

氏名	しま おか よし ゆき 島 岡 良 之
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 257 号
学位授与の日付	平成 16 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科文化・地域環境学専攻
学位論文題目	Microscopic Study of the Magnetization Plateaus in $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ by $^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ における磁化プラトーの $^{15}\text{N}$ -NMR を用いた微視的視点からの研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 前川 覚 教授 富田 博之 助教授 藤原 直樹

### 論 文 内 容 の 要 旨

量子スピン系磁性体の低温磁化曲線において、磁化の値が飽和磁化の中間値に留まって磁場変化しない磁化プラトーは、系の強い量子性を反映したエネルギーギャップと磁場中でのバンド的な磁気励起スペクトルの存在に起因する新しい量子多体効果として、最近、磁性研究の分野で注目を集めている。

本研究は、スピン $1/2$ を持つ  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが磁性を担い、 $1/4$ および $3/4$ 磁化プラトーを示す磁性体  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  を対象として、核磁気共鳴 (NMR) 法による実験的研究から、磁化プラトー出現に関わる磁気構造と磁気励起を微視的観点から解明したものである。具体的には、 $^{15}\text{N}$  ( $I=1/2$ ) で同位体置換した試料を合成し、 $^{15}\text{N}$ -NMR スペクトルおよび核スピン-格子緩和率  $T_1^{-1}$  の温度変化、ならびにスペクトルの角度依存性の測定を行い、その実験結果を解析した。あわせて、磁化と磁化率も測定し、NMR の結果と比較した。また、非置換試料についても、 $^{14}\text{N}$  核および  $^1\text{H}$  核の NMR 測定を  $15.9\text{T}$  の高磁場領域まで行った。

申請論文の構成と内容は以下の通りである。

第 1 章は、量子スピン系の研究の発展の中で、磁化プラトーに関する研究の持つ意義と、対象とした  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  が着目されている理由、ならびに  $^{15}\text{N}$ -NMR により研究を行う目的とその意義を述べたものである。

第 2 章では、一次元および二次元量子スピン系における磁化プラトーの理論的、数値計算的研究を概観するとともに、典型的な実験例を紹介している。

第 3 章では、 $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  の結晶構造、ならびに磁化プラトーを示す磁化曲線について説明し、磁化率、中性子散乱、比熱、ESR 等の他の実験的研究とプラトーの理論的研究について述べている。

第 4 章は、NMR の原理と実験装置の概要、緩和率等の測定原理と測定方法について述べたものである。

第 5 章では、非置換試料の粉末 X 線回折実験の結果から低温で構造相転移がないことを述べ、 $^{15}\text{N}$  置換試料での磁化の温度・磁場依存性の測定結果を示している。

第 6 章は、主として  $^{15}\text{N}$  置換試料で行った NMR 実験の結果を説明したもので、その概要は以下の通りである。 $1/4$ プラトーに対応する約  $6\text{T}$  の磁場を  $b$  軸方向にかけ、 $1.5\text{K}\sim 120\text{K}$  の温度域で測定した NMR スペクトルは約  $70\text{K}$  以下で分裂が始まり、低温で最大 4 本の共鳴線に分裂する。一方、 $1/4$ プラトー以下に対応する約  $3\text{T}$  の磁場でのスペクトルは  $4\text{K}$  以上の温度域では、 $6\text{T}$  でのスペクトルと比べると約  $1/2$  のシフト量で、定性的にはほとんど同じ挙動を示すが、 $1.7\text{K}$  以下では 4 本からさらに 8 本の共鳴線に分離する。また、各共鳴線における核スピン-格子緩和率  $T_1^{-1}$  は温度低下につれて著しい減少を示す。特に、 $3\text{T}$  近傍の磁場に対して  $1.7\text{K}$  での緩和率の発散的傾向から磁気相転移の存在を確認している。また、 $1/4$ プラトーに当たる約  $6\text{T}$  の磁場中で結晶を  $a$  軸回りに回転して測定した  $1.5\text{K}$  でのスペクトルの角度依存性については、8 本の共鳴線が  $180$  度周期で変化することを見出している。さらに、2 つのプラトーの中間に対応する  $15.9\text{T}$  の磁場で非置換試料を用いて行った  $^{14}\text{N}$  核の  $T_1^{-1}$  の温度依存性の測定では、 $1.8\text{K}$  で  $T_1^{-1}$  の発散的傾向を見出し、磁気相転移の存在を

検証している。

第7章では、6章の実験結果のうち、スペクトルの角度依存性と温度変化に焦点を絞り解析を行っている。スペクトルの角度依存性について、1/4プラトーを与えるトリプレットサイトの周期的配列として24通りの配列を考え、点双極子近似モデルを用いて窒素位置での内部磁場の角度依存性を計算し、最も実験結果と適合するものが1つ存在することを見出している。これに対応する三次元磁気配列は、トリプレット状態のダイマーのみを含むbc面がa軸方向に4aの周期で並ぶというもので、これを1/4プラトーの磁気構造であると結論づけている。次に、6T付近での最大4本の共鳴線の温度変化について、内部磁場の温度依存性はa軸方向に沿った4つの非等価なダイマーサイトの平均局所磁化の寄与の和で与えられると考えて、内部磁場の実験値を用いて各温度での4つのサイトの磁化の大きさを決めている。さらに、ダイマー間の相互作用がないとして、実験的に決めた局所磁化を与えるような平均励起エネルギーを求め、4つの非等価ダイマーサイトのうち2つがそれぞれ4.4Kと23K、また残りの2つのサイトが1/2の確率で25Kと39Kの値をとることを示し、これらの励起ギャップを持つダイマーの熱的励起として巨視的な磁化と磁化率の温度依存性が説明できることを示している。

第8章では、交換相互作用の可能な経路についての考察を踏まえ、得られた1/4プラトーにおける磁気構造が、a軸に沿った4倍周期の並進対称性の破れや、面での特異な二次元配列の形成として捉えられることを示した。また、トリプレット状態のダイマー間のホッピングおよびトリプレット状態間の斥力という競合する2つの効果について後者が支配的になることがプラトー出現の機構として重要であると指摘している。さらにこの実験で決められた平均励起ギャップの値が他の実験で求められている対応する値と整合することも示している。

第9章は、結論である。最後に補足で、 $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ の結晶構造と内部磁場の計算の詳細についてまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

量子スピン系磁性体の磁化曲線において、飽和磁化の中間値で出現する磁化の値が変化しない磁化プラトーの問題は、スピンの量子性を反映したエネルギーギャップの存在とバンド的磁気励起スペクトルに起因した新しい量子多体効果として、最近、磁性研究の分野で注目を集めている。

本研究は、極低温域で飽和磁化の1/4および3/4の値をもつ磁化プラトーを示す磁性体 $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ を対象として、磁化プラトーに関わる磁気構造と磁気励起を微視的観点から解明するために、核磁気共鳴法による実験とその解析を行ったものである。

$\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ は、構造的には強く結合した2つの $\text{Cu}^{2+}$ イオン( $s=1/2$ )を横木とするa軸方向に沿った梯子型構造で特徴づけられる。横木方向の交換相互作用が反強磁性的であるため、非磁性的なシングレット基底状態( $S=0$ )とトリプレット励起状態( $S=1$ )を持つダイマーを形成している。1/4磁化プラトーは、磁場中で分裂した最低トリプレット状態( $S_z=-1$ )のダイマーとシングレット状態のダイマーの存在比が1対3となることに対応するが、その微視的磁気構造、ならびに出現の機構については未解明のままであった。

実験は、 $^{15}\text{N}(I=1/2)$ で同位体置換した試料を合成し、 $^{15}\text{N}$ -NMRスペクトルの温度依存性、角度依存性、および核スピン-格子緩和率 $T_1^{-1}$ の温度依存性の測定を1/4プラトーを含む6Tまでの磁場域、1.5~120Kの温度域で行った。あわせて、置換合成された試料の磁氣的性質を同定するために磁化と磁化率の測定も行った。また、非置換試料について、 $^{14}\text{N}$ 核および $^1\text{H}$ 核のNMR測定を同じ温度域で、1/4と3/4プラトーの中間値である15.9Tまでの磁場域でも行った。本申請論文はこれらの系統的な実験とその結果の解析を通して $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ のプラトーに関する重要な知見を得たもので、その意義は大別すると以下のようにまとめられる。

第1の意義は、 $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$ のNMRスペクトルの角度依存性の実験とその解析を通して、1/4プラトーと1/4プラトー以下の磁場での磁気構造を微視的観点から明らかにした点である。1/4プラトーに対応するトリプレットダイマーの空間的配置について24種の配列パターンを候補として考え、それらの配列パターンそれぞれについて窒素位置における内部磁場を磁気双極子近似の範囲で計算し、スペクトルの角度変化の実験結果に最もよく適合する構造を見出した。これは、トリプレットダイマーのみが配列したbc面がa軸方向に4aの周期で現れ、残りの3/4のbc面内ダイマーがシングレット状態にあるという構造であり、[201]方向についても格子間隔の4倍の周期的構造をとる。このようなスピン構造と磁気励起ギャップの

形成には、トリプレットダイマー間の磁氣的斥力が重要な役割を果たしていることを指摘している。提起された構造は理論的に提唱されている構造とは異なり、実験的に決められた結果として  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  のプラトーの今後の研究の新たな立脚点となるもので、高く評価できる。

第2の意義は、窒素位置における内部磁場の温度依存性の解析から、a軸方向に沿った4つの非等価ダイマーサイトにおける局所的磁化の大きさを温度の関数として求めたことである。さらに4つの非等価ダイマーサイトの磁化の和が全磁化の温度依存性を与えるとして、巨視的磁化の温度依存性を評価し、各サイトの寄与を明らかにするとともに、15K付近に特徴的な膨らみを持つ磁化変化を説明することに成功した。マクロな性質についての微視的観点からの解釈として評価できる。

第3の意義は、非等価なダイマーサイト間に相互作用がないとする近似のもとで、各ダイマーサイトの局所磁化の温度変化はボルツマン分布に従うとして、2つのダイマーサイトは平均励起エネルギーギャップとして  $E_1=4.4\text{K}$ 、 $E_2=23\text{K}$  をもち、残りの2つのサイトについては、NMRの結果と3/4プラトーの出現を統合的に解釈するために、 $E_L=25\text{K}$  と  $E_H=39\text{K}$  の2つの平均励起ギャップを1/2の確率で取るという条件設定の必要性を明らかにした点である。 $E_2$  と  $E_L$  が極めて接近していることと実際には各バンドに有限の励起幅が存在することを考えあわせると、 $E_2$  と  $E_L$  に対応するバンドがエネルギー的につながり、1/2プラトーが消失すると解釈できることを見いだした。これは従来から未解決であった問題に対する新しい解釈である。

第4の意義は、低温でのスペクトル線の急激な分裂と緩和率  $T_1^{-1}$  の発散的傾向を見だし、三次元磁気相転移を微視的に検証したことである。

以上、申請論文の内容は  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  の磁化プラトーについて核磁気共鳴の手法を駆使して多くの新しい知見を得たものとして高く評価できるとともに、物質の磁気物性における量子多体相関の一面を明らかにした業績として、本研究科における環境物性相関論の研究に寄与するものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年6月2日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。