}^z \cdot S_{\text{eff},j}^z + J_{xy} \sum_{ij} (S_{\text{eff},i}^x \cdot S_{\text{eff},j}^x + S_{\text{eff},i}^y \cdot S_{\text{eff},j}^y) - h_{\text{eff}} \sum_i S_{\text{eff},i}^z$$

となる。 S_{eff} による弱い反強磁性 XY 型相互作用 J_{xy} を伴った J_z によるイジング型強磁性一次元鎖となっている。 $h_{\text{eff}}=0$ を境にスピンの向きを反転させる一次転移が生じていると考えることができる。元の状態との対応では、1/2 磁化プラトーが $|\downarrow\rangle$ 、飽和磁化が $|\uparrow\rangle$ となる。 J_{xy} と J_z の大きさによっては、実効スピンによる TLL の実現も期待できるユニークなスピンモデルと考えることができる。

3.2 五角形から成るフラストレート系

前節 β -2,6- Cl_2 -V の結晶多形である α -2,6- Cl_2 -V (分子構造は同じ) においても、分子の大きなねじれの影響で、特異な分子配列が形成されている。図 8 のように、五角形が部分的に頂点を共有して三次元的に広がるスピンモデルを形成している[15]。競合する磁気相関が働くフラストレーション系では、量子スピン液体やカイラリティーに起因する物性等、数多くの革新的な研究テーマが提唱され、近年精力的に研究が進められてきた。それらにおいては、主に三角形をベースとしてフラストレーションが生じている。五角形をベースとしたスピンモデルにおいても同様なフラストレーションが生じるが、無機物の対称性と安定性からは形成が困難であった。この α -2,6- Cl_2 -V は、五角形をベースとした初めての量子的なスピンモデルとなっている。

このスピンモデルには、図 8 のように、2 つの非等価なスピンのサイト α 、 β が存在する。 α サイトは配位数 2 であり、2 つの β サイトと繋がっている。一方、 β サイトは配位数 4 であり、1 つの α と 3 つの β サイトと繋がっている。第一原理計算から予想されている相互作用の値は、 $J_1/k_B = -1.6$ K、 $J_2/k_B = 3.9$ K、 $J_3/k_B = 3.3$ K となっており、 $J_1 - J_3 - J_2 - J_3 - J_1$ から成る五角形によってフラストレーションが生じている。また、磁気的なユニットは、2 つの α サイトと 4 つの β サイトから成る 6 つのスピンで構成されている。

量子性が顕著に現れている磁化曲線の振る舞い (図 9) を基に、量子状態を考察することができる。まず、明瞭な 1/3 磁化プラトーが観測されていることが分かる。6 スピンの磁気ユニットであることを考慮すると、この 1/3 の磁化は α サイトのスピンから来るものであると考えられる。さらに、比熱ではゼロ磁場及び 1/3 磁化プラトー以下の磁場領域で、相転移が観測された。つまり、1/3 磁化プラトー以下の磁場領域(i)では、 α サイトのスピン間の相互作用 (紙面の都合上割愛するが、前節同様に高次の摂動によって三次元的な繋がりが見積もられる) によって、反強磁性的な磁気秩序状態が形成されている。1/3 磁化プラトー領域(ii)では、図 9 のイラストに示すように α サイトのスピンが完全に磁場方向へと偏極している。このとき、 β サイトのスピンは消失しているので、反強磁性相関である J_2 もしくは J_3 によって非磁性状態が形成されて、励起状態間にエネルギーギャップが生じていると予想できる。実際に、比熱の測定からエネルギーギャップの存在を示唆するショットキー型の振る舞いが観測されている。ギャップの潰れた領域(iii)では、 α サイトのスピンは偏極して自由度を持たないので、 β サイトのスピンのみを

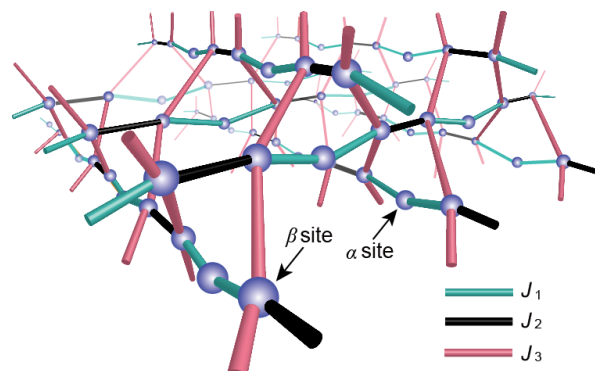


図 8: α -2,6- Cl_2 -V のねじれた五角形から成るスピンモデル。 J_1 は強磁性、 J_2 、 J_3 は反強磁性。

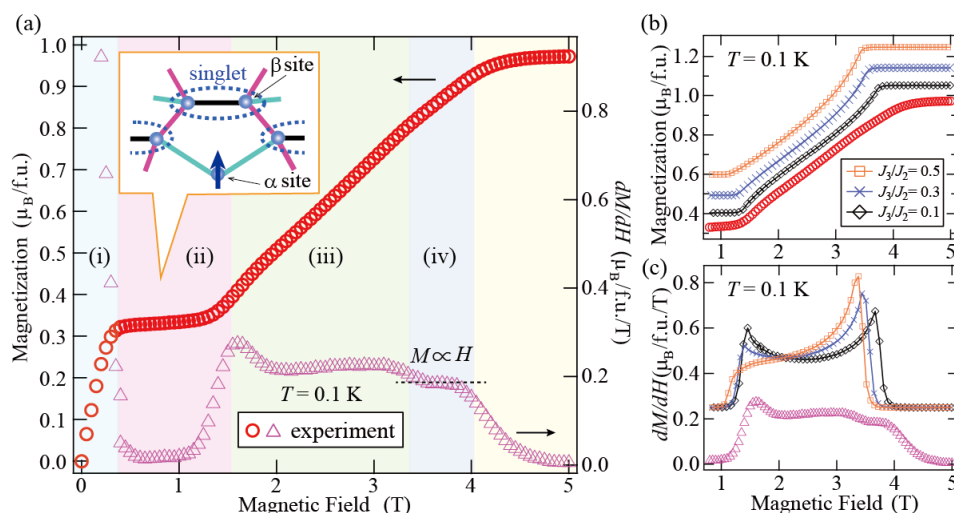


図9: α -2,6-Cl₂-V の磁化曲線とその磁場微分. (b, c) J_2 と J_3 から成るスピンモデルを仮定した場合の、量子モンテカルロ法による計算値との比較.

考えることで定性的な議論が可能になる。 β サイトのスピンの状態を決めているのは 2 種類の反強磁性相互作用 J_2 、 J_3 であり、この大小関係によって定性的な違いが生じる。 $J_3/J_2 \ll 1$ の場合は、 J_2 によるシングレットダイマーが形成されてエネルギーギャップが生じる。このとき、ギャップの潰れる磁場近傍 (1/3 磁化プラトーの始端) では、スピンギャップ系特有の $\sqrt{H}$ に比例した磁化の立ち上がりを示す。一方で、 $J_3/J_2 \gg 1$ の場合は、 J_3 によって TLL を基底状態に持つ反強磁性一次元鎖が支配的になるために、エネルギーギャップは減少して磁化は緩やかに増加する傾向が高まる。実験値では、1/3 磁化プラトーの始端において、僅かながら $\sqrt{H}$ 型の振る舞いが観測されている。さらに、磁化の磁場微分 (dM/dH) を見ると、明瞭なピークが見られることが確認できる。この程度の振る舞いを再現するように、 J_3/J_2 の値を大まかに見積もることができる。図 9(b)、9(c) に示すように、量子モンテカルロ法による J_2 と J_3 だけから成るスピンモデル (フラストレーションを持たない) における計算値との比較から、 $J_3/J_2 \ll 1$ の描像で考えられると判断できる。このようなスピンギャップ系では、計算値が示すように、飽和磁場の近傍でもギャップが潰れる近傍と同様な磁化の変化が通常は観測される。ところが、この系においては、飽和近傍の領域(iv)では、 dM/dH が一定の値を示す特異な傾向が観測された。ここまでの議論で示した、 α サイトと β サイトの状態を切り離して捉えたフラストレーションを持たないモデル、つまり偏極した α サイトのスピンの β サイトのシングレットダイマーでは、この振る舞いは説明することができない。従って、フラストレーションの効果に起因したものであると考えられる。磁場の増加によって β サイトのエネルギーギャップが潰れることで、磁気モーメントが復活して、改めてフラストレーションによる効果が強められていると考えられる。磁場中の比熱では、この領域において、何らかの相転移に向かうような振る舞いが観測されている。強磁性相互作用 J_1 によって安定化された 3 つのマグノンの束縛状態が、飽和磁場近傍で新奇スピン多極子状態をもたらしているのではないかと期待されている。

4. おわりに

本稿では、筆者らのこれまでの研究内容を中心に、有機物の設計性と多様性を活用した磁性体の開発を紹介した。無機物による磁性体の合成と比較すると、圧倒的に速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になっている。さらに最近では、キャリアドープによる磁性半導体の形成にも成功しており、今後はデバイスへの応用も視野に入れたマテリアルデザインへと繋げていく予定である。そのベースとなっているフェルダジラジカルは、決して特別な性質を備えたラジカルではないことに留意してもらいたい。同様な性質を備える他のラジカルを用いることでも、同様な物質設計が可能であり、各々の性質を反映してより多様な物質開発に繋がる。有機物による磁性体の研究は、まさに化学と物理の複合領域であり、これからの科学の発展において新たな屋台骨ともなり得る。本稿が、若い科学者の皆さんにとって、有機物を用いた磁性体の開発を始めるきっかけとなれば幸いである。

参考文献

- [1] T. Giamarchi, *Quantum Physics in One Dimension* (Oxford University Press, Oxford, 2004).
- [2] F. D. M. Haldane, Phys. Lett. **A93** (1983) 464.
- [3] L. Balents, Nature **464** (2010) 199.
- [4] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8** (1973) 153.
- [5] A. F. Andreev and I. A. Grishchuk, JETP **60** (1984) 267.
- [6] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. **186** (1991) 401.
- [7] B. D. Koivisto and R. G. Hicks, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 2612.
- [8] H. Yamaguchi, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, Y. Shimura, N. Kase, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 157205.
- [9] H. Yamaguchi, H. Miyagai, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, K. Okunishi, and Y. Hosokoshi, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 033707.
- [10] H. Yamaguchi, H. Miyagai, M. Yoshida, M. Takigawa, K. Iwase, T. Ono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Shimokawa, T. Okubo, K. Okunishi, A. Matsuo, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B **89** (2014) 060413(R).
- [11] H. Yamaguchi, H. Miyagai, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B **91** (2015) 125104.
- [12] H. Yamaguchi, Y. Shinpuku, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B **91** (2015) 085117.
- [13] H. Yamaguchi, Y. Shinpuku, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, M. Hagiwara, T. Kawakami, K. Iwase, T. Ono, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B **93** (2016) 115145.
- [14] H. Yamaguchi, T. Okubo, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B **88** (2013) 174410.
- [15] H. Yamaguchi, T. Okubo, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Araki, K. Iwase, N. Amaya, T. Ono, and Y. Hosokoshi, Sci. Rep. **5** (2015) 15327.