

論文内容の要旨

論文題目 核磁気共鳴法を用いた量子スピン系における磁場誘起相転移の研究
(NMR Studies of Magnetic Field-Induced Phase Transitions in Quantum Spin Systems)

氏名 松原 信一

磁性イオンの電子スピンの局在モーメントが、交換相互作用によって結びついている物質で、その化合物の磁気的性質に電子スピンの量子性が大きく反映されているものは、量子スピン系物質と呼ばれる。量子スピン系物質には基底状態が非磁性のシングレットで、磁気的な励起状態との間に励起エネルギーギャップ（スピンギャップ）を持つものが多数存在し、近年盛んに研究されている。本研究はスピンギャップを持つ事が知られている物質において、スピンギャップよりも大きな外部磁場をかける事によって発現する磁場誘起磁気相転移の性質を核磁気共鳴法を用いて明らかにする事が目的である。研究対象となる三つのスピンギャップを持つ物質はすべて二つの電子スピンの反強磁性的に結びついたダイマーを基本的な構成要素として含んでいる。反強磁性ダイマーが鎖状に並び次元性が強い磁性体である NTENP、ダイマーが互いに直交するように配列した二次元的な構造を持つ磁性体 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_2)_3$ 、ダイマーが三次元的なネットワークを持つ有機磁性体 F_2PNNNO である。

F_2PNNNO は F_2PNNNO 分子に存在する二つの不対電子由来の $S=1/2$ のスピンの強い強磁性相互作用で結びついており、分子全体で $S=1$ のスピンを有する系である。この $S=1$ のスピンは最近接の分子が持つスピンと反強磁性的に結びついており、 $S=1$ の反強磁性ダイマーを形成している。この種の有機磁性体は非常に等方的なスピンを持

つ事が知られており、系の状態は理想的なハイゼンベルクのハミルトニアンで記述できると考えられている。この物質で期待される磁場誘起の磁気相転移は外部磁場と垂直な方向に交替磁化が向いた反強磁性の磁気秩序である。最近このタイプの磁場誘起磁気秩序がマグノンと呼ばれるボーズ粒子の性質を持つ磁気的な素励起のボーズインシュタイン凝縮であるという研究がなされ、注目を集めている。本研究では実際に F_2PNNNO において磁場誘起の反強磁性秩序が発現する事を $^{19}F-NMR$ のスペクトルの分裂を観測する事で確かめ、さらにその反強磁性相のスペクトルの構造と結晶の対称性の議論からこの相の交替磁化が磁場と垂直な方向に向いている事を確認し、この相転移がマグノンのボーズ凝縮と見なせる事を示した。さらにこの相転移の絶対零度における臨界磁場（量子臨界点）を NMR の測定から見積もり、この磁場におけるスペクトルのシフト K 及び核磁気緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を測定する事によって、ボーズ凝縮の量子臨界点における磁化及び動的帯磁率の臨界挙動を調べた。どちらの物理量もべき乗の温度依存性 ($K \propto T^2$, $1/T_1 \propto T^2$) を示し、シフトに関しては極低温においてべきの指数が 2 から 1 へ変化するクロスオーバーが観測された (Fig.1)。これらの温度依存性に関して場の量子論を用いたスケーリングの理論からボーズ凝縮の量子臨界点におけるそれぞれのべきを見積もり実験結果との比較を行っている。

$SrCu_2(BO_2)_3$ は $S=1/2$ のスピンの反強磁性ダイマーが互いに直交する構造を持っているために磁場によって励起されたマグノンの局在性が非常に強いという特徴を持っている。この物質の磁化過程において飽和磁化の $1/8$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ に磁化プラトーと呼ばれる、磁化が磁場増加に伴って増加せず一定の値を持つ領域が観測されている。これは前述のマグノンの局在性によって、格子の並進対称性を破るマグノンの結晶化がプラトー相において起きている事が、 $1/8$ プラトー相における核磁気共鳴の測定により明らかになっている。本研究では $1/8$ プラトー相よりも高い磁場領域においてスピンのような構造を持つかを調べるために $^{11}B-NMR$ 測定を行った。この磁場領域では磁化が磁場に増加に伴い連続的に増加している事から、マグノンの結晶化は消失し均一なスピン分布が予想されるが、 $^{11}B-NMR$ スペクトルの局所磁場の分布幅は $1/8$ 相プラトー相のスペクトルとほぼ同じである事から、この磁場領域でもマグノンの結晶は存在する事がわかった (Fig.2)。さらに本研究では様々なスピン分布を仮定し、 ^{11}B 原子の位置の局所磁場を計算することによって得られたスペクトルと実験結果を比較し、この磁場領域においてどのようなスピン構造が実現しているのかについて議論している。

$NTENP$ は $S=1$ のスピンの反強磁性ダイマーが一次元的に配列した構造を持っている。本研究では $^{15}N-NMR$ 測定を行う事によって、スピギャップを超えない磁場領域

において不均一な交替磁化が磁場によって誘起されている事を発見した。Fig.3 は $H=7T$ 、 $T=1.6K$ における ^{15}N -NMR スペクトルの磁場方位依存性である。スペクトルは磁場が a 軸からずれるとシフトの原点を中心に幅が広がり、端に鋭いピークを持つ連続的なスペクトルに変化をする。この事から磁場とは垂直方向に大きさまたは方向が不均一な交替磁化が存在する事がわかる。またスペクトルの幅は磁場の大きさによっており、磁場がゼロになるとこの幅はなくなる事からこの交替磁化は磁場で誘起されている事が分かる。この現象は NTENP が持つ構造のランダムネスによる Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用(DM 相互作用)の D ベクトルのランダムネスが原因であると考えられる。この物質のスピンの状態を記述するハミルトニアンには通常のハイゼンベルク型の交換相互作用に加えて DM 相互作用の寄与が許されるが、その D ベクトルの方向が、スピン間の反転対称性を破る原因となっている NO_2 分子の配置のランダムネスによって、ランダムな方向に向いている可能性が考えられる。DM 相互作用を持つ反強磁性ダイマーでは外部磁場によって D ベクトルと外部磁場の方向に応じた交替磁化が誘起される事が知られているが、本研究では D ベクトルがランダムな方向に向いた孤立ダイマーの問題を考え、その結果とスペクトルの磁場方位依存性の結果との比較を行った。またこのように DM 相互作用を持つスピンギャップ系物質では F_2PNNNO で観測されたような磁場誘起磁気秩序が抑制されるのが普通であるが、NTENP では比熱やその他の実験手法により磁場誘起の磁気相転移が存在する事が確認されている。本研究においてもスペクトルの変化や $1/T_1$ の臨界的な温度依存性などから磁場誘起相転移を観測した。さらに $1/T_1$ の臨界的な挙動は大きな磁場方位依存性がある事を発見した。

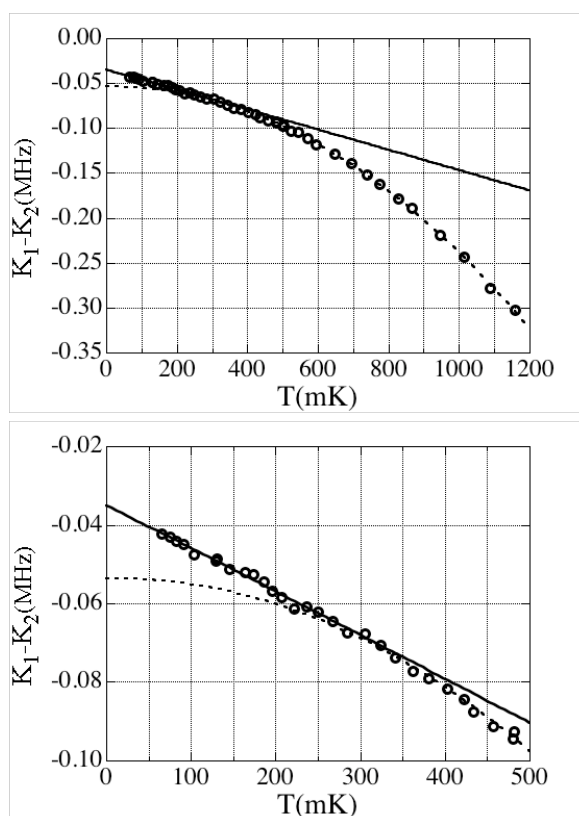


Fig.1: F_2PNNNO の量子臨界点におけるシフトの温度依存性。実線と点線は温度のべき乗の関数によるフィッティングの結果を表している。300mK 以下ではそのべき数が 1、300mK 以上では 2 となっている。

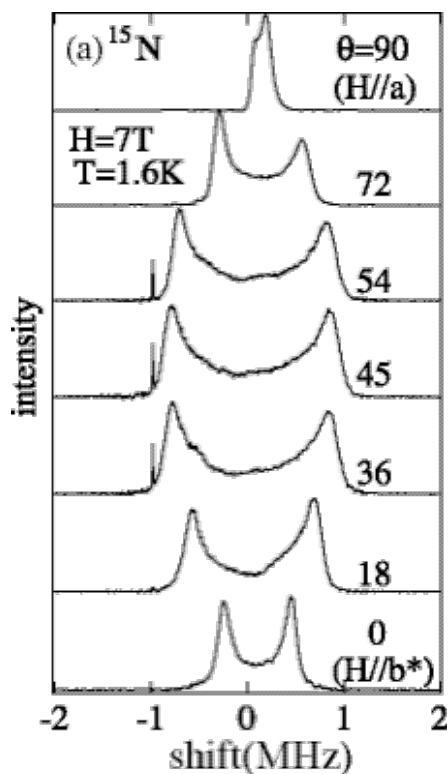


Fig.3: $NTENP$ の ^{15}N -NMR スペクトルの $H=7T$, $T=1.6K$ における磁場の方位依存性。

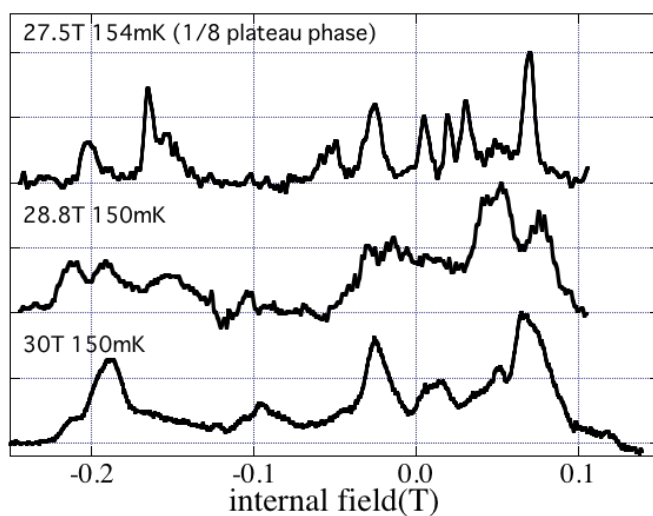


Fig.2: $SrCu_2(BO_2)_3$ の ^{11}B 原子の位置における局所磁場の分布。上段は $1/8$ プラトー相、中段及び下段はそれよりも上の磁場領域における局所磁場である。スペクトルの形状に変化が見られるが、マグノンの結晶が存在する場合に徳用的である広い局所磁場の分布幅にはほとんど変化がない。