

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K03834

研究課題名（和文）スピンドイマー磁性体における新規量子液晶状態の実験的実証

研究課題名（英文）Experimental verification of novel quantum liquid crystal states in spin dimer magnets

研究代表者

菊池 彦光 (Kikuchi, Hikomitsu)

福井大学・遠赤外領域開発研究センター・教授

研究者番号：50234191

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：量子液晶状態が期待される $S=1$ スピンドイマー化合物 $Cs_3V_2C_19$ の磁気的性質を実験的に明らかにすることを目的として良質な単結晶を合成し、磁化率、磁化、 $^{133}Cs$ -NMR、 $\mu SR$ 等の測定を行った。また、 $Cs_3V_2C_19$ にわずかな非磁性不純物をドーピングした試料を作成し、不純物ドーピングが磁気秩序特性に与える影響を調べた。 $Cs_3V_2C_19$ の磁性はこれまで考えられてきたような孤立ダイマーモデルでは説明できず、新たなモデルスキームが必要であること、高温域での相転移は従来型の磁気秩序では説明が難しいことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子液晶研究は、基礎分野のみならず、将来の量子力学応用技術においても重要な最先端研究分野であり、今後ますます広い領域に広がっていくと考えられる。 $Cs_3V_2C_19$ の基底状態が理論的に予想されている量子液晶状態である可能性を示唆する結果を得た。また、 $Cs_3V_2C_19$ を構成する $S=1$ ダイマーが三角格子を形成することから、量子液晶状態とスピンプラストレーションとのシナジー効果によって新しい相転移が生じる可能性を指摘した。これらの成果は学術的に意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In order to experimentally clarify the magnetic properties of the  $S=1$  spin dimer compound  $Cs_3V_2C_19$ , which is expected to be a quantum liquid crystal state, we synthesized high quality single crystals and measured their magnetic susceptibility, magnetization,  $^{133}Cs$ -NMR,  $\mu SR$ . We also prepared samples of  $Cs_3V_2C_19$  doped with a small amount of non-magnetic impurities and investigated the effect of impurity doping on the magnetic ordering properties. We found that the magnetism of  $Cs_3V_2C_19$  cannot be explained by the isolated dimer model as considered so far, and a new model scheme is needed, and that the phase transition at high temperatures is difficult to explain by conventional magnetic ordering.

研究分野：磁性

キーワード：磁気的性質 量子液晶 スピンプラストレーション

## 1. 研究開始当初の背景

近年、物性物理分野では、これまでにない新しい概念がいくつか生まれ、物性物理のみならず物理学あるいは周辺分野にも影響が広がっている。本研究が対象とする量子液晶もそのような新概念の一つで、量子力学的な効果によって、古典的な液晶に類似した方向性が電子状態に発現した状態と考えられている。スピン液晶、電荷液晶、ネマティック超伝導などの新規な物性が予測され、理論、実験ともに盛んに研究がなされている。

量子液晶研究は、基礎分野のみならず、将来の量子力学応用技術においても重要な最先端研究分野であり、今後ますます広い領域に広がっていくと考えられる。スピン系を量子液晶研究に用いる利点として、磁性体では、多様な化合物を対象とすることが可能なので、スピン間相互作用などのパラメータに対する物性変化を詳細に観測できる点があげられる。現在、いくつかのスピン系においてスピンネマティック相をはじめとした量子液晶相が生じることが理論的に示されている。最近、交換相互作用と双二次交換相互作用が二つの $S=1$ スピン間にはたらくスピンダイマーから構成されるスピン系において、量子液晶状態であるスピンネマティック相が現れることが理論的に示された。スピンネマティック相は量子 $S=1$ スピンの四重極秩序であり、スピンの向きを表す矢印から矢尻部分の除いた棒状自由度の秩序である。孤立ダイマーでは従来型の磁気秩序は生じないが、ダイマー間相互作用が存在すると、新規な磁気秩序が生じる事があり、理論的に示されたスピンネマティック相もダイマー間相互作用の効果である。

我々は、以前から研究をしていたスピンダイマー化合物 $Cs_3V_2Cl_9$ に着目した。 $Cs_3V_2Cl_9$ においては、 $V_2Cl_9$ からなる二量体(磁気的には $S=1$ スピンダイマー)が $c$ 面内で三角格子を形成している。本化合物は二十数年前に多結晶を用いた中性子回折を含む実験報告があり、磁気秩序しない孤立スピンダイマー磁性体であると結論されていた。更に、スピンダイマーが三角格子を形成していることから、ダイマー間相互作用が反強磁性的であればスピンプラストレーション効果が現れるので、スピンネマティック状態とスピンプラストレーションとのシナジー効果によって生じる新しいタイプの相転移が生じる可能性もある。本研究の目的は、 $Cs_3V_2Cl_9$ および関連物質について定量的で総合的な研究をおこない、本化合物がスピンネマティック状態にあることを実証することである。

## 2. 研究の目的

本研究は、 $Cs_3V_2Cl_9$ および関連物質について定量的で総合的な研究をおこない、本化合物がスピンネマティック状態にあることを実証することを目的として実施された。

## 3. 研究の方法

非磁性で同一系統の結晶構造を有する $Cs_3Y_2Cl_9$ あるいは $Cs_3In_2Cl_9$ に磁性イオンである $V^{3+}$ イオンを希釈した結晶を合成し、磁化率、磁化の温度ならびに磁場依存性を測定することで、 $Cs_3V_2Cl_9$ のダイマー内交換相互作用、ダイマー間交換相互作用 $J_c$ 、単一イオン磁気異方性を定量的に決定することを試みた。

$Cs_3V_2Cl_9$ の良質な単結晶を合成し、磁化率、磁化、 $^{133}Cs$ -NMR、 $\mu$ SR等の測定を通して、

本化合物の磁氣的性質を明らかにすることを試みた。また、 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$ にわずかな非磁性不純物をドーピングした試料を作成し、不純物ドーピングが磁気秩序特性に与える影響を調べた。

#### 4. 研究成果

$\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$ の物性は Leuenger らによる磁化率及び中性子回折測定に関する結果しか報告されていない。基礎的な磁気特性を知るために、 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$ の単結晶を作成し、磁化率、比熱、強磁場磁化、および  $^{133}\text{Cs}$ -NMR 測定といった包括的な計測を行った。

単結晶を用いた磁化率の温度依存性は本研究が初めてである。磁場を結晶 c 軸平行に印加した磁化率  $\chi_{\parallel}$  は c 軸垂直に印加した場合の磁化率  $\chi_{\perp}$  よりも約 3 倍程度おおきく、大きな磁気異方性を示した。 $\chi_{\parallel}$ 、 $\chi_{\perp}$  とともに約 4 K にピークが見られ、磁気秩序が生じる事が示唆された。得られた結果を平均化した結果は、Leuenger らにより粉末試料を用いて測定された結果とよく一致した。Leuenger らは磁気秩序がみられないとしていたが、比熱の温度変化を測定した結果、2 個所の温度において明確な異常を観測し、逐次の相転移する事を見いだした。低温(約 4 K)でみられた比熱のピークは、磁化率に見られたピークと対応することから磁気秩序であると思われる。一方、高温(約 17 K)の転移においては、比熱ピークが磁場によって変化することから磁氣的な自由度と結合した転移であると思われるにも関わらず、磁化率には異常が見られない。

50 T 程度の磁場を印加して強磁場磁化を測定したところ、印加磁場方向で磁化曲線が変わり、磁気異方性が大きい事が裏付けられた。Leuenger らが孤立ダイマーモデルに基づいて報告していたダイマー内相互作用、単一イオン異方性の値を用いて計算した結果は、観測した結果と定性的にも一致しなかった。

NMR スペクトルには低温、高温両転移温度域において変化が見られた。高温域でのスペクトル変化を解析したところ、構造相転移を示唆する結果を得た。低温での相転移温度ではスピン格子緩和率にピークが見られたことから、磁気転移が生じたことがわかった。

$\mu\text{SR}$  測定では、図 1 に示すように、低温転移温度である 4 K 近傍において緩和率  $\lambda_s$  にラムダ型の異常が見られ、相転移の存在が裏付けられたが、高温域の転移温度近傍では緩和率は温度に対して連続的に変化し、相転移を示すような異常は観測されなかった<sup>1)</sup>。

これらの結果から、 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$ の磁性はこれまで考えられてきたような孤立ダイマーモデルでは説明できず、新たなモデルスキームが必要であること、高温域での相転移は従来型の磁気秩序では説明が難しいことが本研究により明らかになった。本化合物の基底状態が理論的に予想されている量子液晶状態であることを示唆する結果ではあるが、決定的な実証をおこなうためには更なる研究進展が必要である。

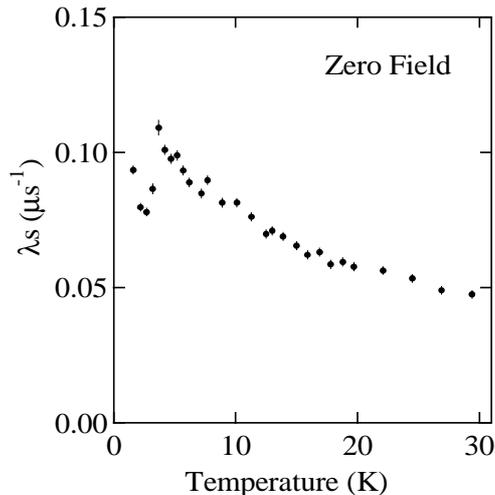


図 1 .零磁場ミュオンスピン緩和( $\mu\text{SR}$ )より求めた緩和率  $\lambda_s$  の温度依存性.

磁気秩序の性質について更に知るために、磁性イオン  $V^{3+}$  を一部非磁性イオンである  $In^{3+}$  や  $Y^{3+}$  に置換した試料（置換率 1 ~ 10 %）を作成し、磁化率、比熱を測定した。10 %  $Y^{3+}$  に置換した  $Cs_3(V_{0.9}Y_{0.1})_2Cl_9$  の比熱測定の結果、置換していない場合には明瞭にみられた高温および低温での異常がほぼ完全に消失することがわかった<sup>2)</sup>。秩序の不純物に対する脆弱性と本系に期待されるスピンプラストラーション効果ならびに液晶状態との関係は今後の研究課題である。

$Cs_3Y_2Cl_9$  あるいは  $Cs_3In_2Cl_9$  に  $V^{3+}$  イオンを希釈した単結晶をブリッジマン法を用いて作成することを試みた。既報の結晶構造を有する試料が得られた事を X 線回折により確認した。しかしながら、結晶性がよくなり、交換相互作用の決定に必要な単結晶試料を得る事はできなかった。 $V^{3+}$  イオン濃度や成長温度、ブリッジマン炉の温度勾配など様々なパラメータを変えて見たが、単結晶を得る事はできなかった。

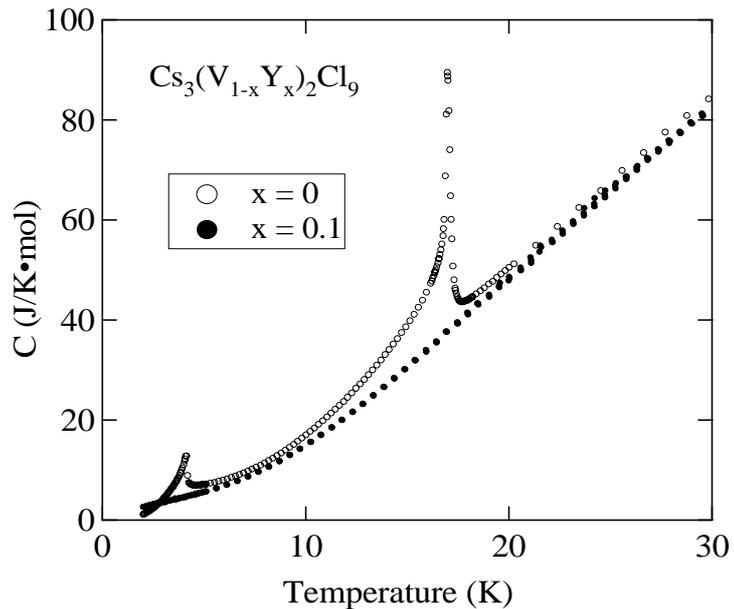


図 1 .  $Cs_3(V_{1-x}Y_x)_2Cl_9$  ( $x=0, 0.1$ ) の比熱の温度依存性.

- 1) H. Kikuchi, Y. Fujii, I. Watanabe, "Successive transitions in spin-dimer compound  $Cs_3V_2Cl_9$ ", RIKEN\_Accel. Prog. Rep. 54 (2021) 131.
- 2) 菊池彦光, 蔭山隆史, 藤井裕, "スピンドイマー磁性体  $Cs_3V_2Cl_9$  の相転移 に対する非磁性不純物効果", 日本物理学会 2021 ,PSC-51.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hikomitsu Kikuchi, Yutaka Fujii, Yuya Ishikawa, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Utami Widyaiswariand Isao Watanabe
2. 発表標題 Magnetic Plateaux of the Frustrated Magnet, Pseudomalachite
3. 学会等名 the 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊池彦光, 藤井裕, 原茂生, 高橋英幸, 大久保晋, 太田仁, 松尾晶, 金道浩一
2. 発表標題 異方的コバルト化合物 $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁化曲線
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林哉汰, 廣澤康平, 倉知豊, 丸山薫, 石川裕也, 浅野貴行, 光藤誠太郎, 菊池彦光, 高橋英幸, 長澤直生, 山本孟, 大道英二, 大久保晋, 太田仁, 藤井裕
2. 発表標題 ESR と NMR からみた $S=1/2$ 低次元反強磁性体 $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菊池彦光, 蔭山隆史, 藤井裕
2. 発表標題 スピンドイマー磁性体 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{Cl}_9$ の相転移に対する非磁性不純物効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------