

スピン梯子化合物およびその周辺物質

京都大学化学研究所 東 正樹、高野幹夫

§ 1 はじめに

高温超伝導フィーバーが一段落した後、筆者のような無機系の新物質探索を行う研究者が注目したのは低次元スピンギャップ物質であった。これは、 Y_2BaNiO_5 がハルデン物質であることが見いだされ[1]、さらに CuGeO_3 におけるスピンパイエルス転移が発見されたこと[2]、また、比較的なじみ深い化合物であった SrCuO_2 や Sr_2CuO_3 が 1 次元反強磁性体の良いモデル物質であると認識されたこと[3]などがきっかけとなっている。1 次元スピンギャップ反強磁性体は大きく $S=1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性ボンド交代鎖[4]、 $S=1/2$ ハイゼンベルグスピン梯子[5]、 $S=1$ 鎖（ハルデン物質）[6]に分けられる。スピンパイエルス転移は一様な $S=1/2$ 鎖からボンド交代鎖への、構造転移を伴った転移である。これらの物質では、基底状態において隣り合う 2 つ 1 組の $S=1/2$ が一重項（シングレット）対を組み、三重項（トリプレット）の励起状態との間にスピンギャップと呼ばれるエネルギーギャップを持つ。本稿では筆者が扱っている $S=1/2$ ボンド交代反強磁性鎖 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 高压相[7-10]、2、3 本足スピン梯子物質 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ [11-16]とその不純物置換効果[17-21]、そして、3 つの $S=1/2$ が組を作るスピントライマー物質 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ [22,23]について研究の現状をまとめる。なお、スピン梯子化合物については優れたレビュー[5]があるので、そちらも参照されたい。

§ 2 $S=1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性ボンド交代鎖 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 高压相

1992 年に Dagotto、Riera、Scalapino が量子スピン梯子を提唱し、超伝導の可能性について議論したとき[24]、彼らがモデル物質として考えていたのは $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [7, 25, 26]であった。この物質はブタン→無水マレイン酸変換の触媒として古くから知られていたもので、磁性については 1987 年に Johnston によって調べられ、基底状態が非磁性のシングレット状態であることが報告されていた[25]。当時は梯子の理論が無かったため、ここでは磁化率の温度変化がボンド交代鎖モデル

$$H = \sum_i \{J_1 S_{2i} \cdot S_{2i+1} + J_2 S_{2i+1} \cdot S_{2i+2}\}, \quad J_1 = 131.4 \text{ K}, \quad \alpha = J_2 / J_1 = 0.7$$

を仮定してよく説明できることが示された。図 1 (a, b) にこの物質の結晶構造を示す。バナジウムは 4 価で $S=1/2$ を持っており、酸素の作るピラミッドの中に入っている。2 つ 1 組の VO_5 ピラミッドが辺共有でつながり、これと PO_4 四面体が頂点共有しながら連なって結晶を形作っている。一見すると a 軸方向に伸びる V-O-V 結合が最も大きな反強磁性相互作用

($J > 0$) を媒介して梯子の足を形成し、辺共有ピラミッド間の2本の 90° V-O-V 結合が梯子の横木を作るように思える。実際 Barns と Riera によって示されたように、帯磁率の温度変化は梯子、ボンド交代鎖のどちらを仮定してもうまく説明できる[27]。ところが、1997年に Garrettらによって行われた単結晶試料の中性子散乱実験の結果は、梯子モデルとは相容れない物であった。最も分散が強いのは梯子の横木方向で、足方向の相互作用は弱く、強磁性的だったのである[28]。即ち、この化合物には PO_4 を介した2本の V-O-P-O-V 結合と、辺共有ピラミッド間のこちらも2本の V-O-V 結合の繰り返しが作る、ボンド交代反強磁性鎖モデルが当てはまる事が判明したのである。また、強い方の反強磁性相互作用 (J_1) を媒介するのは結合距離の長い V-O-P-O-V 結合であるとされた。このことは直感的には理解しがたいが、同様の PO_4 を介した V-O-P-O-V 結合をもつダイマー物質、 $\text{VODPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{D}_2\text{O}$ においても同程度の大きさの反強磁性相互作用が見積もられていること[29]から、妥当だとされている。また、この実験と先に行われた粉末試料での実験[30]は共に、磁化率の温度依存が示す 3.12 meV (36.2K) のギャップの他に、約2倍の大きさ、5.72 meV (66.4K) のスピンギャップの存在を示していた。当初これは Yhrig らの予言した two magnon excitation によるもの[31]だと考えられたが、後に行われた強磁場磁化過程[32]、NMR[32,33]の測定から、結晶学的に異なる2種類の一次元鎖 (図1 (a) の Chain 1、Chain 2) がたまたま約2倍のギャップを持っているということが明らかになった(菊池氏の稿を参照)。 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 常圧は4つの V^{4+} サイトを持つた

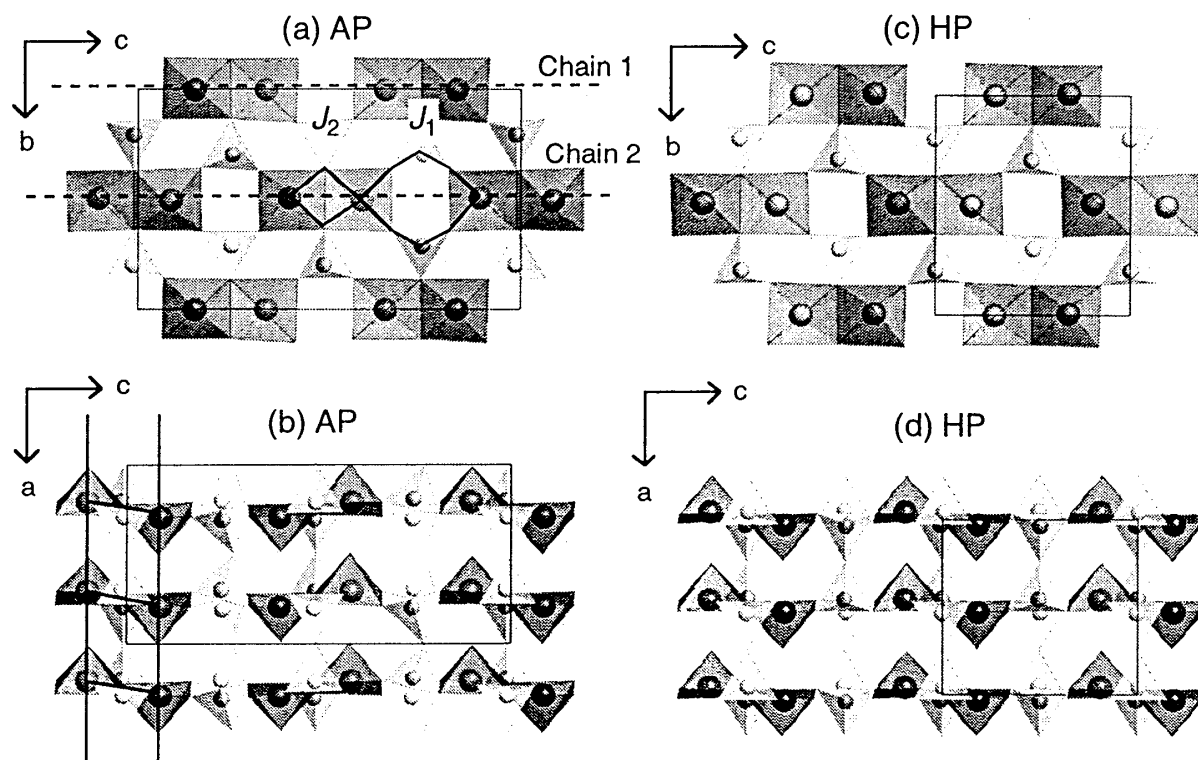


図1 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 常圧相(a,b)と高圧相(c,d)の結晶構造。大きい丸は V^{4+} 、小さい丸は P^{5+} イオン。

め、一次元鎖にも2つの種類が生じているのである。

我々は、この $(VO)_2P_2O_7$ を2GPa、700℃程度の条件で処理すると、より単純な構造を持つ高压相が得られることを見いだした[7,8]。図1(c,d)に示すように、この物質も常圧相と

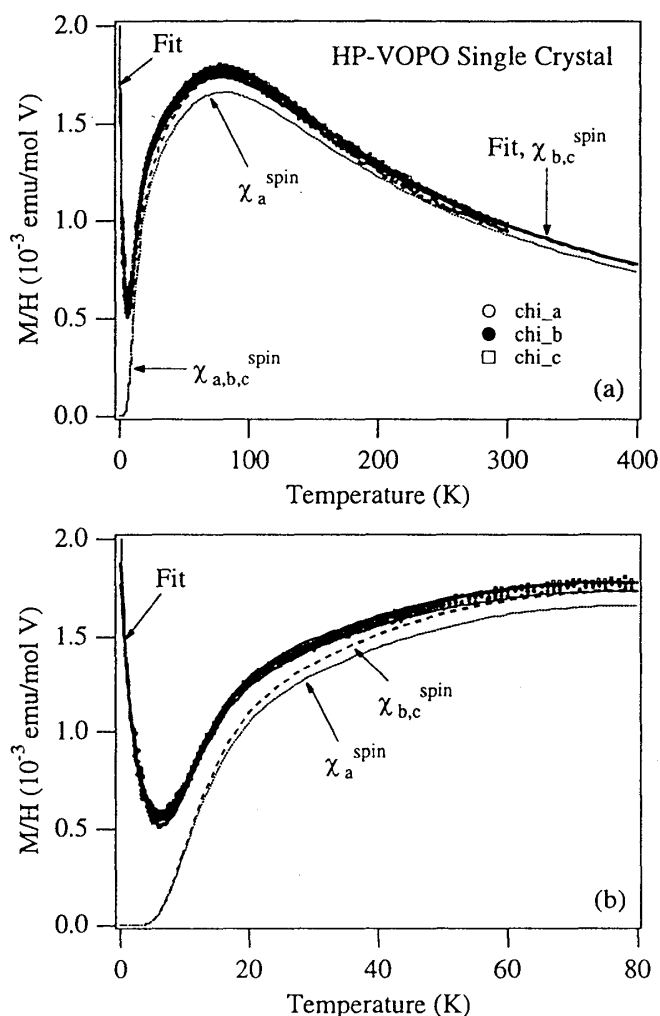


図2 $(VO)_2P_2O_7$ 高压相単結晶の帯磁率温度変化。

同じく VO_5 のピラミッドと PO_4 の四面体から成っているが、その配列はより規則的である。また、ac 面（我々の軸の定義は Garrett らの物とは b, c 軸が入れ替わっている事に注意）を見ると、常圧相ではそれらの並びが上向き、上向き、下向き、下向きであるのに対し、高压相では上、下、上、下であるため、c 軸長が約半分になっている。bc 面を見ると高压相は常圧相とほぼ同じで、V-O-P-O-V と V-O-V の繰り返しから成る鎖も残っている。ただし、高压相は対称性が高く、結晶学的にバナジウムサイトのひとつしかないため、ボンド交代鎖も1種類だけである。このため、モデル物質としては常圧相よりも適当であると言えよう。更にこの化合物は、高压相であるにも関わらず1mm角程度の単結晶を得ることができる[9]。図2は単結晶試料の各結晶軸方向に沿った帯磁率の温度変化である。異方性は小さく、降温と共にまず一次元性を示すブロードな極大が約80Kに現れ、続いてスピンギャップの存在を反映して帯磁率は指数関数的に減少す

る。低温で再び上昇に転ずるが、これは鎖端、または過剰酸素が作るバナジウム5価に起因する不対スピンによる物である。

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_{\text{imp}} + \chi_{\text{spin}}$$

χ_0 ：温度に依存しない項、 $\chi_{\text{imp}} = C_{\text{imp}} / (T - \theta_{\text{imp}})$ 、 χ_{spin} ：スピン磁化率

として、磁化率の解析を行った結果を表1に示す。スピン1/2ボンド交代鎖の磁化率の温度依存性は古くは Bonner と Fisher[4]によって計算され、フィッティングには Hatfield の解析的な式[34]がよく使われる。しかしながらこの式は $T > 0.25J$ の高温域でのみ有効である。ま

物理量	a軸	b軸	c軸
g (Determined by ESR, fixed)	1.928(1)	1.974(1)	1.971(1)
χ_0 (10^{-5} emu/molV)	3.4(2)	-0.9(2)	0.0(2)
C_{imp} (10^{-3} emu K/mol V)	3.40(6)	3.90(6)	4.39(7)
θ_{imp} (K)	-2.48(9)	-1.98(8)	-2.75(9)
J_1 (K)	131.6(1)	←	←
J_2 (K)	114.6(2)	←	←
α	0.8709(5)	←	←
Δ	33.4(2)	←	←

表1 (VO)₂P₂O₇ 高压相単結晶磁化率温度変化の解析結果。

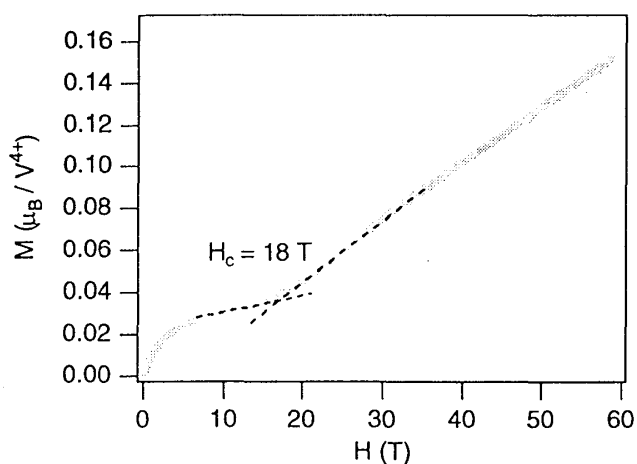
た、Barns と Riera[27]による計算もあるが、こちらは $0.6 \leq \alpha \leq 0.8$ でしか使えない。最近 Johnston らによって QMC と TMRG とによる全温度、全 α 領域の計算が行われた[35]ので、ここではその結果を用いてフィッティングを行った[9, 10]。20K 以下でのやや急激な帯磁率の減少も良く再現されている。なお、 g 値は単結晶試料の ESR 測定で求められた値を用いた。こうして見積もった不純物スピンの寄与を差し引き、10K 以下のデータを一次元スピン

ギャップ化合物に一般に適用される式 [1,36]、

$$\chi(T) = aT^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$$

でフィットした結果も同じように $\Delta = 33$ K を与えた。また、菊池氏の稿に詳しくレポートされているように NMR の T_1 、ナイトシフトの温度変化からも同様の結果が得られている。

このスピンギャップの存在は磁化過程 [8]、中性子散乱でも確かめられている。図 3 は粉末試料の磁化過程で、不純物スピン

図3 (VO)₂P₂O₇ 高压相の強磁場磁化過程。

を反映した Brillouin 関数的な振る舞いに引き続き、18 T 以上では磁化が直線的に増加している。singlet 基底状態と triplet 励起状態の間のギャップは磁場中では

$$\Delta(H) = \Delta - g\mu_B H$$

で与えられるので、ギャップが 18 T で閉じるならば、 Δ は 23 K である。磁場の増大に従って 60T まで磁化は単調に増加し、常圧相で観測されたような 2 段階の増加は見られなかった。同じように粉末試料の中性子散乱実験でもギャップが一つだけ観測された。図 4 は原研 3 号炉の TOPAN を用いて測定された非弾性散乱 ($E_i = 14.7$ meV, $q = Q_c$) のデータで、2.15 meV (25.5 K) のスピンギャップがあることがわかる。これらの結果は (VO)₂P₂O₇ 高压相がスピン

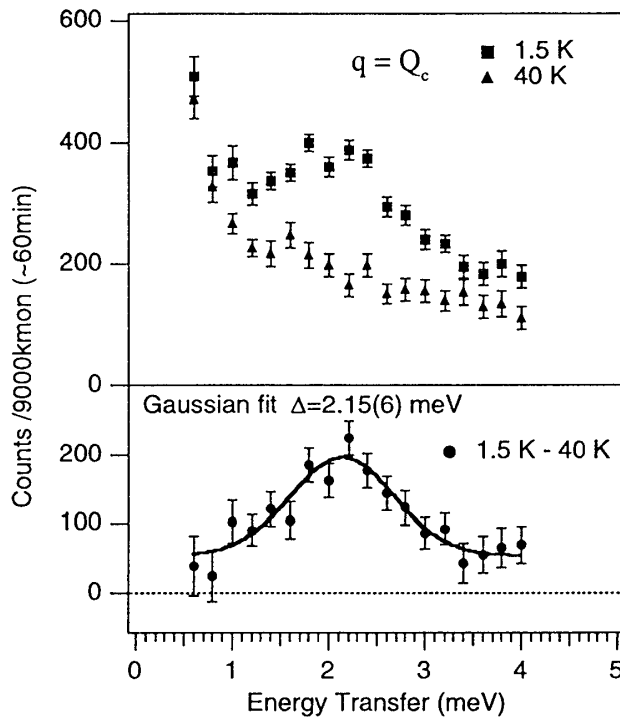


図4 $(VO)_2P_2O_7$ 高压相粉末試料の中性子非弾性散乱。Ei=14.7 meV, 30'-30'-S-30'-30' PG(mono)。

ギャップを1つだけ持つことを示しており、常圧相で観測された2つのギャップの起源が2種類のスピン鎖であることを支持している。このように、高压相は $S=1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性ボンダ交代鎖の良いモデル物質であり、研究の舞台として適していると言えよう。しかしながら、単純な系であるにも関わらず帯磁率、ナイトシフト、 T_1 の温度変化から見積もったスピンギャップの大きさと、磁化過程、中性子散乱で観測した値が食い違っている。今後は得られた単結晶試料を用いた中性子非弾性散乱実験を行って、更に研究を進めたい。

§ 3 スピン梯子化合物 $SrCu_2O_3$ 、 $Sr_2Cu_3O_5$ とその不純物効果

$SrCu_2O_3$ 、 $Sr_2Cu_3O_5$ は高温超伝導の物質探索の過程で発見された高压相で、それぞれ図5に示すような Cu_2O_3 面、 Cu_3O_5 面と Sr の層の積み重ねで出来ている[11]。これらの面が梯子格子として見なせることは Rice、Gopalan、Sigrist[37]によって指摘された。 $SrCu_2O_3$ では a 軸方向に続く $-Cu-O-Cu-O-Cu-$ 結合が足、b 軸方向の $Cu-O-Cu$ 結合が横木となって、2 本足の梯子

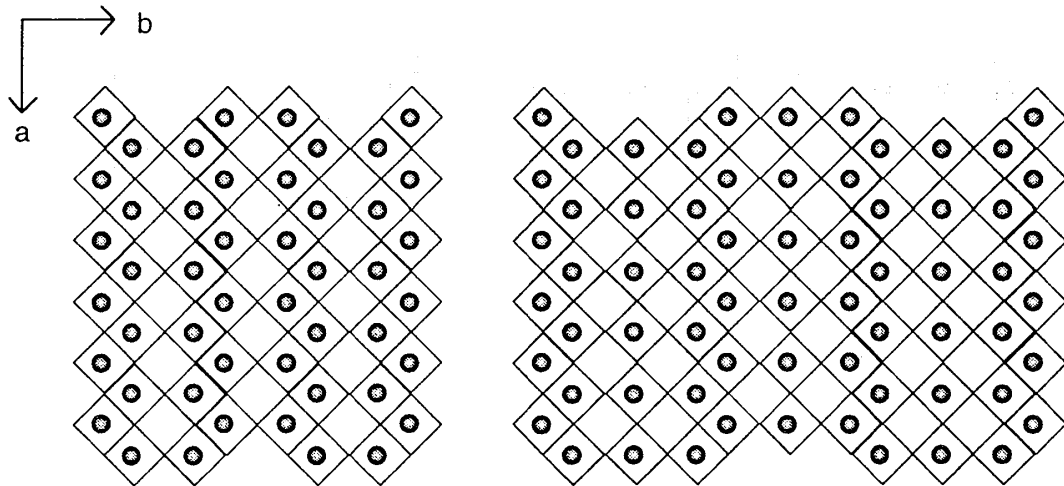


図5 $SrCu_2O_3$ の Cu_2O_3 面と $Sr_2Cu_3O_5$ の Cu_3O_5 面。丸は銅イオン、酸素イオンは正方形の頂点。2 本足、3 本足梯子を影で示す。

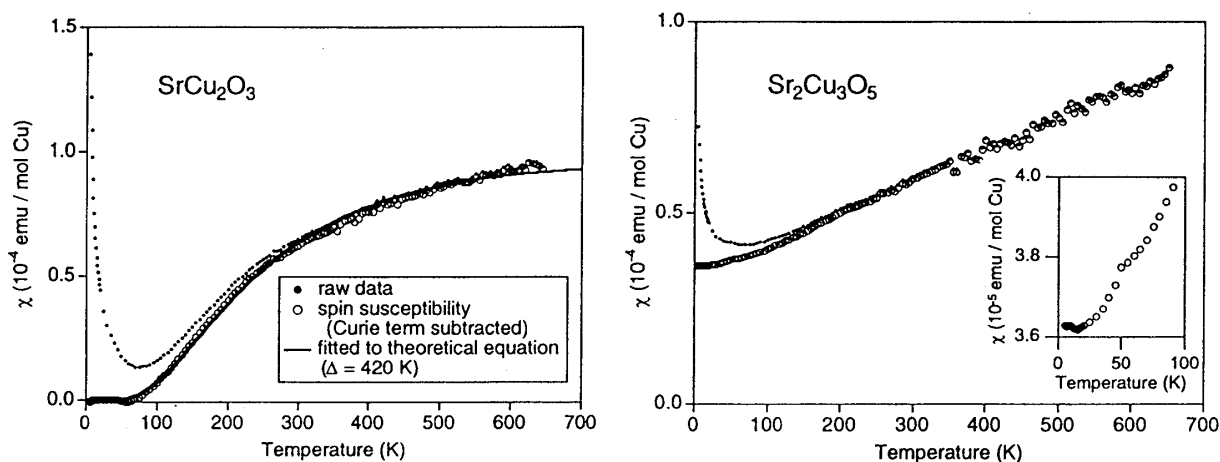


図6 SrCu_2O_3 と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の帯磁率温度依存性。・は実測値、○はキュリー項を差し引いたもの。実線は $\chi(T) = aT^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$ ($\Delta = 420 \text{ K}$) でのフィッティング。

格子

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j + J' \sum_{\langle j,k \rangle} S_j \cdot S_k \quad (J: \text{足方向}, J': \text{横木方向の反強磁性相互作用})$$

を作っている。また、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の Cu_3O_5 格子は3本足梯子格子と見なす事ができる。梯子内の結合が直線的で大きな J , J' が期待できるのに対し、梯子間では Cu-O-Cu の結合角は 90° に近く、また三角格子に起因するフラストレーションがあることから、スピン相間は小さいと考えられる。つまり、これらの面内では、梯子格子が磁氣的に切り離されて、弱く束ねられていると見なすことができる。 SrCu_2O_3 がスピングャップを持ち $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ がギャップレスであることは、帯磁率と NMR の T_1 の測定で確認された[12,13]。図6に示す様に、前者の帯磁率は温度と共に指数関数的に減少し、0.26%のフリースピンの影響による低温のキュリー項を差し引いた後に420 Kのスピングャップを仮定して説明できるのに対し、後者の方ではユニ

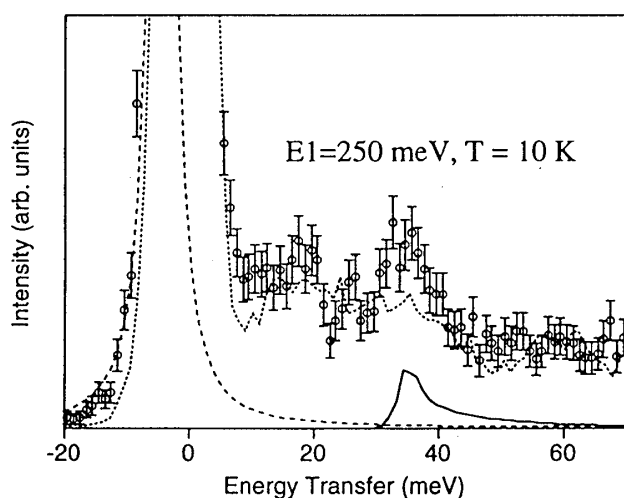


図7 SrCu_2O_3 の中性子非弾性散乱。点線はフォノンと準弾性散乱の見積もり。実線が磁気散乱で、 $\Delta = 35 \text{ meV}$ (406 K) を示している。

フォームな1次元鎖と同じように直線的に減少し、最低温でも有限の値を持つ。図7からわかるように、この420 Kというギャップサイズは ISIS の HET を用いて行った中性子散乱の結果[20]とも良く合っているしている。当初 NMR の T_1 の温度変化から求めたギャップサイズが680Kと大きく見積もられて問題になったが[12,13]、それは励起状態を $S=1$ のマグノンであるとしたモデルが単純すぎるため、massive Majorana fermion excitation を考慮して解析をやり直すと、 T_1 の温度変化も $\Delta = 440 \text{ K}$ で説明できることが後に示された[38]。単結晶が得ら

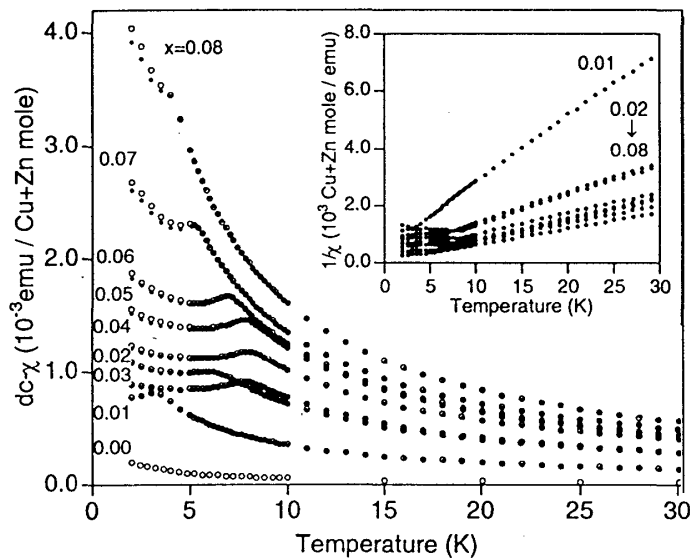


図8 $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0-0.08$) の帯磁率温度変化。

725K) での NMR の測定から、少なくとも $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ においては 300K 以下で面間の相互作用が梯子内の 0.15-0.18 程度に発達し、c 軸方向に広がった 2 次元的な系になっている事が明らかになっている[14]。 $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と違い、今のところこれらの化合物には有効なキャリアドーピングが行えない。また、高压相であるため、単結晶試料も得られていない。それでもこれらの化合物に注目するのは、構造中に梯子以外の磁性副格子を持たず、純粋に梯子の磁性を研究できるためである。

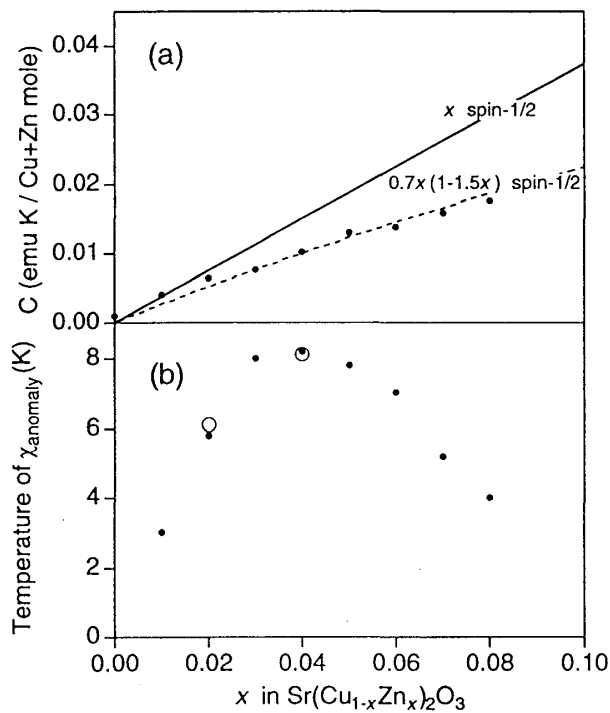


図9 $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ のキュリー一定数 (a) とネール温度 (b) の組成依存性。○は比熱から見積もったネール温度。

れていないため、 J, J' を直接求めることは出来ていないが、磁化率の詳しい解析から、 $J'/J=0.5$, $J \sim 1900$ K と見積もられている[16]。また、 SrCu_2O_3 の基底状態はシングレットのスピン液体状態で、少なくとも 20mK まで磁気オーダーを示さないのに対し、3本足の $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ は 52K で何らかの磁気秩序を持つことが μSR の測定で判明した[15]。図6のインセットにあるように、よく見ると磁化率にもこの温度で異常が現れている。実際、最近行われた高温 (～

2本足、3本足梯子の基底状態は、それぞれ短距離、長距離の RVB 状態として理解することが出来る[39]。それでは、この短距離シングレット基底状態を持つ SrCu_2O_3 の Cu を一部非磁性不純物で置換するとどうなるのだろう。単純には非磁性元素はシングレット対を1つ壊すので、不純物と同数のフリーな $S=1/2$ が生まれるように思える。図8は $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ の帯磁率の温度変化である。予想通り低温でフリーな $S=1/2$ の存在を示唆する立ち上がりが見える。図8のインセットは逆帯磁率で、ここから分かるように低温部分はキュリー則で良くフィットでき、ワイス温度は約 -2K と小さい。図9 (a) にキュリー一定数をまとめた。二つの Zn が隣り合わせになる確率は $1.5x$ であるが、それを考慮してもキュリー一定数は Zn あたりスピン 1/2 より小

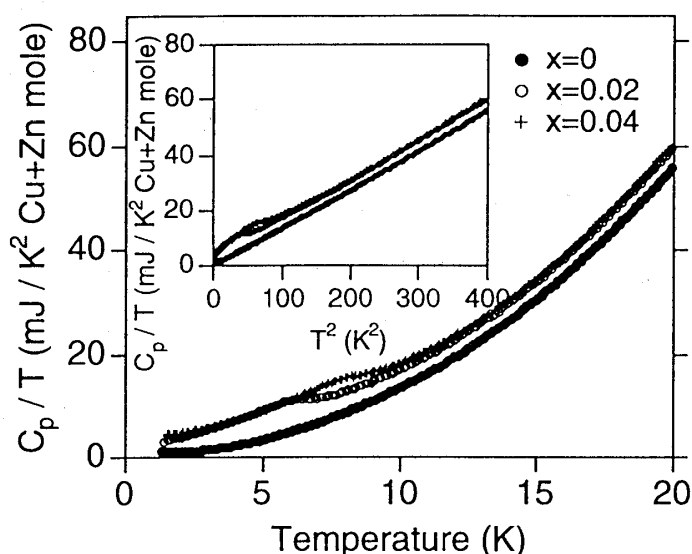


図10 $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04$) の比熱温度変化。

組成に対してプロットしたのが図9 (b) である。Zn置換量に応じて4%までは上昇した後、今度は下降している。これは、最初はスピン液体状態を壊して磁気モーメントを出現させる不純物が、濃度が高くなりすぎることによって今度は逆に反強磁性転移を乱す働きをしている、と考えることで理解できる。比熱のデータから更におもしろいことがわかる。 $x=0$ の試料磁気比熱は、大きなスピンギャップの存在を反映して測定温度範囲ではほとんどゼロであると考えられる。つまり、観測されたのは全て格子比熱である。実際不純物によると思われる低温の小さな増大をのぞき、この試料の比熱は $C_p = \beta_1 T^3 + \beta_2 T^5$ ($\beta_1 = 1.3 \times 10^{-1} \text{ mJ/K}^4 \text{ Cu+Zn mol}$, $\beta_2 = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mJ/K}^4 \text{ Cu+Zn mol}$) で良くフィットできる。このことはインセットの直線的な

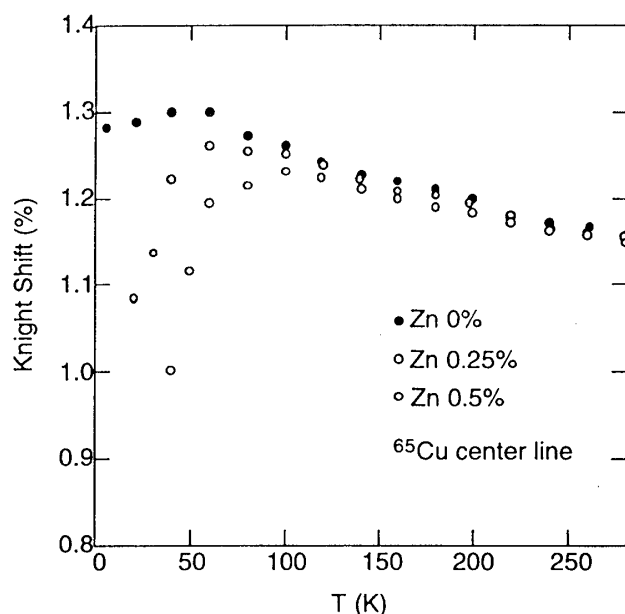


図11 $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.0025, 0.005$) のナイトシフト温度変化。(文献[18])

さく、その0.7倍となっている。低温部に目を向けると、組成に応じた温度で反強磁性転移を示唆するカuspが見える。これは同じ一次元スピンギャップ化合物である CuGeO_3 において見つかった[40, 41]のと類似の現象である。このカuspの起源を特定するため、比熱の測定を行ったところ、図10に示す様に磁化率と同じ温度で明確なピークが観測された。このことから、反強磁性秩序相への転移が起こっていることがわかる。帯磁率、比熱のピークから決めた T_N を

C_p/T vs T^2 プロットからもわかる。これに対しZn2%、4%の試料では、 T_N 以上でデータを 3.5 mJ/K^2 平行移動したように見える。すなわち、 T に比例する磁気比熱が格子比熱に加わり、 $C_p = C_l + \gamma T$ (γT 項は磁気比熱) となっているのである。このことから系の基底エネルギー、 $E=0$ に有限の状態密度が出来て、磁気励起が生じていることがわかる。こうした温度に比例する磁気比熱はギャップレス一次元反強磁性体に固有の物で、等方的な $S=1/2$ 鎖の場合には $\gamma = 2Nk_B^2/3J$ であることが知られている[42]。ちなみにこの式に実験値である $\gamma = 3.5 \text{ mJ/K}^2$ を当てはめると、 $J = 1600 \text{ K}$ が得られる。また、 γ が組成に依存せず、 $x = 2\%$ でも 4% でも

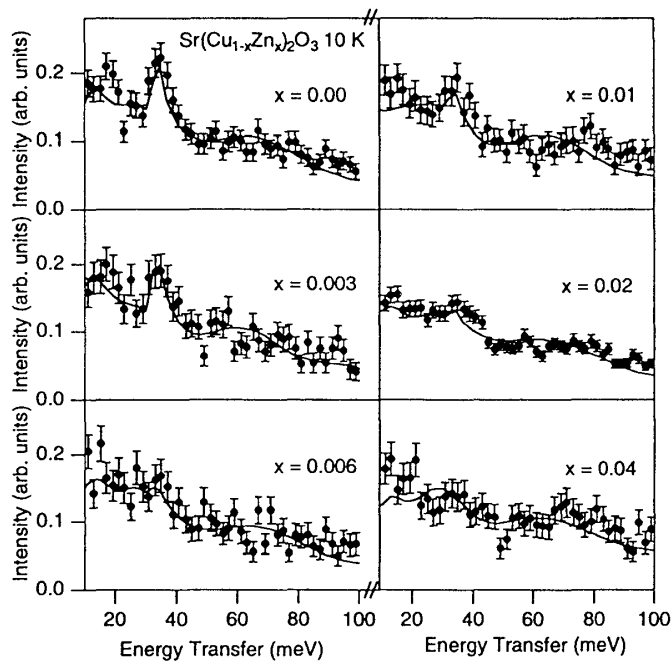


図12 $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ の中性子非弾性散乱。

3.5mJ/K²であることから、この励起は不純物まわりのスピンだけが担うのではなく、ラダー全体に広がっていると考えられる。実際、図11に示すように、不純物濃度の薄い試料のNMRナイトシフトは磁化率と同じようにキュリー的な温度変化を示す[18]。同じくNMRのスペクトラムの解析からは、Zn置換によってスピン相関長 ξ_s が著しく増大していることが示された[18, 19]。短距離RVB基底状態を持つ SrCu_2O_3 ではスピン相間はエクスポネンシャルに減少し、a軸長を単位として $\xi_s/a = 3$ 程度であるとされているのに対し、 $x = 0.001, 0.01, 0.02$ の試料では $\xi_s/a = 2.5 + 0.1D_{\text{AV}}$ (D_{AV} : 平均のZn間距離)と見積もられた。つまり、 $x = 0.02$ の試料で $\xi_s/a = 4.5$ 、 $x = 0.001$ では $\xi_s/a = 50$ にもなるのである。こうした相関長の発散は理論的にも説明されている[43]。また、図12に示すZn置換した試料について行った中性子散乱実験の結果、置換によってスピングャップの大きさは変化せず、ギャップを越えての励起を起こす散乱の強度のみが減少していくことがわかった[20]。これは、ギャップ内状態が出来て、 $E=0$ の状態密度が置換量に伴って増えることを示しているように思える。では、反強磁性秩序が起こった後ではどうだろう。これについては $x=0.01(0.02)$ の試料についてNQRの測定があり、オーダードモーメントはZnの隣のサイトがが大きくてそこから離れるに従って小さくなるものの、不純物の中間でもゼロではなく、 $0.0366(0.0488)\mu_B$ 程度になっていることが示された[19]。こうした状況から、 $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ においては、不純物の隣にのみフリーな $S=1/2$ が現れるのではなく、 CuGeO_3 の場合と同じように系全体に交代磁化が生じ、それが低温で反強磁性オーダーしているように考えられる。福山らによれば、2本足梯子の場合にもスピングャップと交代磁化が共存することは理論的にも期待される[44]。しかしながら最近行われた μSR 実験の結果は少し異なっていて、 $x = 0.006$ を境に、それより低濃度側では不純物周りにのみモーメントが生じてそれがスピングラス的にフリーズするのに対し、高濃度側では全体に分布したモーメントが反強磁性オーダーするという結果が得られた。これは $x=0.0025$ といった、非常に低濃度の試料でもナイトシフトがキュリー的に振る舞うという結果とは矛盾するように思われる。

非磁性不純物置換したスピンパイエルス物質 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{GeO}_3$ 、そしてスピンの数を変化させずに格子系のみを調整した $\text{Cu}(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_3$ に続き、スピン梯子化合物 $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$ においてもスピン相関距離の増大と反強磁性転移が見つかったことで、こうした性質は一次元スピ

ンシングレット系に共通ではないかと考えられるようになった。さらに最近内野倉らによって、新しいハルデン物質 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ においてもNiをMgで置換することで反強磁性相への転移が起こることが報告され、注目を集めている[45]。

§ 4 スピントライマー物質 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$

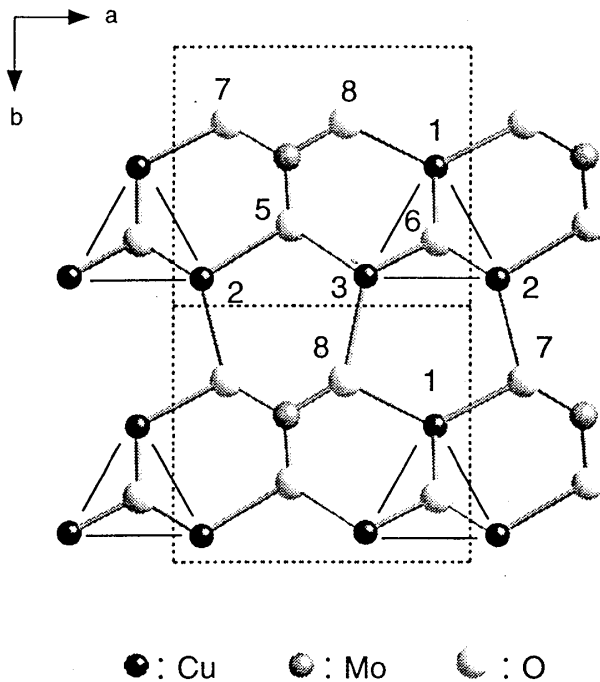


図13 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ の Cu_3MoO_4 面。

かった。

$\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ は YAlO_3 型の平均構造をとる2次元化合物である[22, 23]。図13に示すこの物質の Cu_3MoO_4 面では、カゴメ格子と同じく Cu^{2+} 三角格子の1/4が非磁性の Mo^{6+} で置き換わっている。ただしカゴメとは非磁性元素の配置が異なり、 $S=1/2$ の三角クラスター（トライマー）が斜方晶の超格子を組んでいる様に見える。平均Cu-O距離はトライマー内では $1.983\text{\AA}$ なのに対し、トライマー間では $2.690\text{\AA}$ と長いので、トライマー同士の相互作用はトライマー内に比べて小さいと期待される。

図14に示すように、粉末試料の逆帯磁率帯磁率温度変化は300Kを境に大きく変化する。400K以上では $\mu_{\text{eff}} = 1.81$ ($g = 2.09$)、ワ

スピニングレット系の研究が盛んであるのに対し、3本足梯子化合物 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ のようなトライマー系は実例が少ない。 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はそれぞれほぼ孤立した $S=3/2$ 、 $5/2$ の三角クラスターを持っていて、クラスター内の強い反強磁性相互作用のため、各クラスター当たり $S=1/2$ を持つ $S_{\text{total}}=1/2$ が基底状態となっている[46]。後者についてはトライマー間相互作用のため、0.15KでAFオーダーが起こることも報告されている[47]。しかし、筆者の知る限り、 $S=1/2$ のこうした三角クラスター物質は知られていな

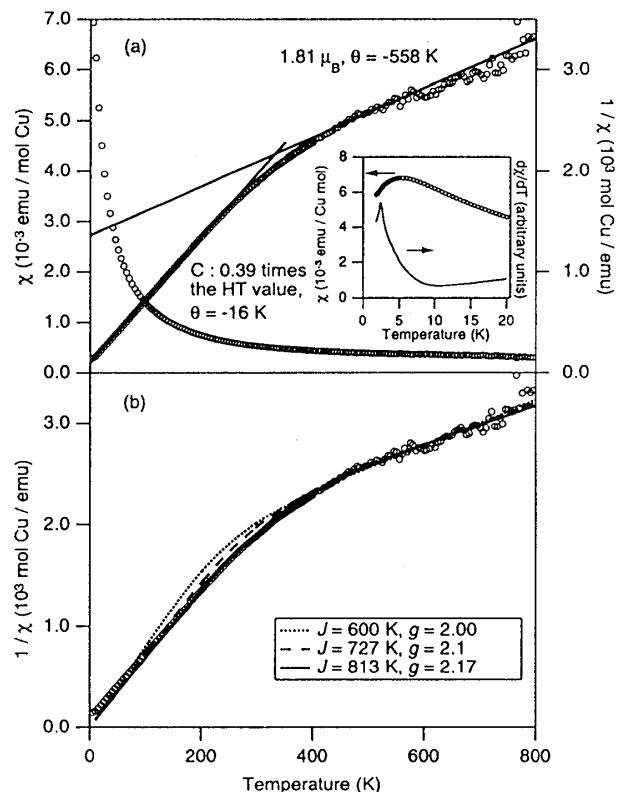


図14 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ の帯磁率、逆帯磁率温度依存性(a)。磁場は1T（インセットは0.1T）。(b)は孤立トライマーモデルによる計算。

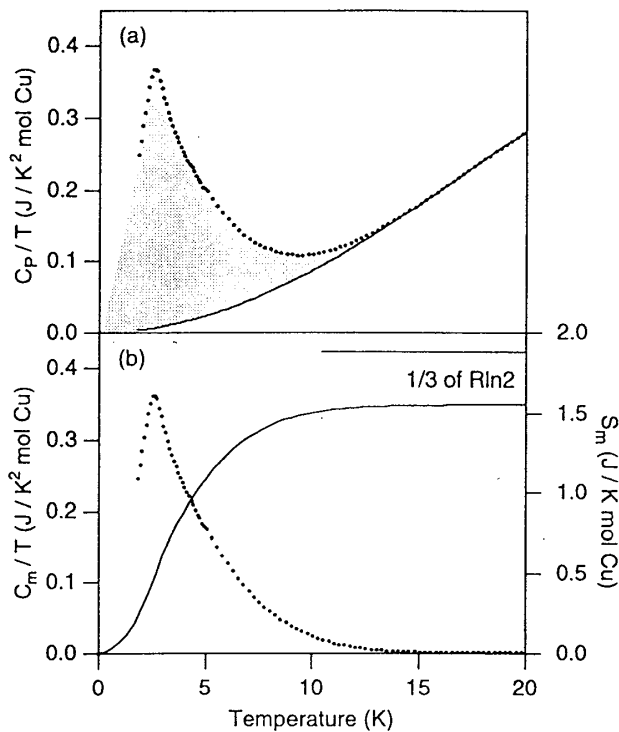


図15 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ の比熱温度依存性。実線は格子比熱の見積もりで、それを差し引いた磁気比熱とエントロピーを (b) にプロットした。

このトライマー間相互作用のため、系は2.6 Kで反強磁性オーダーする。図14 (a) のインセットからわかるように、1000 Oeの磁場中で測ったデータは5 Kで極大を、2.6 Kに落ちを示す。比熱のピークは2.6 Kに現れるので、5 Kでの極大は低次元特有のショートレンジオーダーによる物であろう。ゼロ磁場比熱、 C_p/T の温度変化を図15 (a) に示す。実線は格子比熱の見積もりで、影の部分の面積がエントロピーに対応する。こうして見積もった磁気比熱 C_m/T を図 (b) にプロットして

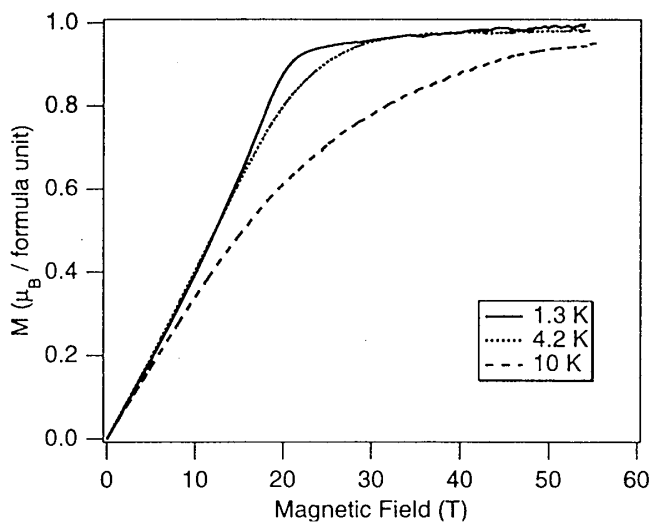


図16 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ の1.3, 4.2, 10Kでの磁化過程。

イス温度-558Kを仮定してキュリーワイス則でよく説明できるのに対し、250K以下ではキュリー定数が高温域の0.39倍に、ワイス温度が-16Kになっている。これは、高温域では各Cuサイトの $S=1/2$ がフリーで、トライマー内の強い反強磁性相互作用でワイス温度が決まっているのに対し、低温域では各トライマーあたり $S=1/2$ の基底状態が優勢になり、弱いトライマー間相互作用が磁性を決めているとして定性的に理解できる。こうした帯磁率の振る舞いは等方的な孤立トライマー系、

$$H = J_1 \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + J_2 \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3 + J_3 \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_1 + g \mu_B \mathbf{H} (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3) \quad (J_1 = J_2 = J_3, \quad S_1 = S_2 = S_3 = 1/2)$$

を仮定した計算で良く再現された。図14 (b) に示すように、最も良いフィットは $g=2.17$ 、 $J=813$ Kで得られている。低温で計算と測定値が合わなくなっているのはトライマー間相互作用を無視したため、ワイス温度がゼロになっているためである。

これを温度で積分するとAFオーダーでのエントロピー変化を見積もることが出来る。まず、ネール温度以下でのエントロピー変化は飽和値である $1.56 \text{ J/K (mol Cu)}$ の高々30%であった。これは系の2次元性を反映しての事であろう。等方的な $S=1/2$ トライマーの基底状態は2つの縮退したKramers doubletであるから、全部で4つの状態が縮退している。この場合、AFオーダーでのエントロピー変化は $1/3 R \ln 4 \text{ (J/K mol Cu)}$ となることが期待される。実験値はこれよりもずっ

と小さく、 $1/3R\ln 2$ (1.92) よりもまだ小さい。これは、三角形のわずかなひずみのために2つのKramers doubletの間の縮退が解けていることを示している。ぴったり $1/3R\ln 2$ にならないのは、格子比熱を過剰に見積もっているためであろう。

T_N が 2.6 K と低いことから、磁場を印加することでこの反強磁性秩序を壊し、スピンフロップを起こせるのではないかと期待して磁化過程の測定を行った。その結果が図 16 で、1.3 K でのデータに着目すると、20 T までは AF オーダーを反映して磁化は下に凸で、スピン反転の後、トライマーあたり $1\mu_B$ の磁化で飽和している。この結果は基底状態では各トライマーが $S=1/2$ のモーメントを持ち、それがオーダーしているという描像に良く合っている。トライマー内の結合を壊してトライマーあたり $3\mu_B$ の飽和磁化を出すには、さらに強い磁場が必要である。等方的な等方的な孤立トライマーならば $S_{\text{total}}=1/2$ と $3/2$ の間のエネルギー差は $1.5 J$ であるので、磁化率の解析で見積もった $J=813$ K を適応すると、必要な磁場は約 1500 T にもなってしまう。今後は中性子散乱の実験を行って二つのKramers doublet ($S_{\text{total}}=1/2$) 間、そして励起状態である $S_{\text{total}}=3/2$ との間のエネルギーレベルを調べたい。また、反強磁性秩序状態でのスピン構造に関する研究も進展中である。

謝辞

ここに紹介した研究は多くの方々との協力の元で行われています。京大化研での実験は現東大物性研の広井善二助教授、大学院生の藤城芳江さん、齋藤高志君との協同で行いました。NMR の測定は阪大基礎工の北岡良雄教授、石田憲二博士、大杉茂樹博士、東大物性研旧安岡研の藤原直樹博士、MIT 今井卓教授による物です。 μ SR はコロンビア大学の植村泰朋教授、小嶋健児博士 (現東大内田研) に、強磁場磁化過程は阪大極限科学センターの金道浩一助教授、鳴海康雄博士に、ESR は神戸大の太田仁助教授に測定していただきました。比熱の測定では東大の高木英典教授、野原実助教授に、中性子散乱実験では京大化研の藤田全基博士と ISIS の R. S. Eccleston 博士にお世話になりました。 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ は Northwestern 大 K. R. Peppelmeier 教授、D. A. Vander Griend 氏との共同研究です。また、東北大金研の前川禎通教授と水野義明博士、AMES Lab の D. C. Johnston 教授には帯磁率のデータの取り扱いに関し、筆者の無知を補っていただきました。深く感謝いたします。

参考文献

- [1] J. Darriet and L. P. Regnault, Solid State Comm. **86**, 409 (1993).
- [2] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- [3] N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **76**, 3212 (1996).
- [4] J. C. Bonner and M. E. Fisher, Phys. Rev. **135** A640 (1964); J. C. Bonner, H. W. J. Blöte, J. W. Bray and I. S. Jacobs, J. Appl. Phys. **50**, (1979) 1910; J. C. Bonner and H. W. J. Blöte, Phys. Rev. B **25**, 6959 (1982).
- [5] E. Dagotto and T. M. Rice, Science **271**, 618 (1996); E. Dagotto, Repts. Prog. Phys. **62**, 1525 (1999).
- [6] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
- [7] Z. Hiroi, M. Azuma, Y. Fujishiro, T. Saito, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama

- and T. Ikeda, *J. Solid State Chem.* **146**, 369 (1999).
- [8] M. Azuma, T. Saito, Y. Fujishiro, Z. Hiroi, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama, T. Ikeda, Y. Narumi and K. Kindo, *Phys. Rev. B* **60**, 10145 (1999).
- [9] T. Saito, T. Terashima, M. Azuma, M. Takano, T. Goto, H. Ohta, W. Utsumi, P. Bordet, and D. C. Johnston, *J. Solid State Chem.* in press.
- [10] D. C. Johnston, T. Saito, M. Azuma, M. Takano, T. Yamauchi and Y. Ueda, submitted to *Phys. Rev. B*.
- [11] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano and Y. Bando, *J. Solid State Chem.* **95**, 230 (1991).
- [12] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
- [13] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi and M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3222 (1994); K. Ishida, Y. Kitaoka, Y. Tokushige, S. Matsumoto, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi and M. Takano, *Phys. Rev. B* **53**, 2827 (1996).
- [14] K. R. Thurber, T. Imai, T. Saito, M. Azuma, M. Takano, and F. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **84** 558 (2000).
- [15] K. Kojima, A. Keren, G. M. Luke, B. Nachumi, W. D. Wu, Y. J. Uemura, M. Azuma and M. Takano, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2812 (1995).
- [16] D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **54**, 13009 (1996); D.C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, M.A. Korotin, V.I. Anisimov, A.V. Mahajan and L.L. Miller, submitted to *Phys. Rev. B*.
- [17] M. Azuma, Y. Fujishiro, M. Takano, M. Nohara and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **55**, R8658 (1997).
- [18] N. Fujiwara, H. Yasuoka, Y. Fujishiro, M. Azuma and M. Takano, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 604 (1998).
- [19] S. Ohsugi, Y. Tokunaga, K. Ishida, Y. Kitaoka, M. Azuma, Y. Fujishiro and M. Takano, *Phys. Rev. B* **60**, 4181 (1999).
- [20] M. Azuma, M. Takano and R. S. Eccleston, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 740 (1998).
- [21] M. I. Larkin, Y. Fudamoto, I. M. Gat, A. Kinkhabwala, K. M. Kojima, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, M. Azuma and M. Takano, submitted.
- [22] D. A. Vander Griend, S. Boudin, V. Caignaert, K. R. Poeppelmerer, Y. Wang, V. P. Dravid, M. Azuma, M. Takano, Z. Hu and J. D. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4787 (1999).
- [23] M. Azuma, T. Odaka, M. Takano, D. A. V. Griend, K. R. Poeppelmeier, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Mizuno and S. Maekawa, submitted to *Phys. Rev. B*.
- [24] E. Dagotto, J. Riera and S. Scalapiono, *Phys. Rev. B* **45**, 5744 (1992).
- [25] D. C. Johnston, J. W. Johnston, D. P. Goshorn and A. J. Jacobson, *Phys. Rev. B* **35**, 219 (1987).
- [26] P. T. Nguyen, R. D. Hoffman and A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1055 (1995).
- [27] T. Barnes, and J. Riera, *Phys. Rev. B* **50**, 6817 (1994).
- [28] A. W. Garrett, S. E. Nagler, D. A. Tennant, B. C. Sales and T. Barnes, *Phys. Rev.*

- Lett **79**, 745 (1997).
- [29] D. A. Tennant, S. E. Nagler, A. W. Garrett, T. Barns, C. C. Torardi, Phys. Rev. Lett. **78**, 4998 (1997).
- [30] A. W. Garrett, S. E. Nagler, T. Barns and B. C. Sales, Phys. Rev. B. **55**, 3631 (1997).
- [31] G. S. Uhrig and H. J. Schulz, Phys. Rev. B **54**, R9624 (1996).
- [32] T. Yamauchi, Y. Ueda, Y. Narumi, K. Tatani, K. Kobayashi, K. Kindo, J. Kikuchi and K. Motoya, Phys. Rev. Lett. **83**, 3729 (1999).
- [33] J. Kikuchi, K. Motoya, T. Yamauchi and Y. Ueda, Phys. Rev. B **60**, 6731 (1999).
- [34] J. W. Hall, W. E. Marsh, R. R. Weller and W. E. Hatfield, Inorg. Chem. **20**, 1033 (1981); W. E. Hatfield, J. Appl. Phys. **52**, 1985 (1981).
- [35] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klüper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula and P. C. Canfield, Phys. Rev. B **61**, 9558 (2000).
- [36] M. Troyer, H. Tsunetsugu, and D. Würtz, Phys. Rev. B **50**, 13515 (1994).
- [37] T. M. Rice, S. Gopalan and M. Sigrist, Europhys. Lett. **23**, 445 (1993); S. Gopalan, T. M. Rice and M. Sigrist, Phys. Rev. B **49**, 8901 (1994).
- [38] J. Kishine and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn **66**, 26 (1997).
- [39] S. R. White, R. M. Noack and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett **73**, 886 (1994).
- [40] M. Hase, N. Koide, K. Manabe, Y. Sasago and K. Uchinokura, Physica B **215**, 164 (1995); M. Hase, K. Uchinokura, R. J. Birgeneau, K. Hirota and G. Shirane, J. Phys. soc. Jpn. **65**, 1392 (1996); S. B. Oseroff, S-W. Cheong, B. Aktas, M. F. Hundley, Z. Fisk and L. W. Rupp, Jr., Phys. Rev. Lett. **74**, 1450 (1995).
- [41] L. P. Regnault, J. P. Renard, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, Europhys. Lett. **32**, 579 (1995); J. P. Renard, K. Le Dang, P. Veillet, G. Dhalenne, A. Revcolevschi and L. P. Regnault, Europhys. Lett. **30**, 475 (1995); M. Poirier, R. Beaudry, M. Gastonguay, M. L. Plumer, G. Quirion, F. S. Razavi, A. Revcolevschi and G. Dhalenne, Phys. Rev. B **52** R6971 (1995); H. Fukuyama, T. Tanimoto and M. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1182 (1996).
- [42] T. Wei, A. J. Heeger, M. B. Salamon and G.E. Delker, Solid State Commun., **21**, 595 (1977).
- [43] Y. Motome, N. Katoh, N. Furukawa and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1949 (1996); T. K. Ng, Phys. Rev. B **54**, 11921 (1996); N. Nagaosa, A. Furusaki, M. Sigrist and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3724 (1996); T. Miyazaki, M. Troyer, M. Ogata, K. Ueda and D. Yoshioka, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2580 (1997); M. Laukamp, G. B. Martins, C. Gazza, A. L. Malvezzi, E. Dagotto, P. M. Hansen, A. C. Lopez and J. Riera, Phys. Rev. B **57**, 10755 (1998) and references therein.
- [44] H. Fukuyama, N. Nagaosa, M. Saito and T. Tanimoto, J. Phys. Soc. Jpn., **65** 2377 (1996).
- [45] Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura and P. Böni, Phys. Rev. Lett. **83**, 632 (1999).
- [46] M. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 1312 (1972) and the references therein.
- [47] M. Takano and T. Shinjo, Solid State Commun. **63**, 945 (1987).