

論文の内容の要旨

論文題目

Theory of electron spin resonance in low-dimensional quantum spin systems

(低次元量子スピン系における電子スピン共鳴の理論)

氏名：古谷 峻介

電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance, ESR) は電子スピンの集団励起のダイナミクスを調べるために非常に有効な実験原理である。一般に ESR 実験では、一様静磁場下における振動電磁波の吸収スペクトルを測定する。線形応答理論によれば、この吸収スペクトルは一様磁化 $S_{\text{tot}} = \sum_j S_j$ の動的相関関数と関連付けられる。久保による線形応答理論の提唱は 1957 年であるが、ESR の理論的研究はそれよりも以前からなされている。実際、ESR を含む磁気共鳴の一般的な理論として有名な、久保・富田理論 (1954 年) は線形応答理論の雛形になったとも言える。初期の ESR の理論は高温展開に基づいており、必然的に、スピン間の相互作用が弱い系にしか適用できない。したがって、化学や生物学、医学などにおける ESR の応用的研究において、初期の ESR の理論は成功を収めている。しかし、凝縮系物理、とくに強相関電子系における新奇物性の探索の観点からは、これらの理論は不十分であった。

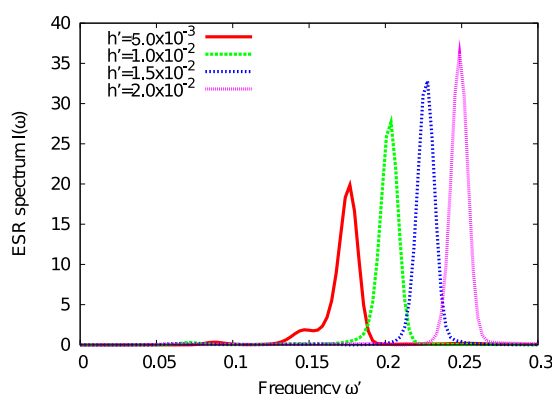
低次元量子スピン系は、量子効果の非常に強い Mott 絶縁体であり、強相関電子系の代表的な系である。特に 1 次元量子スピン系は、絶対零度においても長距離秩序を持たないなど、非常に量子効果が強い。2002 年に押川と Affleck は朝永・Luttinger 液体によるダイアグラム展開に基づき、1 次元量子スピン系における ESR の非常に一般的な理論を提唱した。押川・Affleck 理論は、 $S = 1/2$ 反強磁性 Heisenberg 鎖に限られるが、その低温における ESR 吸収ピークの線幅やずれの温度・磁場依存性に関する統一的な理解を与えた。これ以降、低次元量子スピン系における ESR による実験的研究が、以前にも増して活発に行われるようになった。低次元量子スピン系における ESR の理論的研究における主要な課題は、「多彩な系における ESR の解析」および「基本的な模型においてスピン間相互作用が ESR スペクトルに及ぼす影響の詳細な解析」の 2 点である。前者は、新奇

な物性の開拓を目指す上で重要である。しかしそのためには、後者のような問題意識を持った研究が必要である。簡単なモデルにおける ESR スペクトルの振る舞いの正確な理解なしに、複雑な相互作用を持つ物質の ESR の正確な解析は不可能である。本学位論文では、非常に基本的な強相関係である(擬)1次元量子スピン系において、可能な限り ad hoc な仮定を排除した ESR の理論を議論する。本学位論文の内容は大きく3つのテーマ(1) 中間温度領域における半古典的な ESR スペクトル(2) ギャップのあるスピン系の低温における ESR シフト(3) 非磁性不純物をドーピングした磁場誘起ギャップ系における境界束縛状態の ESR への影響に分けられる。

(1) 中間温度領域における半古典的な ESR スペクトル

一般に、大きさ S のスピンを持つ反強磁性 Heisenberg 模型は「くりこまれた古典領域」と呼ばれる温度領域を持つ。Chakravarty, Halperin, Nelson らは、正方格子上的 Heisenberg 模型を(2+1)次元非線形シグマ模型を用いて表すことにより、この温度領域を議論した。上記の温度範囲は短距離秩序が十分発達するほどの低温かつエネルギー準位間隔が温度に比べて無視出来る程度の高温である。非線形シグマ模型の最も基本的な場合は $n(x) \approx (-1)^x S_x / S$ であるが、

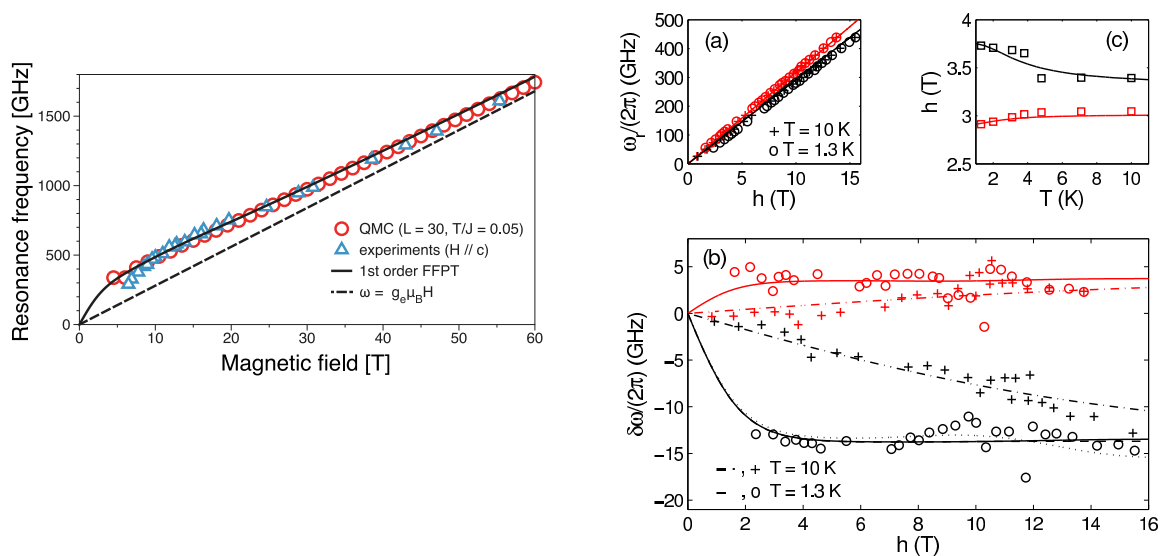
くりこまれた古典領域では、場 $n(x)$ を古典的な単位ベクトルとみなす近似が成り立ち、量子効果はすべて結合定数にくりこまれる。そこで本研究では、有効交替磁場を持つ反強磁性 Heisenberg 鎖に対して、上記のくりこまれた古典領域における古典近似を行い、モンテカルロ法と動力学計算によって、数値的に ESR スペクトルを得た。右図に $S = 10$ の場合の ESR スペクトルを示す。高温極限で支配的な常磁性共鳴 ($\omega' = 0.15$ のピーク) はこの領域ではほぼ見



えず、 $\omega' = \sqrt{H'^2 + h'^2}$ の一様磁場 (H')・交替磁場 (h') 依存性を持つ、反強磁性スピン波によるピークが見つかった。このピークは「くりこまれた古典領域」の高温側および低温側のどちらの領域においても強度が弱まるため、この中間温度領域に特有の振動モードである。

(2) ギャップのあるスピン系の低温における ESR シフト

(1) では大きなスピン S を持つ Heisenberg 鎖を考えた。実験的には $S = 1/2$ や $S = 1$ を持つ、1次元性の強い磁性絶縁体が重要である。最近の $S = 1$ Heisenberg 鎖化合物 $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{PF}_6)$ (NDMAP と略記) [T. Kashiwagi *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 024403 (2009)] や、 $S = 1/2$ 梯子化合物



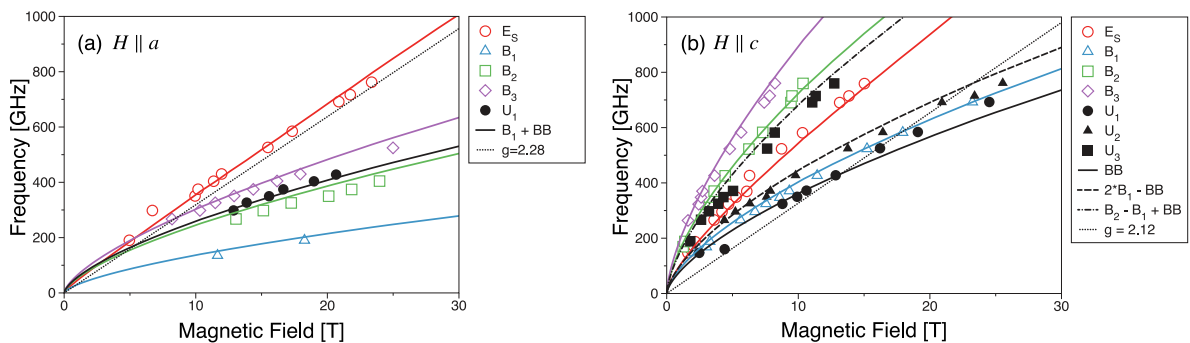
($C_5H_{12}N$)₂CuBr₄ (BPCB と略記) [E. Čížmár *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 054431 (2010)] における詳細な高磁場 ESR 実験をもとに、これらの実験により得られた共鳴周波数の磁気依存性を数值的・解析的手法により詳細に調べた。左上図は Kashiwagi らによる NDMAP の ESR の実験結果と本論文の解析 (量子モンテカルロ (QMC) および form factor perturbation theory (FFPT)) との比較である。量子モンテカルロによる数値計算だけでなく、可解な場の理論のまわりの摂動計算を行い、ESR の共鳴周波数を解析的に得た。これらの理論計算は実験結果をよく説明し、マグノン間の斥力相互作用が共鳴周波数に及ぼす影響を明らかにした。

右上の (a,b,c) 図は、Čížmár らによる $S = 1/2$ 梯子化合物 BPCB の共鳴周波数 (○, + 印) と温度依存密度行列くりこみ群による計算結果 (実線、破線) の比較である。一般に、ESR は異方的相互作用に敏感であり、各異方的相互作用毎に、定性的にも異なる振る舞いを示す。この比較により、我々が仮定したハミルトニアン、とくに異方的相互作用が妥当であったことがわかる。BPCB の異方的相互作用を詳細に決定するために有効な今後の実験設定の提案も行った。

(3) 非磁性不純物をドーピングした磁場誘起ギャップ系における境界束縛状態の ESR に及ぼす影響

強相関係における不純物問題は凝縮系物理の重要なテーマのひとつである。量子スピン系においても例外ではなく、非磁性不純物を 1 次元量子スピン系にドーピングした場合、熱力学量への影響が詳しく調べられている。不純物濃度が十分低い場合、1 次元量子スピン系において非磁性不純物はスピン鎖を切る境界の役割を果たす。多くの場合、境界の影響は種々のパラメータの補正としてのみ現れる。しかし以下で考えるモデルでは、境界に局在した状態が現れ、かつ ESR 測定で明確に観測できることがわかった。

近年、交替的な Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用を持つ量子スピン鎖化合物の ESR 測定が活発に行われている。例えば、KCuGaF₆ [I. Umegaki *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 184401 (2009); Physica



E 43, 741 (2011)] や Cu-PM [S. A. Zvyagin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 027201 (2004); Phys. Rev. B **83**, 060409(R) (2011)] などが挙げられる。 $S = 1/2$ 反強磁性 Heisenberg 鎖はゼロ磁場下でギャップレスな励起を持つ。しかし、交替的 DM 相互作用がある場合、一様な磁場下で有効交替磁場を生じるため、最低励起状態への励起ギャップが生じる。低温において、この系は massive な場の理論のひとつである sine-Gordon 模型で定量的に記述できることが知られている。したがって、磁性不純物の影響は、この場の理論に含まれる量子化された質量を持つ粒子の散乱問題を解くことにより議論できる。幸い、境界のある sine-Gordon 模型は適切な境界条件の下で可解であるため、非摂動的に散乱問題を解くことができる。その結果、実験的に実現している条件下で、境界束縛状態という境界に局在した自由度が現れることを見出した。

上図は、Umegaki らによって得られた KCuGaF₆ の共鳴周波数の磁場依存性のデータと、境界のある sine-Gordon 模型による ESR スペクトルのピーク位置の比較である。多くの共鳴モードはバルクの sine-Gordon 模型の粒子による励起と同定されているが、一部の共鳴モード (U_1, U_2, U_3) はその起源が不明のまま未解決であった。これら”unknown modes”の共鳴周波数と、境界束縛状態を含む励起モードの共鳴周波数は定量的に同一の磁場依存性を示すことから、これらが同一のものである可能性が非常に高い。境界束縛状態自体は、場の理論・統計力学の分野でよく知られているものであるが、実験的な発見は初めてであり、今後の高精度な実験により詳細に調べられることが期待される。