

京都大学	博士（理 学）	氏名	那波 和宏
論文題目	擬一次元磁性体における磁場誘起相転移		
（論文内容の要旨） 磁性原子が一次元・二次元的な配列をする低次元磁性体や相互作用の競合（フラストレーション）を含む磁性体においては、量子ゆらぎと呼ばれる量子力学的な不確定性のために、新規な量子相を発現することが期待される。本論文では量子ゆらぎの織りなす磁場誘起相の開拓を行うべく、$S = 1/2$を有す擬一次元磁性体$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$及び$\text{LiCuVO}_4$の研究を行った。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$は反強磁性的相互作用が$J_1, J_2, J_1, J_2 \dots$と交替的に変化する$S = 1/2$の擬一次元磁性体である。本論文では浮遊帯域溶融法によって純良な単結晶体を育成し、先行論文における磁気相図の再検討を行った。単結晶体を用いた物性測定から磁気相図がより詳細に決定された。下部臨界磁場$H_{c1} \sim 3 \text{ T}$近傍では転移磁場と転移温度がべき乗則$(H_c - H_c(T=0)) \propto T_c^{2.1}$に従うことから、磁場誘起反強磁性相はマグノン（スピン波の素励起）のボーズ・アインシュタイン凝縮の描像で説明される。さらに本論文では磁気相図の非対称性を説明するために、磁場誘起反強磁性相では2つのスピンの同時に磁場に反平行に向く素励起が基底状態に混成していることを提案した。この混成効果のために、H_{c1}近傍ではマグノンの分散関係におけるエネルギー最小値が小さくなり、H_{c1}そのものも小さくなって磁気相図が非対称になると解釈される。 LiCuVO_4は最近接サイト間の強磁性的相互作用J_1と次近接サイト間の反強磁性的相互作用J_2が鎖内で競合する$S = 1/2$の擬一次元フラストレート磁性体である。フラストレート一次元鎖では磁場中でベクトル・カイラル秩序状態、スピン密度波（SDW_2）状態やネマティック状態と呼ばれるゆらいだ状態が生じると理論的に予測されている。本論文ではフラストレート一次元鎖におけるこれらの量子状態を実験的に実証すべく、候補物質LiCuVO_4に関してNMRの測定を行い、磁気構造やスピンのゆらぎの磁場変化を研究した。 LiCuVO_4単結晶体はLiVO_3-LiClフラックス法により育成した。$^{51}\text{V} \cdot ^7\text{Li}$核のNMRスペクトルの解析から、4 Tの磁場中ではスピンが磁場に垂直な方向を向いたらせん磁気秩序が、10 Tの磁場中ではスピンが磁場に平行な方向を向いたSDW秩序が実現していることが支持された。また、本論文では核スピン周りの対称性から、^{51}V核の$1/T_1 (H/a)$が磁場に垂直なゆらぎ$\langle S_i^x S_j^x \rangle$のみを選択的に観測できることを議論した。その結果、T_N近傍で$1/T_1$の強い増強が観測される4 Tの磁場中では垂直なゆらぎが強く発達していることが分かった。4 Tの磁場中におけるゆらぎはフラストレート一次元鎖におけるベクトル・カイラル秩序状態のゆらぎと合致する。他方、T_N近傍で$1/T_1$が熱活性型の振る舞いを示す10 - 34 Tの磁場中では垂直なゆらぎにエネルギーギャップが開くことが明らかとなった。10 - 34 Tの磁場中におけるゆらぎはフラストレート一次元鎖のSDW_2状態に予測されるゆらぎと合致する。また、エネルギーギャップの磁場変化は、SDW_2状態におけるマグノンの束縛エネルギーの磁場変化と合致することから、エネルギーギャップの生成がマグノンの束縛対に起因することが明らかとなった。 また、本物質においてフラストレート一次元鎖のネマティック状態に対応した、スピン・ネマティック秩序の検証をパルス強磁場磁化測定及び強磁場NMRにより行った。41 Tよりも高磁場側において、磁化が増加するがNMRスペクトルのピーク位置が変化しない振る舞いが観測され、スピン・ネマティック秩序の兆候は検出されなかった。磁化測定とNMRの結果が合致しないのは格子欠陥近傍における局所的なスピンの縮みをNMRで検出できていないからであると予想される。また、41 Tよりも高磁場側における$1/T_1$の磁場変化において、磁化が飽和することでエネルギーギャップが生じ、その低エネルギー励起としてマグノン束縛対の励起が存在することが明らかとなった。これはマグノン間に束縛エネルギーが働いていることを支持している。			

以上のように一次元フラストレート磁性体 LiCuVO_4 において、マグノンが束縛対を形成しフラストレート一次元鎖に期待されるスピンのゆらぎが実現していることが実証された。スピン・ネマティック秩序相についても、格子欠陥の小さい一次元系においては存在することが期待される。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は量子ゆらぎの織りなす磁場誘起相転移を開拓するという観点から、 $S = 1/2$ の擬一次元結合交替鎖 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ や擬一次元フラストレート磁性体 LiCuVO_4 における磁場誘起相転移に関する研究をまとめたものである。

大きさの異なる 2 種類の反強磁性的な相互作用が交替的に変化する一次元磁性体においては、基底状態に小さなエネルギーギャップが開く。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ ではこの 2 種類の相互作用の大きさが近いために量子ゆらぎが強く働き、外部磁場の印加により磁場中で反強磁性秩序を示す。申請者は浮遊帯域溶融法を用いることで困難な $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体の育成を行うことに成功し、単結晶体を用いた詳細な物性測定によって先行研究よりも詳細に磁気相図を決定した。また、磁気相図の形状を説明すべく、新たに 2 つのスピンの同時に磁場に反平行に向く素励起が基底状態に混成しているという提案を行った。

他方、強磁性的な相互作用と反強磁性的な相互作用が競合する一次元フラストレート磁性体においては、フラストレーションのためにマグノンが束縛対を形成し、束縛対として動き回る新規なスピン相関が発達すると期待されている。申請者は典型物質である LiCuVO_4 に関して ^{51}V 核と ^7Li 核に関する核磁気共鳴法 (NMR) の測定を行い、外部磁場中におけるスピン相関の磁場変化を報告した。申請者は単結晶体を用いて核磁気緩和率 $1/T_1$ の測定を行い、磁気転移温度近傍 T_N における $1/T_1$ の大きさが、核スピンの種類、磁場印加方向、外部磁場の大きさにより大きく変化する興味深い結果を得た。 $1/T_1$ の測定結果の解釈においては、基底状態における磁気構造や核スピン周りの局所的な対称性を考慮して議論を進め、磁場に垂直なスピンのゆらぎと磁場に平行なスピンのゆらぎを選択的に観測できることを見出した。この議論により $1/T_1$ の測定結果を統一的に理解することに成功し、純粋な一次元系において理論的に期待されていた垂直なゆらぎにエネルギーギャップの開いた異方的なゆらぎが、実際の物質にも実在していることが実験的に初めて明らかになった。加えて、海外の強磁場施設において NMR の実験を行い、垂直なゆらぎにおけるエネルギーギャップの磁場変化がマグノンの束縛エネルギーの磁場変化と合致すること、飽和磁場よりも高磁場側でマグノン束縛対の低エネルギー励起が存在することを明らかにした。以上の結果は、垂直なゆらぎにおけるエネルギーギャップがマグノンの束縛対の形成に起因するものであることを実証しており、 LiCuVO_4 と同様の磁気構造やスピンのゆらぎが他の一次元フラストレート磁性体の候補物質においても普遍的に実現しうることを示唆する点において重要である。

以上のように、申請者は卓越した化学的な合成手法と物理的な考察の双方を駆使することにより、本論文中において量子スピン系における新規な磁場誘起相転移の詳細を明らかにした。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと判定される。また、平成 25 年 1 月 15 日に申請論文に報告されている研究業績とそれに関連する事項に関して口頭試問を行い、試問の結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降