

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14344

研究課題名(和文)中性子散乱とNMRによるスピネマティック状態の観測

研究課題名(英文) Observation of quantum spin-nematic phase in a one-dimensional quantum antiferromagnet

研究代表者

藤原 理賀 (Fujihara, Masayoshi)

東京理科大学・理学部第一部物理学科・講師

研究者番号：60722840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：スピン空間の回転対称性のみが破れた新しい量子スピン液体状態であるスピネマティック状態の実験的観測を目標とし、研究を進めた結果、DM相互作用に起因するユニークなスピンプラストレーションを内包する擬一次元反強磁性体  $\text{Na}_2\text{CuCl}_2\text{SO}_4$ 、量子スピנקラスタ鎖と呼ばれる未研究のスピン配列を有した  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3$ 、正方カゴメ格子反強磁性体の初のモデル物質  $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$  など、ユニークな新規銅化合物の合成に成功し、それらが示す量子スピン状態の詳細を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モデル物質の探索領域がある地域で産出された鉱物群に絞った結果、新規低次元磁性体を複数見出すことに成功した。その結果、低次元磁性体の効率的な探索の指針確立にまで至った。今後のこの系の研究の発展に大きく寄与しているといえる。

研究成果の概要(英文)：We study the spin dynamics in the one-dimensional quantum antiferromagnets, in order to observe a new type of spin liquid, so-called spin nematic state. Several new low-dimensional quantum antiferromagnets were successfully synthesized: a model compound for investigation of DM-induced frustration effects in a 1D quantum spin system  $\text{Na}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ , edge-shared tetrahedral spin-cluster chain system  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3$ , and first compound of a square-kagome quantum antiferromagnet  $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ . Comprehensive experimental studies by magnetic susceptibility, magnetization, heat capacity, inelastic neutron scattering measurements and rigorous theoretical studies revealed the presence of a quantum spin state in these compound.

研究分野：物性(実験)

キーワード：量子スピン スピン液体 低次元磁性体 フラストレーション 低温合成

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

スピントラストレーションを内包する量子スピントラストレーションの研究では、多種多様な量子状態が発見されてきた。 $J_1$ - $J_2$  量子スピントラストレーションは、最近接相互作用  $J_1$  が強磁性的、次近接相互作用  $J_2$  が反強磁性的な交換相互作用を持つため、スピントラストレーションを内包する系である。Hikihara 等により報告された本系の磁場中磁気相図によると、交換相互作用比が  $-2.7 < J_1/J_2$  かつ磁化が飽和する直前の領域に、新奇量子相である「スピントラストレーション相」が存在する [1]。しかし既報物質での実験的観測には多くの困難があるため、その存在を証明する実験結果は得られていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、スピントラストレーション状態を実験的に初めて観測する事である。スピントラストレーション状態は、スピン空間の回転対称性のみが破れた新しい量子スピントラストレーション状態である。申請者は最近、本状態の観測に適した  $J_1$ - $J_2$  量子スピントラストレーション一次元鎖  $A_2CuCl_2SO_4$  ( $A = Na, K$ ) の合成・単結晶育成に成功した。 $A_2CuCl_2SO_4$  の巨大単結晶を用いた NMR・中性子散乱実験により、回転対称性の破れを反映したスピントラストレーションの変化を観測する事で、本研究目的の達成に至る。スピントラストレーション秩序の概念は近年、交差相関物性や超伝導にまで適応されている。本研究は、量子磁性の理解だけでなく、強相関電子系の新奇物性探索指針の確立にも資する知見を与える事が期待できる。

### 3. 研究の方法

当初は研究目的を達成するために、 $A_2CuCl_2SO_4$  の巨大単結晶を育成し、約 0.1K での NMR 実験をおこない、各相の  $1/T_1$  温度依存性と NMR スペクトルを測定する。ANSTO に設置されている冷中性子 TOF 分光器 PELICAN および NIST に設置されているマルチアングル結晶分光器 MACS を使用したゼロ磁場・磁場中スピントラストレーションスペクトルを測定する予定であった。

実際は、物質探索とそのスピントラストレーション状態の調査がメインとなったため、

(1) 低温化学合成法を駆使し、物質探索を行う。Photon Factory BL8 での放射光 X 線回折実験により結晶構造を精密化した。

(2) 磁化率測定は SQUID 素子を用いた MPMS (Quantum design 社) を用いて行った。比熱測定は PPMS (Quantum design 社) を用いて行った。

(3) 強磁場磁化測定は東京大学物性研究所にて共同利用制度を利用して行った。最大印加磁場は約 60 T。

(4) 中性子散乱実験は J-PARC に設置されている分光器 HRC、AMATERAS、SENJU および ANSTO に設置されている PELICAN、SIKA を使用して行われた。

(5)  $\mu$  SR 実験は RAL および J-PARC に設置されている分光器を使用して行われた。

### 4. 研究成果

スピン空間の回転対称性のみが破れた新しい量子スピントラストレーション状態であるスピントラストレーション状態の実験的観測を目標とし、研究を進めた結果、 $A_2CuCl_2SO_4$  ( $A = Na, K$ ) はモデル物質としての条件を満たさないことが判明した。そこで、新たな候補物質の探索を目指し、研究を続けてきた。その結果、量子スピントラストレーション鎖と呼ばれる未研究のスピントラストレーション配列を有した  $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ 、正方カゴメ格子反強磁性体の初のモデル物質  $KCu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$  など、ユニークな新規銅化合物の合成に成功し、それらが示す量子スピントラストレーション状態の詳細を明らかにした。

$Na_2CuCl_2SO_4$  は、スピントラストレーション状態の観測に適したモデル物質ではなかったが、DM 相互作用に起因するユニークなスピントラストレーションを内包する擬一次元反強磁性体のモデル物質であることが判明した。最近接相互作用は非常に弱く、Cu-Cl-Cl-Cu のパスを持つ四次近接交換相互作用が支配的な一次元量子スピントラストレーション鎖である (図(a), (b))。中性子非弾性散乱実験から、一次元鎖としての特徴を詳細に観測することができ、 $\mu$  SR 測定では、長距離磁気秩序の形成を確認した。さらに中性子回折実験により、磁気構造の決定にも成功した。

$K_2Cu_3O(SO_4)_3$  は未研究の格子を組む化合物である。銅イオンがユニークな一次元鎖、 $Cu^{2+}$  を繋ぐと辺共有四面体が現れ、それぞれは硫酸イオンにより繋がれ、 $b$  軸方向にクラスタ鎖を形成している (図(c))。クラスタ間相互作用  $J_{inter}$  を無視できる温度領域では、クラスタ内の 6 つの  $1/2$  スピンでスピントラストレーション三重項状態が形成され、端状態として 2 つの  $1/2$  スピンだけが自由に振る舞う。そのため、全体の  $1/3$  のスピントラストレーションが磁場に応答することとなり、逆帯磁率温度依存性の傾きの変化と  $1/3$  磁化プラトーが観測された。4 K 以下では、クラスタ間相互作用  $J_{inter}$  により、クラスタ同士が繋がれる。クラスタ内の 3 つのスピントラストレーション三重項状態は (図-中央) のような状態であるため、スピントラストレーションの大きさが 1 の合成スピントラストレーションとして振る舞い、整数スピントラストレーション鎖が形成される (図(d))。実験結果からもスピントラストレーションの大きさが 1 の一

次元反強磁性鎖の振る舞い、例えば励起スペクトルにスピンギャップと特徴的な分散関係、が観測されたため、 $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ ではHaldane状態が形成されていると結論付けた。本結果はPhysical Review Letters誌に掲載され、Editor's Suggestionに選出された。また、フジサンケイビジネスアイ新聞（2018 2/28）、朝日新聞（2018 4/12 朝刊）でも紹介された。

$KCu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$ は正方カゴメ格子反強磁性体の初のモデル物質である。カゴメ格子反強磁性体と同じく、強い幾何学的フラストレーション効果を内包する系であるが、実験的研究例はなく、理論研究の結果、valence-bond-solid状態が基底状態であると報告されていた。しかし $KCu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$ では、スピン液体状態の形成を示唆する実験結果が多数得られた。どのような種類のスピン液体状態であるか、そのほかにモデル物質は存在するのかなどを含め、今後の発展が大いに期待できる（現在論文投稿中）。

上記物質は、全て鉱物として自然界に存在するが、その産出地は同じである。その産出地の環境を調べ、模倣することにより、物質探索の指針が形成されていった。さらに最近、念願の $J_1$ - $J_2$ 量子スピン次元鎖磁性体の合成にも成功した。今後、スピネマティック状態の観測に適したモデル物質であるのかを引き続き調査して行く。

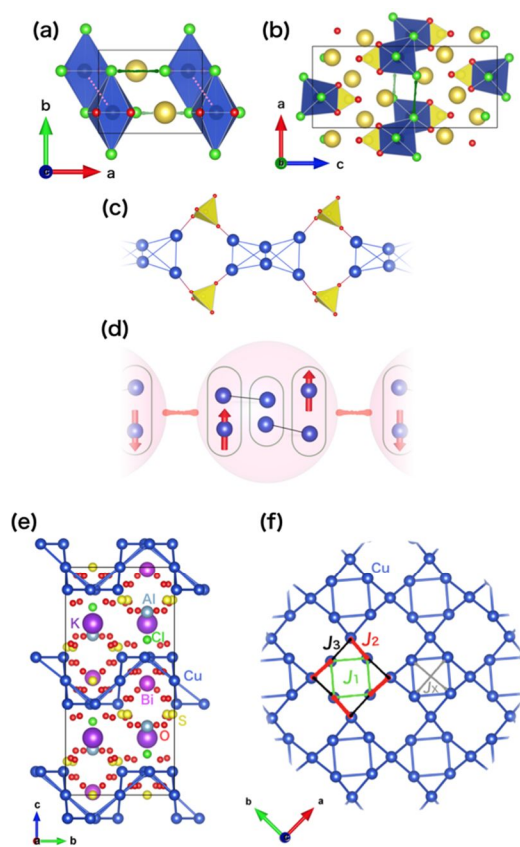


図 (a), (b)  $Na_2CuCl_2SO_4$ の結晶構造。a軸方向に一次元鎖を形成しており、緑線が鎖内（Cu-Cl-Cl-Cuのパスを介した第四次近接）相互作用、ピンク破線が鎖間（最近接）相互作用を表す。

(c)  $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ の結晶構造。銅イオンが辺共有四面体クラスタを形成し、 $SO_4$ イオンにより、b軸方向にクラスタ鎖を形成している。(d) クラスタ内で形成される $S = 1$ 合成スピン。極低温ではクラスタ間相互作用 $J_{inter}$ によりハルデン状態が実現する。

(e), (f)  $KCu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$ の結晶構造。ab面内で正方カゴメ格子を形成している。不等辺三角形と正方形により格子が形成されており、 $J_1, J_2, J_3$ は反強磁性である。

#### <引用文献>

- [1] T. Hikihara *et al.*, PRB, **78**, 144404 (2008).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujihala M., Sugimoto T., Tohyama T., Mitsuda S., Mole R. A., Yu D. H., Yano S., Inagaki Y., Morodomi H., Kawae T., Sagayama H., Kumai R., Murakami Y., Tomiyasu K., Matsuo A., Kindo K.	4. 巻 120
2. 論文標題 Cluster-Based Haldane State in an Edge-Shared Tetrahedral Spin-Cluster Chain: Fedotovite $K_2Cu_3O(SO_4)_3$	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 77201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.120.077201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fujihala M., Mitsuda S., Mole R. A., Yu D. H., Watanabe I., Yano S., Kuwai T., Sagayama H., Kouchi T., Kamebuchi H., Tadokoro M.	4. 巻 101
2. 論文標題 Spin dynamics and magnetic ordering in the quasi-one-dimensional $S=1/2$ antiferromagnet $Na_2CuSO_4Cl_2$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 24410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.024410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤原理賀, 森田克洋, 満田節生, 遠山貴巳, 桑井智彦
2. 発表標題 J1-J2-J3正方カゴメ量子スピン磁性体の合成、構造、磁性
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤原理賀, 森田克洋, 満田節生, 遠山貴巳, 桑井智彦, 岡部博孝, 幸田章宏, R. Mole, 矢野真一郎
2. 発表標題 正方カゴメ格子反強磁性体 $Cu_6AlBiO_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ におけるスピン液体の可能
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森田克洋, 藤原理賀, 満田節生, 松尾晶, 金道浩一, 曾田繁利, 遠山貴巳
2. 発表標題 正方カゴメ格子反強磁性体 $\text{Cu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$ の磁気解析
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤貴行, 藤原理賀, 植野航, 満田節生
2. 発表標題 正方カゴメ格子反強磁性体 $\text{Cu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$ の27Al-NMR
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原理賀, 佐久間裕太, 満田節生, 矢野真一郎, R. Mole, 渡邊功雄
2. 発表標題 一次元量子磁性体 $\text{Na}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ の構造・磁気相転移
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原理賀, 森田克洋, 満田節生, 遠山貴巳, 桑井智彦
2. 発表標題 カムチャツカ半島産低次元磁性体における量子状態
3. 学会等名 2018年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐久間裕太, 藤原理賀, 満田節生, 佐藤拓実, 中尾朗子, 宗像孝司, 矢野真一郎, R. Mole, 玉造博夢, 佐賀山基, 渡邊功雄,
2. 発表標題 擬1次元反強磁性体Na <sub>2</sub> CuSO <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> の磁気構造と誘電特性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

藤原理賀, 満田節生, 杉本貴則, 森田克洋, 遠山貴巳, "1次元量子磁性体であるアルモクライシエブスク鉱K<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>AlO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>とフェドトフ鉱K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>におけるスピン液体状態", 固体物理 (アグネ技術センター 出版), 53(9), 487 - 497, 2018年9月.

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考