

## 審査の結果の要旨

論文提出者 益田 隆嗣

本論文は“Study of Impurity Effects in Quantum Spin Systems with a Spin Gap”と題し、スピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  とハルデン物質  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の不純物効果に関する研究をまとめたものである。

第一章は量子スピン系におけるスピン・パイエルス系とハルデン系の位置付けおよび、本研究の舞台となる物質、 $\text{CuGeO}_3$  と  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の物性について過去の研究のレビューを行っている。前者の系においては、ギャップ励起と反強磁性スピン波励起とが共存することが低濃度置換試料において実験的にも理論的にも知られている。このような状態が不純物量を増加していくことによりどのように変化するかを明らかにすること、すなわち温度-組成相図作成が本研究の一番目の目的である。スピン・パイエルス系は構造相転移を伴うため格子が柔らかく、圧力印加により系の状態が劇的に変化し得る。このことに着目し、大気圧下で作成された相図の圧力変化を明らかにすることが二番目の目的である。ハルデン物質  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  で観測される不純物誘起反強磁性相が、不純物で置換されたスピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  の場合と同様二つの励起が共存する相であるか否かを明らかにすることが三番目の目的である。

第二章では、 $\text{CuGeO}_3$  で観測されている不純物誘起反強磁性相に着目し、温度-組成( $T-x$ )相図の研究について述べられている。磁化率測定により詳細な  $T-x$  相図が得られた。不純物濃度  $x$  の増加にともない、 $x=0.023$  までは、スピン・パイエルス転移温度は、ほぼ線形に減少し、反強磁性転移温度は、ほぼ線形に増加する。ところが、 $x=0.023$  においてスピン・パイエルス相の消失と反強磁性転移温度に跳びが同時に観測された。このことから  $x=0.023$  を臨界濃度( $x_c$ )として、 $x_c$  以下の低濃度領域においてはスピン波励起とスピン・ギャップ励起が共存した反強磁性相が存在しているのに対し、 $x_c$  以上の高濃度領域においてはスピン波励起のみ存在する通常の反強磁性相が存在していることが明らかとなった。また、反強磁性転移温度に跳びが観測されたことから、これら二相間には組成的な一次相転移が存在することが明らかとなった。この組成的な一次相転移は、多くの研究者により、詳細な磁化率測定、中性子回折、X線回折、熱伝導率測定など様々な手法により研究され、いずれの実験からもその存在が支持された。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  のみならず、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ 、磁性イオンによる不純物置換を行った  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  においても組成的な一次相転移は観測されたことから、 $\text{CuGeO}_3$  のサイト置換効果に一般的な現象であることが明らかにされた。

第三章では不純物置換された  $\text{CuGeO}_3$  の圧力効果の研究について述べられている。第一章で作成された  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の  $T-x$  相図が圧力印加により変化していく様子を調べるため、温度-圧力-組成( $T-P-x$ )相図の研究が行われた。圧力により、最近接スピン間相互作用  $J_1$  が抑制されることと、次近接スピン間相互作用を  $J_2$  とすると  $J_2/J_1$  で表される、スピン相互作用のフラストレーション  $\alpha$  が増大することが高温部磁化率測定から明らかとなった。低温部の磁化率

測定からは、不純物置換により消失していたスピン・パイエルス相が圧力により復活することが明らかにされた。また、他グループの研究により、不純物を置換していない純粋な  $\text{CuGeO}_3$  において、実効的な鎖間相互作用( $J$ )は圧力により増大することが報告されている。 $J_1$ の抑制、 $J$ の増大はともにスピン・パイエルス相を不安定化させ、反強磁性相を安定化させる。ところが、実験結果からは圧力によるスピン・パイエルス相の復活が明らかとなっている。従って、 $\alpha$ の増加はスピン・パイエルス相を安定化させると考えない限り実験結果が説明できない。つまり、 $J_1$ 、 $J$ 、 $\alpha$ の競合の結果、相が決定されることが実験的に結論づけられた。また、大気圧下で観測された一次の組成的相転移は、圧力印加により二次相転移へと変化することが実験的に明らかにされた。 $J_1$ の抑制、 $J$ の増大はともに組成的相転移の次数を二次から一次へと変化させることが理論的に提唱されていることから、 $\alpha$ の増加は次数を一次から二次へと変化させると考えない限り実験結果は説明できない。つまり、 $J_1$ 、 $J$ 、 $\alpha$ の競合の結果、組成的相転移の次数が決定されることが明らかとなった。以上により  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の  $T - P - x$  相図は  $J_1, \alpha, J$ の競合により決定されることが結論された。

第四章においては  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の不純物誘起反強磁性相の研究について述べられている。スピン・ギャップ励起と反強磁性スピン波励起が共存する不純物誘起反強磁性相は、 $\text{CuGeO}_3$  に特有な現象なのか、それとも、他のスピン・ギャップ系でも観測されうる現象なのか、という観点から、ハルデン系の不純物効果の研究が行われた。 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  は  $\text{CuGeO}_3$  と異なり、分解溶融型の物質であるため、単結晶が得られていない。したがって、中性子非弾性散乱による磁気分散の直接観測は困難である。そこで、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  において、反強磁性転移温度以下の低温における高磁場下磁化測定が行われた。その結果、高磁場で磁化の急激な上昇が観測された。この磁化曲線の振る舞いは純粋試料と類似していることから、急激な磁化の上昇は、ゼーマン分裂による、非磁性な基底一重項状態と磁性を有する励起状態との準位交差によるものと考えられた。このことから、反強磁性転移温度以下においても、スピン・ギャップ励起が存在していることが示唆された。従って、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  で観測される不純物誘起反強磁性相においても、スピン・ギャップ励起と反強磁性スピン波励起とが共存していることが結論された。スピン・パイエルス系の  $\text{CuGeO}_3$ 、ハルデン系の  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  以外にも同様の現象が、二本足梯子系の  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ 、ダイマー系の  $\text{TlCuCl}_3$  においても観測されていることから、2つの励起が共存する不純物誘起反強磁性相は、スピン・ギャップ系一般に観測されうる現象であることが提案された。

第五章は本論文の結論が述べられており、本研究で明らかとなった、スピン・ギャップ系における不純物誘起反強磁性相に関する知見の総括が述べられている。

以上をまとめると、本論文ではスピン・ギャップ系の不純物誘起反強磁性相の物理を明らかにしている点で、物性物理学および理工学への寄与は大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。