

幾何学的フラストレーションを有する  
磁性体のESRによる研究

太田 仁 神戸大学分子フォトサイエンスセンター 教授

櫻井 敬博 神戸大学研究基盤センター 助教

## 1. はじめに

近年、量子効果が顕著な形で現れる磁性体やその現象の探索、研究が盛んに行われています。その対象の一つが、スピン間に幾何学的なフラストレーションを有するいわゆるフラストレーション系と呼ばれる磁性体です。本研究は、典型的なフラストレーションを有する格子であるカゴメ格子の、特に  $S = 1/2$  の Heisenberg 型反強磁性体のモデル化合物に関するものです。

$S = 1/2$  Heisenberg 型カゴメ格子反強磁性体は、実験、理論両面から未だその基底状態が完全には明らかにされていない系です。スピンをベクトルとして取り扱えば基底状態としてはエネルギーを最低にするスピン配置での秩序状態が期待されますが、理論的には量子効果により更にエネルギーの低い状態が存在することが示唆されています<sup>[1]</sup>。一方、現実のモデル化合物では、格子に歪みがある等の理由により、理論が予測する様な顕著な量子効果を見出すには至っていません<sup>[2-4]</sup>。そこで、

本研究では新しいカゴメ格子のモデル化合物  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$ <sup>[5]</sup> を取り上げて、ESR によりその性質を探る事としました。

我々は、神戸大学で 50 T を越える強磁場と広い周波数範囲 (0.1 ~ 7 THz) に亘る多周波数での ESR 測定を行っています。しかし物質によっては低周波数領域、即ち X (10 GHz)、Q (35 GHz) band での ESR 測定がどうしても必要になる場合があります。その様な場合、我々は、これらの ESR 装置が大変良く整備された分子研の共同利用を利用します。そして本物質はこの X-band での ESR 測定が系の基底状態を理解する上で非常に重要でした。

2. カゴメ格子化合物  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$  の ESR 測定

図 1 に  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$  の ab 面内及び bc 面内の結晶構造を示します。磁性イオンである  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) が ab 面内でカゴメ格子を形成し、面間

化合物で隔てられています。この構造から本系は二次元性が高く、理想的なカゴメ格子のモデル物質になっているのではないかと考えられました。しかし実際には 7 K 程度で秩序化することが NMR 測定から示唆されています<sup>[6]</sup>。ただその秩序状態の詳細ははっきりしていませんでした。今回我々は、本系の粉末試料を用い、強磁場 ESR 測定及び X-band ESR 測定を行って、常磁性状態においては特徴的な ESR スペクトル、低温では秩序状態を示唆する集団励起モードを観測しました。

図 2 は 210 GHz での常磁性状態における ESR スペクトルです。スペクトルは低磁場側のピークと高磁場側の肩からなる、一見すると典型的な一軸異方性を有する粉末パターンを示しています。スペクトルの形状から、磁性イオン  $\text{Cu}^{2+}$  のホール軌道は  $3z^2-r^2$  軌道を基底状態とすることを想起させます。しかし点電荷モデルによる結晶場計算を行った結果、当初の予想に反してホール軌道は  $x^2-y^2$ ,  $yz$  及び  $3z^2-r^2$  軌道の

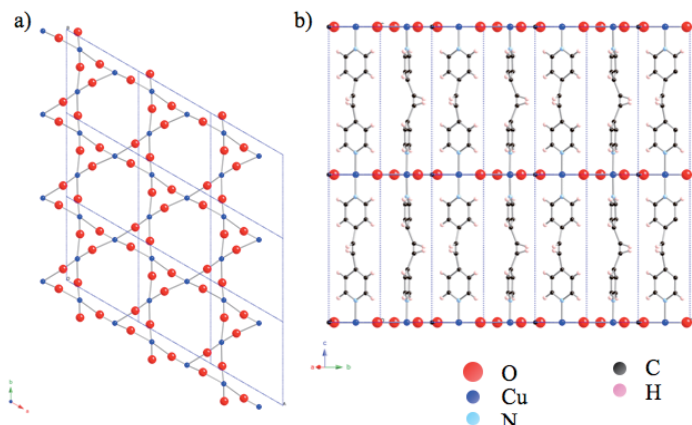
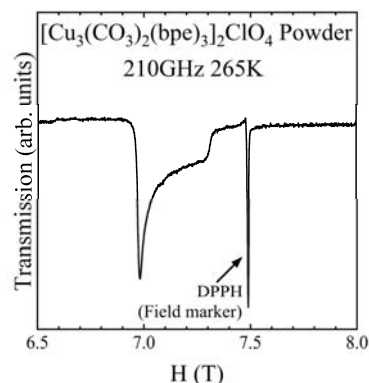
図 1  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$  の ab 面 (a) 及び bc 面内 (b) の結晶構造

図 2 210 GHz、265 K における ESR スペクトル

混成軌道からなり、中でも $x^2-y^2$ 軌道の重みが最も大きいことが分かりました。そして $\text{Cu}^{2+}$ サイトの交換相互作用による平均化の結果、 $ab$ 面内で $g$ 値が等方的かつ垂直方向に比べ大きくなり、面に垂直な方向の $g$ 値がより2に近づいているということが分かりました。この様にスペクトルの粉末パターンと構造との対応が明らかになりました。

一方、転移温度以下4.2 Kでは、常磁性状態とは明らかに異なる振る舞いが観測されました。図3は $g$ 値の周波数依存性を示したもので、周波数の低下に伴って $g$ 値の差が大きくなっています。特にX-bandにおいて二つの $g$ 値の差が大変大きくなっている様子が明らかです。常磁性状態であれば $g$ 値は周波数に依存しないはずなので、この振る舞いは、観測された共鳴が秩序状態における集団励起由来であることを示しています。反強磁性状態、強磁性状態のESRモードを実験値と比較し、

他の報告されている実験事実等も考慮して検討を行った結果、強磁性状態であると考えるのが最も妥当であるとの結論に至りました。図の実線は強磁性共鳴モードによるフィッティングの結果を示しており、比較的良く実験を再現しています。この様に、X-bandを含む広い周波数範囲でのESRモードの観測により、本系の基底状態が強磁性状態であることが明らかになりました。

### 3. おわりに

カゴメ格子化合物 $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$ は、残念ながらフラストレーション由来のエキゾチックな量子効果を示す物質ではありませんでしたが、ESRによってその常磁性状態や秩序状態を詳細に明らかにすることができました。ESRがスピン系の研究で非常に強力な武器になる事がお分かり頂けたのではないかと思います。同時に本系に関しては低周波数領域のESR測定が非常

に威力を発揮した例となりました。本系については今後Q-bandのESR測定を分子研の共同利用により行い、図3のフィッティングをより確かなものに行いたいと考えています。最後に、分子研の共同利用でいつもお世話になっている中村敏和准教授をはじめ関係者の方々に、紙面を借りて篤くお礼申し上げます。



おおた・ひとし

1982年東京大学理学部卒業。1986年東京理科大学大学院博士課程中退。1987年神戸大学理学部助手、1994年同大学理学部助教授、2001年同大学分子フォトサイエンス研究センター教授、2007年同大学自然科学系先端融合研究環分子フォトサイエンス研究センター教授、現在に至る。神戸大学において、一貫して強磁場ESR測定装置の開発と量子スピン系をはじめとしたその物性研究への応用に従事。



さくらい・たかひろ

1992年大阪大学理学部卒業。1994年大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻修了。同年カネボウエヌエスシー（株）、2003年神戸大学自然科学研究科構造科学専攻修了、博士（理学）取得。同年神戸大学研究基盤センター助手、2007年同助教、現在に至る。特に圧力下ESR装置の開発と応用に従事。

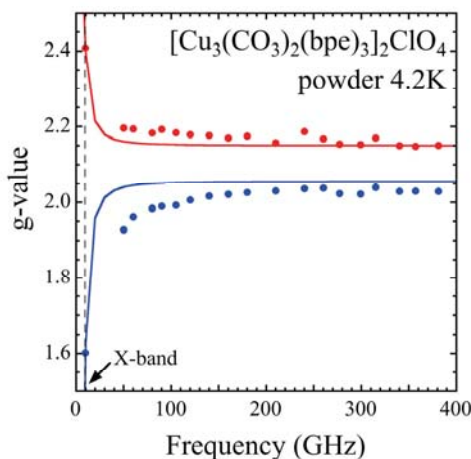


図3 4.2 Kにおける $g$ 値の周波数依存性。  
点線はX-bandの周波数を示す

### 参考文献

- [1] Ch. Waldtmann *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **2** (1998) 501.
- [2] Z. Hiroi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 3377.
- [3] M. P. Shores *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13462.
- [4] Y. Okamoto *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 033701.
- [5] P. Kanoo *et al.*, *Dalton Trans.* **26** (2009) 5037.
- [6] H. Kikuchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Conf. Proc.* **1** (2014) 012019.