
修士論文 (2009 年度)

スピングャップ系化合物の単結晶育成と物性研究

京都大学大学院理学研究科化学専攻

那波 和宏*

目次

1	序章	63
1.1	量子ゆらぎとスピングャップ	63
1.2	磁場誘起反強磁性	65
1.3	平均場近似と実験結果の比較	69
1.4	マグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮	71
1.5	擬一次元結合交替鎖 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$	75
1.6	二量体 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	76
2	実験方法	78
2.1	$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶育成	78
2.2	$\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単結晶育成	81
2.3	X 線回折測定	81
2.4	磁化測定	82
2.5	磁場中比熱測定	82
3	実験結果	83
3.1	$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶育成	83
3.2	$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶の磁化測定	86
3.3	$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶の磁場中比熱測定	91
3.4	$\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単結晶育成	96
3.5	$\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化測定	96
3.6	$\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁場中比熱の測定	98

* knawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp

4	考察	101
4.1	磁気相図が等方的であること	103
4.2	磁気相図とスピン間の相互作用の大きさの関連性	103
4.3	下部臨界磁場近傍において相図曲線はべき乗則に従うこと	105
4.4	磁気相図の低磁場領域と高磁場領域の振る舞いが異なること	105
4.5	二量体間相互作用の大小と磁気相図の変化	107
5	結論	108
	参考文献	109

1 序章

1.1 量子ゆらぎとスピンギャップ

低次元磁性体とは一次元または二次元的な磁氣的相互作用を有す物質を指す。その特異な物性が注目され、1980 年代に理論と実験の両面において研究が進み、現在では 1 つの大きな研究分野となっている。相互作用が低次元的な場合、量子ゆらぎと呼ばれるスピンのゼロ点振動の効果が顕著になり、これに起因する相転移が起こることがある。

量子ゆらぎとは、古典的にスピンのそろった状態が量子系においては不確定性のために基底状態にならずに、古典的な意味での秩序が乱された状態を実現していることを指す [1]。量子ゆらぎの強さは、古典的な基底状態のエネルギー準位に対するこの秩序のない状態の相対的なエネルギー準位の高さで議論できる。スピン間の相互作用に従った古典的なスピン配列の方がエネルギー準位が低いのであれば、量子ゆらぎは弱く、秩序のない状態の方がエネルギー準位が低いのであれば、量子ゆらぎは強い。

この三次元磁性体ではスピン間に働く相互作用の数が非常に多いため、相互作用により生じる磁氣的エネルギーを最小化するスピン配置が基底状態となり長距離秩序が起こりやすい。したがって量子ゆらぎは弱い。一方次元性が小さくなるとスピン間に働く相互作用の数が大きく減少する。そのため相互作用による磁氣的エネルギーの利得が小さくなり、長距離秩序している状態のエネルギー準位は高くなる。したがって次元性が小さくなると量子ゆらぎは強くなる傾向にある。この長距離秩序している状態と秩序のない状態のエネルギー準位が同程度になると、圧力、磁場などの外力や物質への不純物の注入により相互作用などのパラメータが変化しこの二準位のエネルギーの大小が逆転することがある。このような基底状態の転移点を量子臨界点と言い、量子ゆらぎとの競合の過程で起こるこの

ような相転移を量子相転移と言う。本研究においては特に磁場を印加することによる量子相転移に注目し、スピンの自由度のみを持つ低次元量子スピン系の合成及び物性測定を行っている。

量子ゆらぎが強い場合は、基底状態で長距離秩序を持たずに非磁性となる。このようにして励起状態との間にエネルギーギャップを生ずるものをスピンギャップ系と言う。スピンギャップ系のモデルは反強磁性的相互作用を持つスピンの二量体から構成される。最も単純な例は二量体の間に相互作用のない孤立二量体である [2]。孤立二量体モデルでは基底状態は非磁性の一重項状態、励起状態は三重項状態であり、両者のエネルギー準位の間には J のエネルギーギャップが存在する。

スピンギャップ系は二量体の組み方や二量体間の相互作用の配置により分類される。具体的には結合交替鎖、Haldene 鎖、偶数梯子格子系がスピンギャップ系に属し、格子ひずみを伴うスピンパイエルス系も存在する。二量体の組み方や相互作用の配置は物質により多様であるため、フラストレートする二量体系のように単純には分類できない物質も多い。

結合交替鎖とはスピンの一次元的に配列し、スピン間に働く相互作用の正負または大きさが1つ置きに変化している系を指す (図 1 中)。この系は数値計算 [3, 4, 5] などにより、スピンギャップを示すことが明らかになっている。これらの数値計算では、二量体内相互作用 J に対する二量体間相互作用 J' の比 ($\alpha = J'/J$) に応じた磁化の磁場依存性、温度依存性が計算されており、多くの物質の実験結果をよく説明する。結合交替鎖のモデル物質としては、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [6]、 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [7] が挙げられる。

Haldene 鎖とはスピン量子数が整数である一次元反強磁性体を指す。その模式図を図 2 上に示す。当初一次元 Heisenberg 反強磁性体は、スピンの大きさに依らず基底状態は非磁性でなおかつギャップレスであると思われていた。これに対し Haldene らはスピンが整数の場合にはスピンギャップが生じることを予想し [8]、議論を呼んだ。これは後に多くの理論及び数値計算により証明され、実際にスピンギャップを示す Haldene 鎖のモデル物質として NENP [9] が発見された。その後無機物質についても研究が行われ、 Y_2BaNiO_5 [10]、 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [11] が Haldene 鎖に属すると考えられている。

梯子格子系は複数列を有す $S = 1/2$ 一次元格子系を指す。VBS 状態の考え方やモデル物質 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の研究 [12] から、足の数が偶数である場合にはスピンギャップを形成し、足の数が奇数の場合にはギャップレスになることが明らかにされている。2 足梯子格子の VBS 状態の模式図を図 2 下に示す。この系は梯子間の相互作用と足方向の相互作用の相対的な正負や大きさで特徴づけられ、この相違によってスピンギャップの大きさが変化し、様々な基底状態が実現することが分かっている。

相互作用と格子が結合しており一次元結合交替鎖を組むように格子が歪むことができる場合には、弾性エネルギーの損よりも基底状態のエネルギーの利得の方が大きく自発的な

格子ひずみが起こりえる。このような系をスピンパイエルス系と言う。純粋な一次元系では有限温度では相転移を起こさない。一方現実には弱い三次元的な相互作用があるために格子ひずみを伴ったスピン・パイエルス転移を有限温度で起こす物質が発見されている。無機物質では CuGeO_3 [13] がこれに該当する。

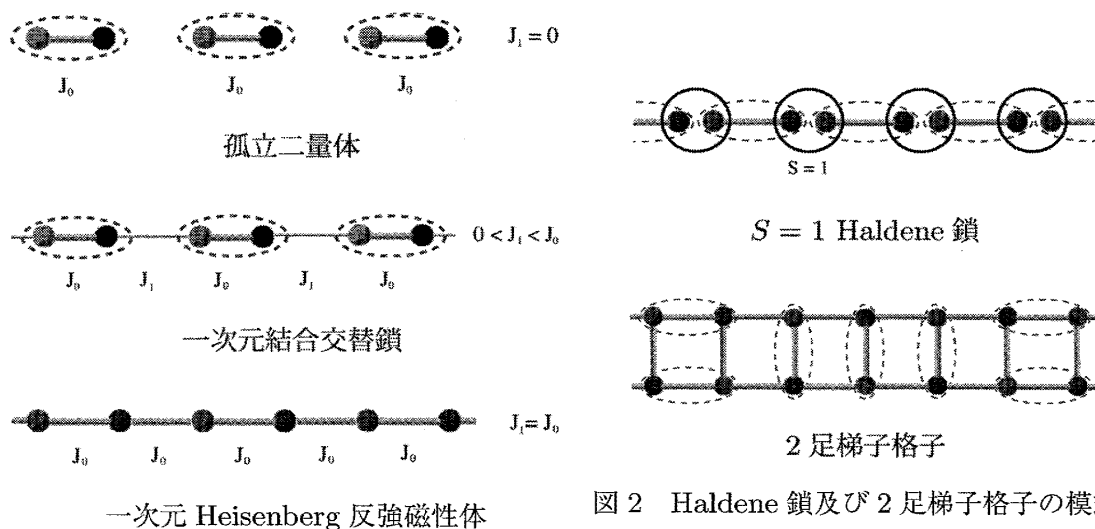


図 2 Haldene 鎖及び 2 足梯子格子の模式図

図 1 スピンギャップ系に属すモデル

1.2 磁場誘起反強磁性

スピンギャップ系に強い磁場を印加する場合を考える。そこでまず単純な例として孤立二量体を取り上げる。状態は 4 つ存在し、このうち $S = 0$ の一重項状態は磁場を印加してもエネルギー準位は変わらない。 $S = 1$ の三重項状態は磁場を印加するとゼーマン分裂し、磁気モーメントが磁場方向に整列した $|S, S_z\rangle = |1, 1\rangle$ 状態のエネルギーが小さくなる。したがって磁場の大きさを増加させていくと、臨界磁場 $H = H_c$ で基底状態が $|0, 0\rangle$ 状態から $|1, 1\rangle$ 状態に変化する。絶対零度なら、磁化は臨界磁場 H_c まで 0 であるが、 H_c を超えると磁化は二量体あたり $g\mu_B$ になる。図 3 左に孤立二量体におけるエネルギー準位の磁場変化の模式図を示す。

二量体の間に相互作用がある場合、基底状態や励起状態は各二量体の一重項状態や励起状態の寄与が複雑に絡むため、上記のような単純な取扱いはできない。二量体間相互作用が注目されるきっかけとなった物質は、1960 年代に研究された一次元結合交替鎖 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ である [6]。本物質は磁気熱量効果の測定から 0.4 K 以下の臨界磁場近傍でスピンが長距離秩序を持つことが発見された [14]。この説明として立木、山田は平均場的な取扱いを提唱した [16]。二量体間に弱い相互作用が働くことで臨界磁場近傍では $|0, 0\rangle$ 状態と $|1, 1\rangle$ 状態が混合し、異方的交換相互作用が生じてスピンの横成分が秩序

化していると考えられた。この相は図 3 右の $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ の領域に相当する。

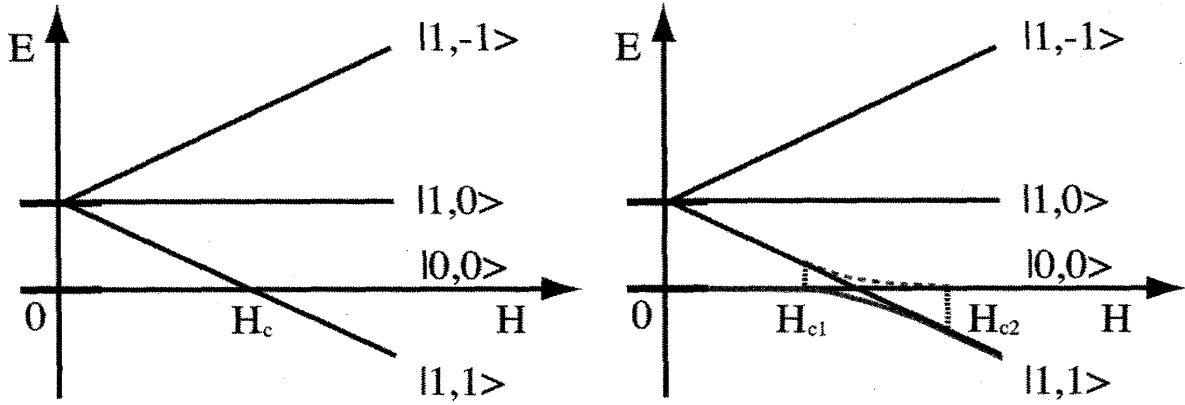


図 3 孤立二量体（左）と相互作用する二量体（右）のエネルギー準位の磁場変化

大きさ $1/2$ のスピンの反強磁性的相互作用 J により二量体を組んでいるモデルで考える。二量体の間にも反強磁性的な相互作用 J' が働いているとすれば、ハミルトニアンは次のようになる。g 因子は等方的であるとする。

$$H = H_0 + H' \quad (1)$$

$$H_0 = J \sum_i \mathbf{s}_{i1} \cdot \mathbf{s}_{i2} - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i (\mathbf{s}_{i1} + \mathbf{s}_{i2}) \quad (2)$$

$$H' = J' \sum_{i>j} \mathbf{s}_{i1} \cdot \mathbf{s}_{j1} + J' \sum_{i>j} \mathbf{s}_{i1} \cdot \mathbf{s}_{j1} \quad (3)$$

このハミルトニアンを二量体の演算子を用いて書き直すため、演算子 $\mathbf{S}_i = \mathbf{s}_{i1} + \mathbf{s}_{i2}$ 、 $\mathbf{T}_i = \mathbf{s}_{i1} - \mathbf{s}_{i2}$ を定義し上の (1) 式を書き換える。定数項を除くと、次のようになる。

$$H_0 = \frac{J}{2} \sum_i \mathbf{S}_i^2 - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (4)$$

$$H' = \frac{J'}{2} \sum_{i>j} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j) \quad (5)$$

以下ではエネルギー状態をスピンの大きさ S と z 成分 S_z で指定し、 $|S, S_z\rangle$ と表す。外部磁場の方向を z とすると、(4) 式の固有エネルギー及び固有状態は

$$\text{固有エネルギー: } E = J + g\mu_B H \quad \text{固有状態: } |1, -1\rangle \quad (6)$$

$$\text{固有エネルギー: } E = J \quad \text{固有状態: } |1, 0\rangle \quad (7)$$

$$\text{固有エネルギー: } E = J - g\mu_B H \quad \text{固有状態: } |1, 1\rangle \quad (8)$$

$$\text{固有エネルギー: } E = 0 \quad \text{固有状態: } |0, 0\rangle \quad (9)$$

の 4 つである。これらは図 3 の 4 つのエネルギー準位に対応する。

磁場誘起された長距離秩序の発現を説明するには、 $|0,0\rangle$ 状態と $|1,1\rangle$ 状態が交差する臨界磁場 $H = J/(g\mu_B)$ 近傍を考えればよい。この磁場の下では近接している $|0,0\rangle$ 状態と $|1,1\rangle$ 状態のエネルギー準位に対し、 $|1,0\rangle$ 状態や $|1,-1\rangle$ 状態のエネルギー準位ははるかに高い位置に存在する。したがって $|0,0\rangle$ 状態、 $|1,1\rangle$ 状態からなる部分空間を考えて上の 2 つのエネルギー準位を無視しても、臨界磁場近傍では妥当である。

部分空間への射影を行うためには、ハミルトニアン (4) 式、(5) 式を構成するスピン演算子を次のような行列表示

$$\mathbf{S}_i^2 \equiv \begin{pmatrix} \langle 0,0|\mathbf{S}_i^2|0,0\rangle & \dots & \langle 0,0|\mathbf{S}_i^2|1,-1\rangle \\ \dots & \dots & \dots \\ \langle 1,-1|\mathbf{S}_i^2|0,0\rangle & \dots & \langle 1,-1|\mathbf{S}_i^2|1,-1\rangle \end{pmatrix} \quad (10)$$

を用いて表すと便利である。上記の演算子を射影空間上に射影させるためには各 4 行 4 列の行列の左上の 2 行 2 列の小行列を抜き出せばよい。こうして $|0,0\rangle$ 状態と $|1,1\rangle$ 状態からなる二準位系はそれぞれ $S = 1/2$ のスピンの上または下を向いている状態に対応させることができる。抜き出した 2 行 2 列の行列をパウリのスピン行列を用いて表すと、これらの演算子は次のようになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i^2 &= \mathbf{1} - \sigma_{iz} & T_{ix} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_{ix} \\ S_{ix} &= S_{iy} = 0 & T_{iy} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_{iy} \\ S_{iz} &= \frac{1}{2}(\mathbf{1} - \sigma_{iz}) & T_{iz} &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

ハミルトニアン (4) 式、(5) 式の $|1,1\rangle, |0,0\rangle$ 部分空間への射影は、(4) 式、(5) 式に (11) 式を代入することで得られる。

$$\begin{aligned} H &= \frac{N}{2} \left(J + \frac{\alpha}{4} - h \right) \mathbf{1} - \frac{1}{2} \left(J + \frac{\alpha}{2} - h \right) \sum_i \sigma_{iz} \\ &\quad + \frac{J'}{8} \sum_{i>j} \sum_j \{ 2(\sigma_{ix}\sigma_{jx} + \sigma_{iy}\sigma_{jy}) + \sigma_{iz}\sigma_{jz} \} \end{aligned} \quad (12)$$

ただし、 N は二量体の総数、 z' は配位数であり、 $h = g\mu_B H$ 、 $\alpha = zJ'/2$

(12) 式の基底状態を求めるため、2 種類の副格子があると仮定して平均場近似を行う。一方の副格子におけるスピンを σ 、もう一方の副格子におけるスピンを σ' と書けば、スピン σ におけるハミルトニアン H の行列表示は次のようになる。

$$H = \begin{pmatrix} -\frac{\alpha}{8} + \frac{\alpha}{4}\langle\sigma'_z\rangle & \frac{\alpha}{2}(\langle\sigma'_x\rangle - i\langle\sigma'_y\rangle) \\ \frac{\alpha}{2}(\langle\sigma'_x\rangle + i\langle\sigma'_y\rangle) & J + \frac{3}{8}\alpha - h - \frac{\alpha}{4}\langle\sigma'_z\rangle \end{pmatrix} \quad (13)$$

もう一方の副格子のハミルトニアン H' については σ と σ' を入れ替えた形になる。系の全分配関数は H 、 H' からの寄与の他、重複している副格子間の相互作用を消すための項から構成される。

$$Z = \text{tr} \left\{ \exp \left[-\beta \frac{N}{2} H - \beta \frac{N}{2} H' + \beta \frac{N}{2} \frac{\alpha}{4} \left\{ 2(\langle \sigma_x \rangle \langle \sigma'_x \rangle + \langle \sigma_y \rangle \langle \sigma'_y \rangle) + \langle \sigma_z \rangle \langle \sigma'_z \rangle \right\} \right] \right\} \quad (14)$$

各副格子の二量体のスピンの向きは、 z 方向には磁場が印加されているため z 成分は等しく、 $\langle \sigma_z \rangle = \langle \sigma'_z \rangle$ 。二量体間には反強磁性的な相互作用が働いている ($J' > 0 \therefore \alpha > 0$) ので、 xy 面内成分 ($\langle \tau' \rangle^2 = \langle \sigma'_x \rangle^2 + \langle \sigma'_y \rangle^2$) は逆向きであり、 $\langle \tau \rangle = -\langle \tau' \rangle$ 。したがって $F = -k_B T \ln Z$ より系の自由エネルギーを求めると、

$$F = N \left\{ -\frac{\alpha}{8} (\langle \sigma_z \rangle^2 - 2\langle \tau \rangle^2) + \frac{1}{2} \left(J + \frac{\alpha}{4} - h \right) - k_B T \ln 2 \cosh \left(\frac{1}{2k_B T} \sqrt{\left\{ J + \frac{\alpha}{2} (1 - \langle \sigma_z \rangle) - h \right\}^2 + \alpha^2 \langle \tau \rangle^2} \right) \right\} \quad (15)$$

$\langle \sigma_z \rangle$ や $\langle \tau \rangle$ の大きさは自由エネルギー (15) 式を最小化する条件から得られる

$$\frac{\partial F}{\partial \langle \sigma_z \rangle} = 0 \quad \therefore \langle \sigma_z \rangle = \frac{1}{2k_B T x} \left\{ J + \frac{\alpha}{2} (1 - \langle \sigma_z \rangle) - h \right\} \tanh x \quad (16)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \langle \tau \rangle} = 0 \quad \therefore \langle \tau \rangle = 0 \quad (17)$$

$$\text{または } \frac{|\alpha| \tanh x}{2k_B T x} = 1 \quad (x \neq 0) \quad (18)$$

$$\text{ここで、} x \equiv \frac{1}{2k_B T} \sqrt{\left\{ J + \frac{\alpha}{2} (1 - \langle \sigma'_z \rangle) - h \right\}^2 + \alpha^2 \langle \tau \rangle^2} \quad (19)$$

関係式 (16) ~ (19) により $\langle \sigma_z \rangle$ や $\langle \tau \rangle$ は具体的に求めることができる。

$T = 0$ の場合に自由エネルギー極小の条件式 (16) かつ ((17) または (18)) を整理すると、磁場に対する基底状態の変化は次のようにまとめられる。

$$h < J - \alpha: \text{基底状態 } \psi = |0, 0> \\ \text{スピンギャップ状態} \quad (20)$$

$$J - \alpha < h < J + 2\alpha: \text{基底状態 } \psi = \cos \theta |0, 0> + \sin \theta |1, 1> \\ \text{磁場誘起反強磁性状態} \quad (21)$$

$$h > J + 2\alpha: \text{基底状態 } \psi = |1, 1> \\ \text{強制強磁性状態} \quad (22)$$

スピンギャップ状態や、強制強磁性状態では横磁化 $\langle T \rangle^2$ (あるいは $\langle \tau \rangle^2$) は 0 である。ところが磁場の大きさが $H \sim H_{\text{eff}}$ であるとき、有限の横磁化を有す状態が生じる。この横

磁化は二量体間の相互作用 $J' > 0$ により反強磁性的に秩序化するため、この状態を磁場誘起反強磁性状態と言う。

有限温度においても (16) ~ (18) 式を解くことで $\langle \sigma_z \rangle$ 、 $\langle \tau \rangle$ が計算できる。縦磁化 $\langle \sigma_z \rangle$ ($\langle S_z \rangle$) の磁場変化及び温度変化の計算結果を図 5、横磁化 $\langle \tau \rangle^2$ ($\langle T \rangle^2$) の磁場変化及び温度変化の計算結果を図 6 に示す。

図 5 に示す縦磁化の磁場変化では、磁場の印加に従い基底状態が磁場誘起反強磁性状態に変化すると、縦磁化 $\langle S_z \rangle$ は線形に増加していく。また、図 6 に示す横磁化の磁場変化では、磁場誘起反強磁性状態においてのみ横磁化が生じ、その値は $g\mu_B H = J + \alpha/2$ で最大となっている。以上の縦磁化、横磁化の変化から読み取れる磁場の印加に対する基底状態の変化 (20) 式 $\rightarrow$ (21) 式 $\rightarrow$ (22) 式の模式図を図 4 に示す。図 4 は反強磁性体におけるスピフロップと類似の変化を示す。スピフロップは、磁気異方性によりスピンの配向する効果と磁場によりスピンの整列する効果の競合により起こる現象であるのに対し、磁場誘起反強磁性状態への相転移は、一重項状態を形成する量子力学的な効果と磁場によりスピンの整列する古典的な効果の競合により引き起こされる点が本質的に異なる。

磁場誘起反強磁性状態への転移点は、転移温度 T_c と転移磁場 H_c が (16) 式、(17) 式、(18) 式を全て満たす条件から、次のようになる。

$$T_c = \frac{\alpha \tanh x_c}{2 x_c} \quad \text{ここで、} \quad x_c \equiv \frac{1}{2k_B T} \sqrt{\left\{ J + \frac{\alpha}{2}(1 - \langle \sigma'_z \rangle) - h_c \right\}^2 + \alpha^2 \langle \tau \rangle^2} \quad (23)$$

得られる相図を図 7 に示す。

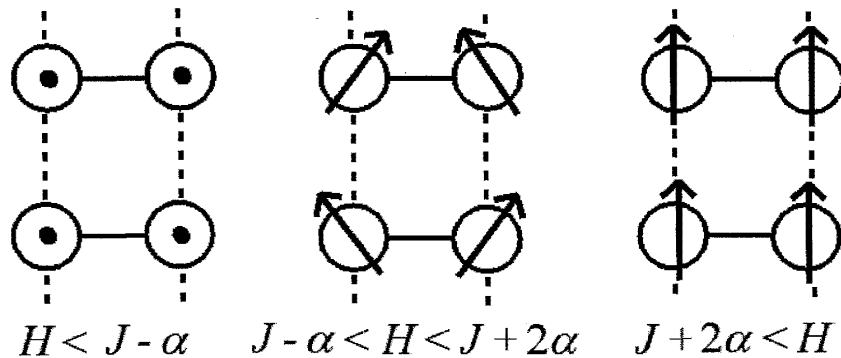


図 4 外部磁場による基底状態の変化

1.3 平均場近似と実験結果の比較

一次元結合交替鎖 $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ は ^1H NMR による研究から磁気相図が平均場近似と一致することが分かった [15]。この物質は磁場誘起反強磁性状態への転移点の最大温度が 0.18K と非常に小さく量子臨界点近傍における詳細な物性測定はなされなかった。

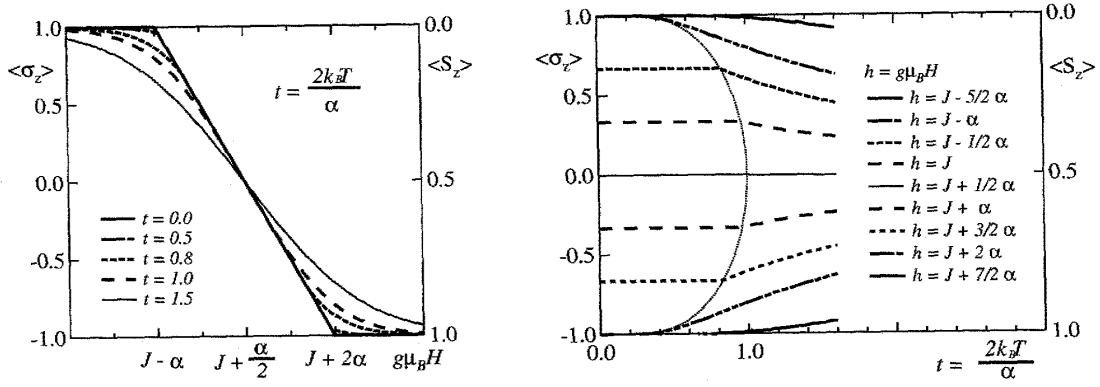


図5 縦磁化 $\langle \sigma_z \rangle$ ($\langle S_z \rangle$) の磁場変化 (左)、温度変化 (右)

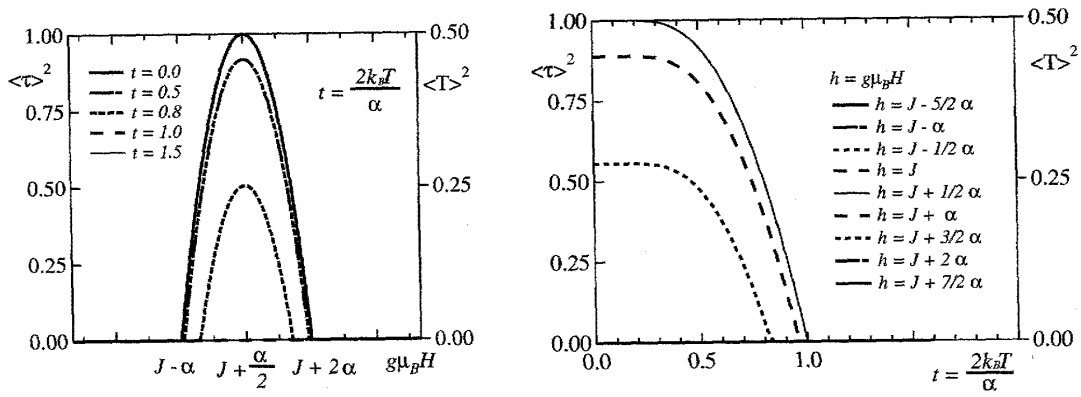


図6 横磁化 $\langle \tau \rangle^2$ ($\langle T \rangle^2$) の磁場変化 (左)、温度変化 (右)

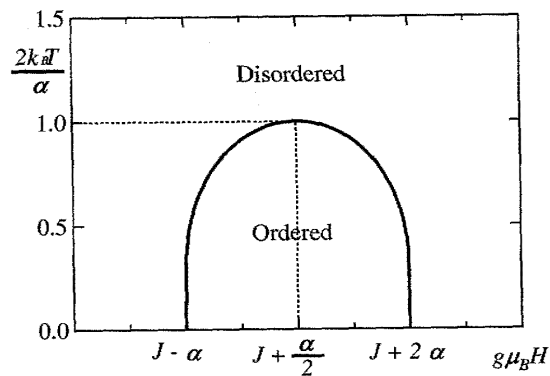


図7 平均場近似で得られる磁気相図

その後強磁場磁化測定などから、磁場誘起長距離秩序を示すことが明らかになり注目された無機物質が TiCuCl_3 である。

TiCuCl_3 は詳細な磁気測定が行われ、平均場近似と比較したところ次のような矛盾点が存在することが分かった [17]。1 点は磁化の温度依存性である。平均場近似では磁場誘起反強磁性状態では磁化は一定に保たれるのに対し、実験的には磁化はある温度に極小点を持ち、この転移点から温度が下がるにつれて磁化は増大する振る舞いが見られた。もう 1 点は相図の形状である。図 7 に示すように平均場近似により得られる相図では量子臨界点近傍で相図曲線が磁場の軸に対してほぼ垂直に立ち上がる。一方 TiCuCl_3 では磁化測定により決定した相図曲線が $T \propto (H - H_c)^{\frac{1}{\phi}}$ のようにべき乗則に従った。べき乗則の式 $g/2 \cdot (H_c(T) - H_c(0))^{\frac{1}{\phi}} \propto T_c$ によるフィッティングを行った結果、 $g/2 \cdot H_c(0) = 5.61 \text{ T}$ 、 $\phi = 2.2$ が得られた。(後に行われたより低温における物性測定からは $\phi = 1.5$ が得られている [19]。)

平均場近似では説明が困難なこの 2 点の問題を解決すべく、2000 年に二国・押川によりスピン波 (以下ではマグノンと呼ぶ) がボーズ・アインシュタイン凝縮 (以下、BEC と呼ぶ) を起こしているという描像が新たに提示された [17]。この描像を次に説明する。

1.4 マグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮

文献 [17, 18] に基づき、マグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮について説明する。

ハミルトニアンは (1) 式から出発することにする。簡単のため $|0, 0\rangle$ 、 $|1, 1\rangle$ 部分空間で考えると、平均場近似の場合と同様にして、ハミルトニアンは (12) 式で書き換えられる。この部分空間では二量体の $|0, 0\rangle$ 、 $|1, 1\rangle$ 状態をそれぞれスピン量子数 $1/2$ の上向きスピン、下向きスピンとして解釈している。マグノンの励起をこの仮想的な $S = 1/2$ のスピンにより表現するために、ボゾンの生成消滅演算子を用いる。

$$\frac{1}{2}\sigma_i^+ = \hat{a}_i^\dagger, \quad \frac{1}{2}\sigma_i^- = \hat{a}_i, \quad \frac{1}{2}\sigma_{iz} = \frac{1}{2} - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (24)$$

これらを (12) 式に代入すると、次式が得られる。

$$H = (J - g\mu_B H) \sum_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{J'}{2} \sum_{i>j} \sum_j (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) + \frac{J'}{2} \sum_{i>j} \sum_j \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \quad (25)$$

第一項は単独でマグノンを生じるために必要なエネルギーを表す。 J とは二量体内の相互作用の大きさであり、これはスピンギャップの大きさに相当する。したがって、外部磁場を印加して臨界磁場に達し、スピンギャップが消失すると第一項の係数は 0 になる。第二項は二量体間の相互作用の磁場に垂直な成分に由来する項であり、マグノンが i サイトから j サイトに移動する時の運動エネルギーを表す。次に示すようにこの項により $\mathbf{k}$ に関する分散関係が生じる。第三項は二量体間の相互作用の磁場に平行な成分に由来する

項であり、マグノン-マグノン間の相互作用を表す。このマグノン-マグノン間相互作用を Hartree-Fock 近似を用いて一体の演算子に書き変えることがこの描像の本質である。また、上のハミルトニアンにはあらわには現れていないが、2つ以上のマグノンは同一サイトに存在しえない。これはボゾン間にデルタ関数で表わされるような斥力が働いていると解釈でき、このようなボゾンを hard-core ボゾンという。

相互作用するマグノンの基底状態は第二項に示す運動エネルギーの項と第三項の斥力エネルギーの項の強弱で決定する。フラストレーションにより運動エネルギーが減少し、マグノン間の斥力相互作用が支配的になる場合には、斥力相互作用を最小にしようとするために、マグノンが局在化して超格子を組む。SrCu₂(BO₃)₂[23] などはこの系に属すると考えられている。

以下ではマグノンの運動エネルギーが支配的な場合を考える。系中を遍歴するマグノンを取り扱うときは波数 $\mathbf{k}$ で表記するのが適当である。そこで、フーリエ変換

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \hat{a}_i^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad \hat{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \hat{a}_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (26)$$

を用いてハミルトニアンを書き換えると、化学ポテンシャル $\mu = g\mu_B H - J$ として

$$H = \{\epsilon(\mathbf{k}) - \mu\} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}} \nu(\mathbf{q}) \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}'} \quad (27)$$

となる。具体的な $\epsilon(\mathbf{k})$ 、 $\nu(\mathbf{q})$ の中身はスピンの配列に依存する。

問題はマグノン-マグノン間の短距離的相互作用をどのように近似するかという点にある。そこで低密度、極低温の場合を想定し、二量体間相互作用の $\mathbf{q}$ 依存性を無視して $\nu(\mathbf{k}) \rightarrow \nu_0$ とする。また、 $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ を分散 $\epsilon(\mathbf{k})$ の極小点と仮定し、凝縮する波数 $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ のマグノンの生成演算子を

$$\hat{a}_0 = \hat{a}_0^\dagger = \sqrt{N_c} = \sqrt{N n_c} \quad (28)$$

とする。ここで、 N_c は波数 $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ のマグノンの数、 n_c はこの数の二量体の数 N に対する存在比 N_c/N である。

以上の2点に注意してハミルトニアンの二体間相互作用の部分を書き換えると、次のよ

うに演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ 、 $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ ($\mathbf{k} \neq 0$) に関する 0 次、2 次、3 次、4 次の項が生じる。

$$H^{(2)} = H_0 + H_2 + H_3 + H_4 \quad (29)$$

$$H_0 = \frac{\nu_0 N_c^2}{2N}$$

$$H_2 = \frac{\nu_0 N_c}{2N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left(\hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{a}_{-\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}} + 4\hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}} \right) \quad (30)$$

$$H_3 = \frac{\nu_0 \sqrt{N_c}}{2N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, -\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right) \quad (31)$$

$$H_4 = \frac{\nu_0}{2N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \sum_{\mathbf{q} \neq -\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}'} \quad (32)$$

H_3 、 H_4 に平均場を導入すると、

$$H_3 = 0 \quad (33)$$

$$H_4 = -\nu_0 (n - n_c)^2 N + 2\nu_0 (n - n_c) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \quad (34)$$

n は全マグノン密度である。 n は次式に示すハミルトニアンに関する熱平均として自己無撞着に決定される。

$$H = H_0 + H_2 + H_3 + H_4 \quad (35)$$

$$= U_0 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \{ \epsilon(\mathbf{k}) - \mu_{\text{eff}} \} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{\nu_0 n_c}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{a}_{-\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \right) \quad (36)$$

ここで、 U_0 及び μ_{eff} は次のようになる。

$$U_0 = \nu_0 N \left\{ \frac{1}{2} n_c^2 - (n - n_c)^2 \right\} - \mu n \quad (37)$$

$$\mu_{\text{eff}} = \mu - 2\nu_0 n \quad (38)$$

(36) 式を元に非凝縮相から凝縮相への相転移を考える。非凝縮相を出発点とし相境界に近づいた極限状態を想定して $n_c = 0$ とする。波数 $\mathbf{k}$ のマグノンの粒子数は (36) 式の熱平均で与えられ

$$n_{\mathbf{k}} = \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu_{\text{eff}})} - 1} \quad (39)$$

となる。またマグノンの全密度 n は $n_{\mathbf{k}}$ の和として

$$n = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (40)$$

となる。ただし、マグノンの分散 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は極小値において、 $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ と放物線近似した。また、上の等式において

$$z = e^{\beta \mu_{\text{eff}}}, \quad \Lambda = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}}, \quad g_n(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^n} \quad (41)$$

である。BEC が起こるのは (38) 式で与えられる有効化学ポテンシャル μ_{eff} が 0 となるときであるから、相転移点では $\mu = 2\nu_0 n$ が成り立つ。このとき (41) 式より $z = 1$ となるので、これを (40) 式に代入すれば n が温度の関数として得られる。

$$\mu_c = 2\nu_0 n = 2\nu_0 \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (42)$$

化学ポテンシャルはスピンギャップの大きさを $J = g\mu_B H_g$ として、 $\mu = g\mu_B (H - H_g)$ のように臨界磁場の値の差で表せるため、(42) 式は臨界磁場の温度依存性が $[H_c(T) - H_g] \propto T^{\frac{3}{2}}$ のようにべき乗で表せ、かつ臨界指数が 1.5 となることを意味する。

マグノンの BEC で説明される物質の下部臨界磁場 H_{c1} 、上部臨界磁場 H_{c2} 、最高転移温度 T_{max} 、臨界指数 ϕ を表 1 に示す。上記の議論では低密度、極低温の場合を仮定しているため、有限温度における測定データを全て等価に扱い最小二乗法でべき乗則で当てはめることには問題がある。実際実験においてもほとんどの場合 $\phi = 1.5$ よりも若干大きい臨界指数が得られている。

量子臨界点近傍で臨界指数が 1.5 よりも大きくなる理由に関しては様々な議論がなされた。これに関連し O. Nohadani らは二量体が立方格子を組むモデルを元に拡張量子モンテカルロシミュレーションを行った。その結果、フィッティングの温度領域が広いと臨界指数は $\phi = 1.5$ よりやや大きくなり、この温度幅を臨界点近傍で十分小さくすれば $\phi = 1.5$ に一致すると結論づけた。このような臨界指数の振る舞いは詳細な分散関係によらず、その原因は有効質量や有効化学ポテンシャルが各温度で再定義されるからであると示唆している [37]。また川島は量子臨界点における臨界指数の厳密解が正確に $\phi = 1.5$ であることをスケーリングの手法を用いて議論し、量子モンテカルロシミュレーションを用いて臨界指数 $\phi = 1.5$ を再現することで、Hartree-Fock 近似が不正確であるために臨界指数のずれが起きるのではないことを立証した [38]。シミュレーションの結果からは臨界指数を正確に求められる温度範囲はせいぜい $0.4 T_{\text{max}}$ であることが読み取れる。したがって、実験的に正確な臨界指数を決める際には温度範囲をなるべく低温領域に限定して臨界磁場、臨界指数を決める必要があると言える。

以上のように磁場誘起反強磁性状態は平均場近似 [16] やボーズ・アインシュタイン凝縮 [17] による説明がなされているが、臨界指数の議論などを含め磁気相図との整合性は確かではない。磁場誘起反強磁性状態について詳細に調べるためには、物性測定が行いやすい

磁場、温度領域で相転移を観測できることが重要である。特に高磁場下での物性測定は困難であるので、二量体内相互作用が弱い、あるいは二量体間相互作用が強いために小さい磁場でスピンギャップを消失させることができる系が望まれる。このような系として擬一次元結合交替鎖 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 及び二量体 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を研究対象とした。

表 1 磁場誘起反強磁性を示す物質の臨界磁場、最高転移温度、臨界指数

化合物	H_{c1}	H_{c2}	$T_{\max}$	ϕ	文献
TlCuCl_3	5.3 T*	> 60 T	> 8 K	1.5	[19, 20]
KCuCl_3	22.6 T*	50 T	> 6 K	2.3	[21, 20]
Cs_2CuCl_3	-†	8.5 T	0.60 K	1.5	[22]
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	2.8 T	4.8 T	0.18 K	-	[15]
$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$	3.8 T	38 T	5.5 K	1.9	[24, 25]
F_5PPN	3.0 T	6.5 T	0.26 K	-	[26, 27]
$(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$	9.0 T	> 14 T	> 4 K	1.5	[28, 29]
$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$	23.17 T	49 T	3.7 K	1	[30, 31]
$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8(\text{triplet})$	8.7 T	26 T	0.9 K	-	[32]
$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8(\text{quintet})$	32 T	48 T	0.63 K	-	[33]
$\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	12 T	23 T	3 K	2.2	[34]
$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	30.4 T	62 T	8 K	1.5	[35]
$\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$	13.5 T ($\text{H} \perp \text{c}$) 19 T ($\text{H} \parallel \text{c}$)	-	> 14 K		[36]

1.5 擬一次元結合交替鎖 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$

バナジウムは化学的に混合原子価状態になりやすくそれゆえに興味深い磁性を示す化合物が多い。本物質 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ も混合原子価を有し、非磁性のバナジウム (V^{5+}, d^0) と磁性を有するバナジウム (V^{4+}, d^1) を 2:1 の割合で含む。 ac 面に垂直な方向から見た場合のこれらの磁性イオンの配列を図 8 左に示す。また、 a 軸と c 軸の二等分線から見た場合の

* 印加磁場方向によるわずかな相違を g 因子で規格化している。

† 基底状態は helical 磁性である。

結晶構造を図 8 右に示す。 $V^{4+}(S = 1/2)$ は黒色、 $V^{5+}(S = 0)$ は灰色の球、 Pb^{2+} は点線で描かれた球で表示している。

対照群は $C\bar{1}$ であり、三斜晶系の化合物である。磁性イオンである V^{4+} は $V^{4+}O_6$ 八面体 (図 8 中で黒色) を形成し酸素イオンを点共有して $[101]$ 方向に並ぶ。 $[10-1]$ 方向には $V^{4+}O_6$ 八面体と $V^{5+}O_4$ 四面体 (図 8 中で透明色) が点共有して交互に連なっている。 V^{4+} は 2 サイトを占有しており、この 2 つのサイトは $[101]$ 方向、 $[10-1]$ 方向に交互に配置され、 $[101]$ 方向、 $[10-1]$ 方向に関する V^{4+} 間の距離は 1 つ置きに変化している。

$Pb_2V_3O_9$ は 1998 年に O. Mentre らにより、融解した PbV_2O_6 を電気還元することでその存在が明らかにされ [39]、その後和氣らにより多結晶体を用いた物性の研究が行われた [24]。磁化率はスピングャップ系に特徴的な振る舞いを示し、一次元結合交替鎖モデルによく一致する。結晶構造との対比により、この振る舞いは $[101]$ 方向に働く超交換相互作用が交替的に配置され、ゆえに反強磁性的な相互作用も交替的に変化していることにより説明された。また、パルス強磁場を用いて磁化の磁場依存性を測定することにより本物質の基底状態はスピン一重項状態であることが明らかになり、 $H = 4 \sim 38$ T で磁場誘起反強磁性転移することがわかった。この結果を図 9 右 [24] に示す。

本系は多結晶体を用いた高磁場磁化測定 (図 9 左 [24]) の他、磁場中比熱、NMR、ESR の測定が行われ、図 10 に示す磁場-温度磁気相図が得られている [25]。一方平均場近似からは、磁場誘起反強磁性相の相境界は図 10 の実線 (または図 7) に示すある磁場の値に対して線対称な磁気相図が得られる。このような磁気相図の非対称性に関する議論はあまり行われておらず、量子臨界点近傍における振る舞いも必ずしも定かではない。本研究では $Pb_2V_3O_9$ の磁気相図、特に非対称性について詳細に研究するため、単結晶を用いた物性測定を行い磁気相図を詳細に決定した。

1.6 二量体 $NH_4CuPO_4 \cdot H_2O$

遷移金属のリン酸アンモニウム塩の研究は、結晶の多彩な色に興味を持たれ合成や分光学的な研究が 1800 年代から行われていた。中でも $M_1M_2PO_4 \cdot H_2O$ ($M_1 = NH_4, K$; $M_2 = Mn, Fe, Co, Ni$) 型の結晶構造を有す化合物はディットマライト (dittmarite) 型化合物と呼ばれ、合成法などが 1933 年に H. Bassett and W. L. Bedwell らによりまとめられている [40]。

このような化合物群に関連して、1998 年 A. Pujana らは組成が $NH_4CuPO_4 \cdot H_2O$ とディットマライト化合物と同一でありながら結晶構造が若干異なる新しいリン酸化物を合成し、結晶構造を明らかにした [41]。 c 軸方向、 a 軸方向から見た場合の磁性イオンの配列を図 11 の左右に示す。図 11 では $Cu^{2+}(S = 1/2)$ は黒色の球、 P^{5+} は灰色の球で表示している。また、配位子 NH_4^+ 、 H_2O をそれぞれ濃い灰色、点線の球で表している。

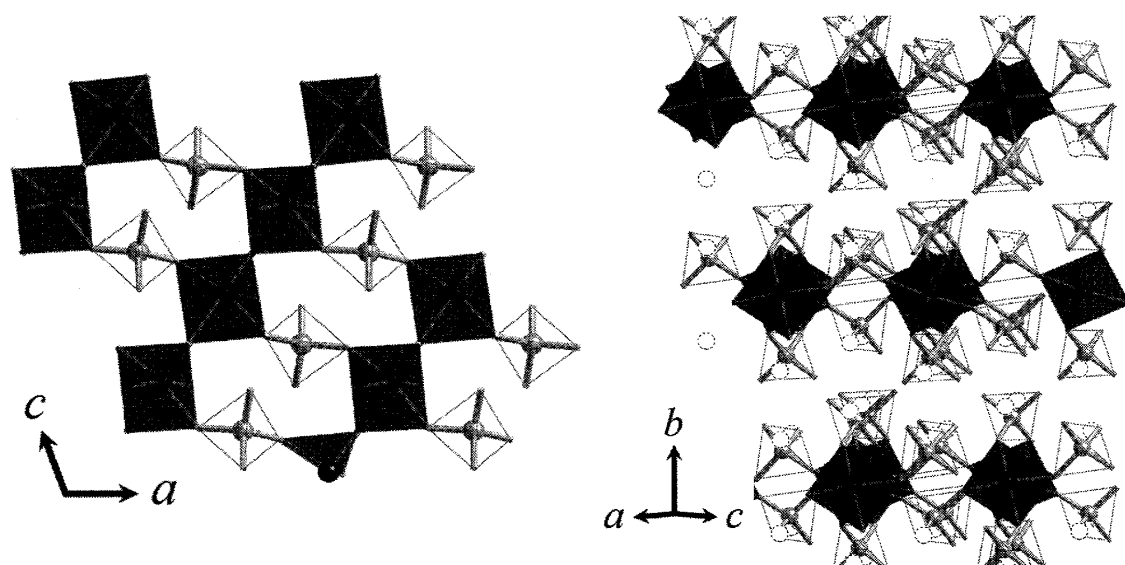


図8 一次元結合交替鎖 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の結晶構造

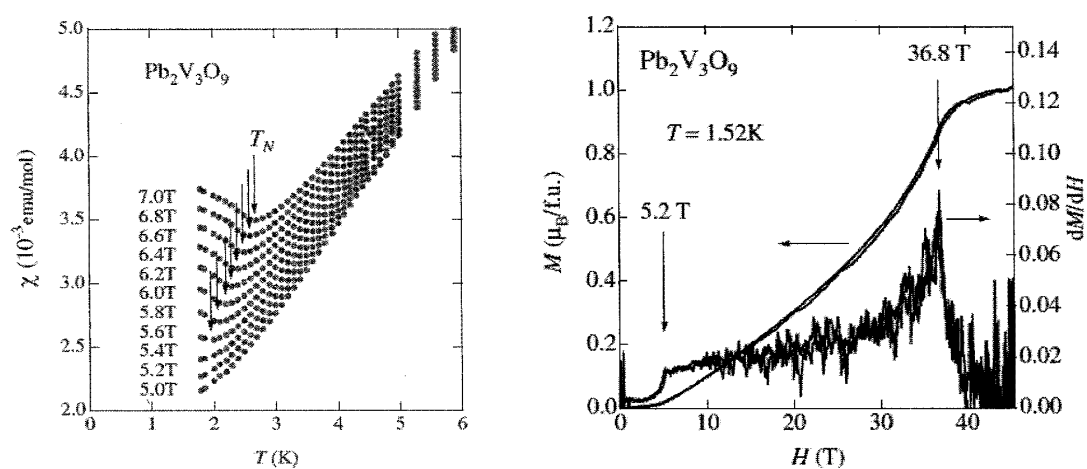


図9 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の磁化の温度変化 (左)、磁場変化 (右) [24]

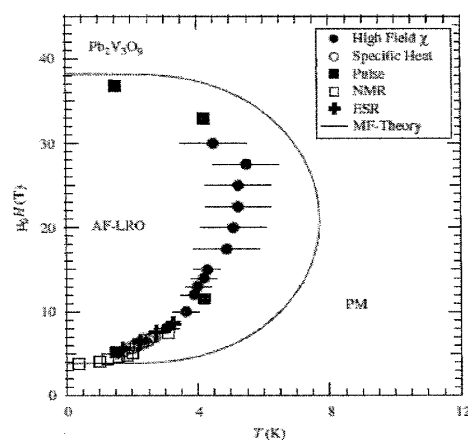


図10 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の磁気相図 [25]

この物質の対称群は $P2_1/a$ であり、単斜晶系に属する。 c 軸方向には Cu 原子、P 原子、O 原子、水分子からなる $\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 層とカチオン NH_4 の層が交互に積層して二次元的である。ピラミッド型構造の Cu^{2+}O_5 (図 11 中で黒色) は辺共有して Cu_2O_8 二量体を形成し、これに PO_4^{3-} 四面体 (図 11 中で透明色) や水分子が配位している。

磁化率は孤立二量体で説明されており、本物質における二量体間の相互作用が弱いと考えられる。報告されたスピンギャップの大きさは 10 K 程度と小さく大規模な装置がなくてもスピンギャップを消失させることができる。磁場誘起反強磁性状態の有無を確かめるべく、低温、強磁場における物性測定を行った。

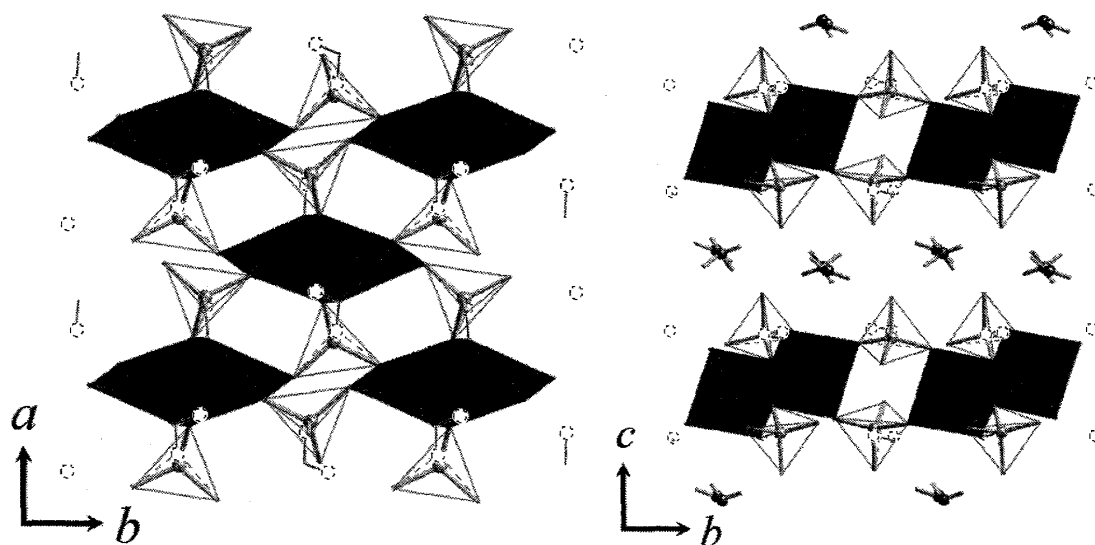
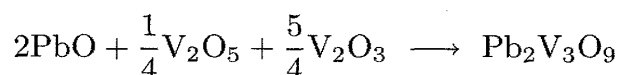


図 11 二量体 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

2 実験方法

2.1 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶育成

$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶を育成するための原料として、多結晶体を固相反応法により合成した。化学反応式は次のようになる。



原料として PbO (レアメタリック、99.99%)、 V_2O_5 (レアメタリック、99.99%)、 V_2O_3 (V_2O_5 を水素還元したもの) を化学量論比に従って秤量し、混合・成形した後、石英管に真空封入した。熱処理は縦型の管状炉に入れて行い、550 °C で 48 時間焼結させた。その後、焼結体を粉砕し同様に再度 570 °C で 48~96 時間の熱処理を行った。

得られた多結晶体を元に、熔融法、フラックス法、浮遊帯域熔融法、化学輸送法により $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶体の育成を試みた。

2.1.1 溶融法による単結晶育成

溶融法とは得ようとする単結晶体の組成で仕込んだ多結晶体を加熱溶融した後徐冷することにより単結晶体を育成する方法である [42]。徐冷を行う際に最初に発生する複数の結晶核のために数個の結晶群となるが、固化する速度を非常に小さくすれば物性測定に十分な大きさの単結晶体を得られる可能性がある。

本実験では $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の粉末試料を石英管に真空封入し、石英管中にて溶解させた。750 °C で 24 時間保持して溶解させた後、690 °C まで 1.5 °C/h、640 °C まで 2 °C/h、600 °C まで 5 °C/h の速度で徐冷した。冷却後試料を取り出すと複数の結晶群が固まっていたため、破碎して 1 つ 1 つ単結晶体と思われる試料を取り出した。

2.1.2 フラックス法による単結晶育成

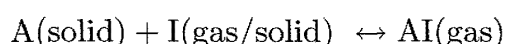
フラックス法とはフラックス（溶剤）と試料を混合し、高温に加熱して溶剤を融解させ飽和溶液を作り、徐冷することで結晶を析出・成長させる方法である [42]。フラックスとして選んだ原料が単結晶体に固溶し、物性に影響を与えることがある。

本実験ではこの点に留意しフラックスは $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の原料である PbO 、 V_2O_5 及びこれらの混合系を用いた。実験手順は溶融法の場合と同様の方法で行った。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の粉末試料と溶剤を石英管に真空封入し、特定の温度で 24 時間保持して溶解させた後、2 ~ 3 °C/h の速度でゆっくりと徐冷した（詳細な温度条件は p84 表 4 に示す）。混合物の固体を破碎し、光沢のある結晶のみを取り出した。

2.1.3 化学輸送法による単結晶育成

バナジウム酸化物では V_2O_3 [43]、 V_3O_7 [44] の単結晶が化学輸送法により合成されている。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ に関しても単結晶体ができる可能性があると考え、化学輸送法を用いた単結晶体の育成を試みた。

化学輸送法は次の可逆的な気相反応を利用して単結晶体を育成する方法である。



ただし、A は試料であり、I は輸送剤 (I_2 、 TeCl_4 、 HCl 、 Cl_2 、 NH_4Cl など) である。試料 A、輸送剤 I は石英管に入れて真空封入し、石英管を温度勾配をつけた炉の中に入れることで単結晶体の育成を行う。上の平衡反応が吸熱反応であれば、高温部では平衡が右に偏る一方で、相対的に低温部では平衡が左に偏る。したがって長時間反応させると高温部で試料は輸送剤と結合し、低温側へ輸送され、低温部内壁に単結晶が育成されていく。

本研究では I_2 、 TeCl_4 、 NH_4Cl をによる化学輸送を試みた。まず、フッ化水素酸で洗った透明石英管に $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の粉末試料と輸送剤を加えた。特に I_2 、 TeCl_4 は吸湿性が強く

大気中では輸送剤が劣化するため、これらの試料を秤量し石英管に入れる作業は窒素置換したグローボックス中で行った。石英管は加熱部を 2 か所持つデュアル炉に入れ、10 日間かけて育成を試みた。輸送剤による高温側と低温側の温度条件を p85 表 5 に示す。

2.1.4 浮遊帯域溶融法による単結晶育成

浮遊帯域溶融法 (Floating Zone Method、FZ 法) とは単結晶体にしようとする多結晶体を棒状に成型し、これを垂直にして上下を固定し赤外線、電子ビーム、アークイメージ炉などで部分的に加熱溶融する方法である。空中で棒を支えることで加熱部分がろつぼ等の容器と接触しないため、溶融法よりも純度が良い単結晶が得られる。また溶融域の上部、下部を回転させて溶融域の組成や温度を均一に保つことで結晶核を生じにくくしており、部分溶融域を試料の上下にゆっくり移動させることで結晶が成長しやすい環境を実現しているため、大型の単結晶ができやすい長所がある。

試料の加熱溶融には NEC 機械社製の赤外線加熱単結晶製造炉を用いた。簡単な構造を図 12 に示す。試料は付属の透明石英管の中に入っており結晶成長雰囲気と外気を遮断しているため任意のガス雰囲気下における単結晶育成が可能である。また石英管は左右から回転楕円体状の鏡で挟み込まれており、回転楕円体の一方の焦点に熱源としてハロゲンランプを置き、生じる赤外線を他方の焦点に集光させることで浮遊溶融帯の形成を可能にしている。また、試料棒は一方を上側の主軸から吊るし、もう一方は下側の主軸で支えている。溶融域の移動はこれらの主軸を上下に移動させることで行う (図 13)。

本研究では溶融時に飛散により目的組成からのずれが生じる場合も想定し、試料棒の材料に $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 粉末試料のみを用いた場合に加え、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 粉末試料に PbO 、 V_2O_3 、 V_2O_5 を加えた場合も試した。

試料棒はこれらの粉末試料を風船に入れ、プレス機で 400 kgf/cm^2 の静水圧をかけることで成型した。成型した試料棒は石英管に真空封入して 500°C で 48 時間焼結させた。

加熱溶融させたときのアルゴンの圧力、主軸移動速度 (育成速度) は試料棒の組成およびタイミングにより個別に変えた。単結晶の結晶成長が最も著しかった場合の条件を表 2 に記す。

表 2 浮遊帯域溶融法による $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体育成の最適条件

項目	条件
試料棒の組成	そのまま
Ar の圧力	+0atm (大気圧)
主軸移動速度	下へ 0.5 mm/h

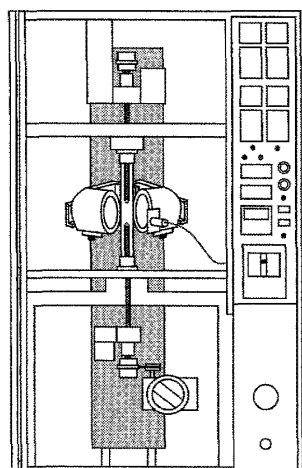


図 12 赤外線加熱単結晶製造炉の構造図

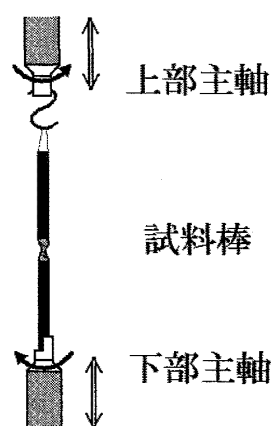


図 13 試料棒における結晶の育成過程

2.2 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単結晶育成

$\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は水中における化学反応で生成した。まず、0.6 g の $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (レアメタリック、99.99%)、4 g の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ナカライテスク、99%) をそれぞれ純水 10 mm、100 mm に溶かした。これらを混合、攪拌すると水溶液中で水色の沈殿物が発生し、さらに 2 カ月静置するとこの沈殿物がなくなり青色透明な微結晶が生成した。この結晶をろ過により回収したのち、純水、ヒストールを用いて洗浄した。

また、大きい単結晶の育成を試みるため、混合した水溶液に 1 mol/l の塩酸を 1 ml 加えた場合についても合成を行った。

2.3 X 線回折測定

2.3.1 粉末 X 線回折

合成した多結晶試料の相同定や単結晶試料の方位同定のために粉末 X 線回折測定を行った。X 線発生装置としては Mac Science 社製の回転対陰極式ユニットを使用した。X 線はターゲットとして Cu を用い、カーボン単結晶の回折モノクロメーターにより $\text{Cu } K_\alpha$ に単色化させて測定を行った。測定条件は出力を 40 kV - 200 mA、測定範囲を $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ 、ステップ幅を $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ 、保持時間を各ステップごとに 0.2 秒とした。粉末試料はアセトンでガラス板に薄く均一に広げて測定を行った。また、単結晶試料は X 線の散乱ベクトルを回折面と垂直にさせるため、回折面がガラス板と平行になるように試料を Apiezon M グリスで固定して X 線を照射した。

2.3.2 単結晶 X 線回折

育成した単結晶試料が単磁区であることを確認し、単結晶の方位を決めるためにイメージプレート (IP) を用いた透過ラウエ法による単結晶 X 線回折測定を行った。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶試料の測定は低温物質科学研究センターの共同利用装置 DIP-2020 K を用い、 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶試料の測定は金相学研究室所有の装置 DIP-3200 を用いた。X 線発生装置としては Mac Science 社製の回転対陰極式ユニットを使用した。X 線はターゲットとして Mo を用い、カーボン単結晶の回折モノクロメーターにより $\text{Mo } K_\alpha$ に単色化させて測定を行った。測定は振動写真で行い、出力は 50 kV - 40 mA (DIP-2020 K) または 50 kV - 90 mA (DIP-3200 K)、測定範囲は $2\omega = 0^\circ \sim 2^\circ$ 、振動幅は $\Delta\omega = 2^\circ$ とした。得られた回折パターンは HKL Research 社の解析ソフト denzo を用いてピークの同定を行い、結晶の方位を決定した。

2.4 磁化測定

2.4.1 SQUID 磁束計による磁化測定

試料の巨視的な磁氣的性質を調べるため、Quantum Design 社製の SQUID 磁束計 (MPMS) を用いて磁化を測定した。測定温度は $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ 、測定磁場は $0 \text{ T} \leq H \leq 5 \text{ T}$ で行った。単結晶試料の磁化を測定するためには、測定用のストローの中に単結晶試料を固定する必要がある。そのため単結晶試料は Apeiezon N グリスを用いて OHP シート上に固定し、これをストローに入れた切れ込みに挟み込んだ。以下に示す実験結果ではこのグリスの寄与は除いている。

2.4.2 パルス強磁場磁化測定

高磁場領域における磁化の磁場依存性を調べるため、東京大学物性研究所金道研究室のロングパルスマグネットを用い、強磁場磁化測定を行った。測定温度は 1.3 K と 4.2 K、測定磁場は $0 \text{ T} \leq H \leq 55 \text{ T}$ で実験を行った。磁場はコンデンサーバンクに充電した電気をサイリスタスイッチによりソレノイドコイルに瞬間的に放電することで発生させた。ピックアップコイルにより時間変化 dM/dt を測定し、この値と磁場の時間変化 dH/dt との比を取って dM/dH を求め、磁場 H に関して積分することで磁化 M を見積もった。

2.5 磁場中比熱測定

相転移点を詳細に決定するため、Quantum Design 社製の PPMS を用いて磁場中比熱の温度依存性を測定した。測定温度は $0.5 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$ 、測定磁場は $0 \text{ T} \leq H \leq 14 \text{ T}$

で測定を行った。以下に示す実験結果では試料を乗せるサンプルステージや試料を固定する Apeiezon N グリスの寄与は除いている。

3 実験結果

3.1 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶育成

各育成法による単結晶育成の成否は表 3 にまとめられる。

表 3 各育成法による単結晶育成の成否

単結晶育成手法	成否	得られた結晶の大きさ	対応する図
熔融法	○	$0.2 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}$	図 14 (p84)
フラックス法	○	約 $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$	-
化学輸送法	-	-	-
浮遊帯域熔融法	○	$2 \times 4 \times 1 \text{ mm}$ 等	図 17 (p87)

3.1.1 熔融法による単結晶育成

熔融法により得た結晶体を図 14 に示す。また、得られた結晶体を砕いて得た粉末試料とそのままの結晶体試料に関する X 線回折測定結果を図 15 に示す。粉末試料には $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 以外の不純物ピークが見られないこと、結晶体試料の測定結果には低角側から $(0\ 2\ 0)$ 、 $(0\ 4\ 0)$ 、 $(0\ 6\ 0)$ 、 $(0\ 8\ 0)$ 、 $(0\ 10\ 0)$ 、 $(0\ 12\ 0)$ 面による強い $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の X 線回折ピークが見られたことから、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶が得られたことが分かった。

3.1.2 フラックス法による単結晶育成

フラックス法による単結晶生成の成否を表 4 に示す。

フラックスとして $\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ を用いた場合にそれぞれ黄色と黒色の光沢のある微結晶を得ることができたが、その他の場合は単結晶体と思われる光沢のある結晶が得られなかった。得られた結晶体は、熔融法により得られたものと同様にし、一部を取り出して粉碎し粉末試料としたものとそのままの結晶体試料の 2 種類について X 線回折測定を行った。図 16 に示す X 線回折測定結果からは、フラックスとして $2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ を用いて徐冷した場合に $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶体が得られたと分かった。

$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単相あるいはフラックスを加えて徐冷するこれらの方法では、徐冷の際に多くの単結晶核が生じ、これらを分離するために破碎操作を行う必要性があるため、物性測

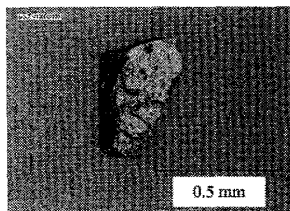


図 14 溶融法で生成した $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶体

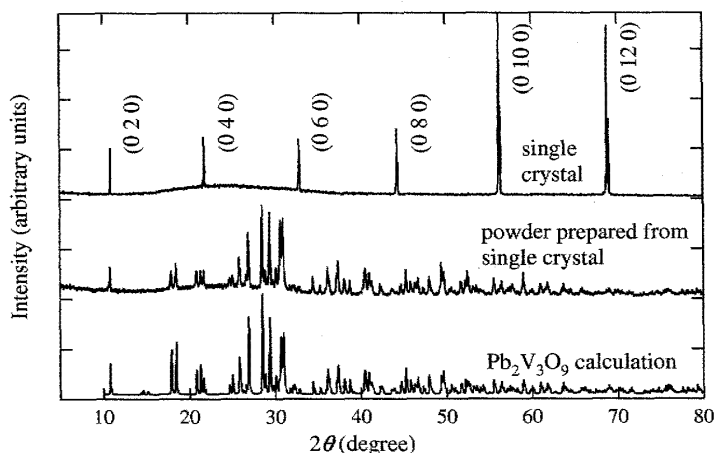


図 15 溶融法で生成した単結晶体の粉末 X 線回折測定結果

表 4 フラックス法による単結晶育成の成否

使用した フラックス	フラックス の割合	最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)	冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	単結晶の成否 及び組成
V_2O_5	1	740	2	-
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{VO}_2$	1	740	2	-
$\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$	9	600	3	PbV_2O_6 単結晶
$1.5\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$	9	750	3	-
$2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$	0.25, 1, 9	750	3	$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶

フラックスの割合とは $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 多結晶体の仕込み組成 1 に対するフラックスの仕込み量の mol 比を表す。

定に十分な大きさの単結晶を得ることは困難であった。

3.1.3 化学輸送法による単結晶育成

化学輸送法による単結晶生成の成否を表 5 に示す。いずれの輸送剤を用いても単結晶を育成することはできなかった。

3.1.4 浮遊帯域溶融法による単結晶育成

フラックス、Ar の圧力、溶融電圧、主軸移動速度を変え、あらゆる条件で単結晶の育成を試みたときの浮遊帯域溶融法による単結晶生成の成否を表 6 に示す。その結果、フラックスを使わず $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単相のみで試料棒を形成した場合と、フラックスとして mol

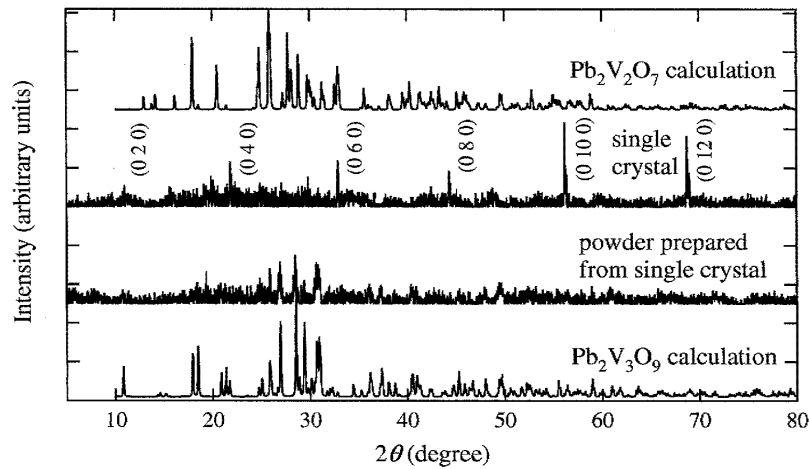
図 16 仕込み組成 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9 : 2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 9$ の場合の粉末 X 線回折測定結果

表 5 化学輸送法による単結晶育成の成否

仕込み組成	輸送剤	高温側温度 (°C)	低温側温度 (°C)	単結晶の成否
$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単相	I_2	600	550	-
$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単相	TeCl_4	600	550	-
$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単相	NH_4Cl	550	450	-

比で $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の 0.2 倍量の $2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ を添加した場合に光沢のある結晶を得ることができた。このときのアルゴンの圧力は大気圧に対し $\pm 0 \sim 2\text{atm}$ であった。

中でも p80 表 2 に示す条件下では最も大きく純良な単結晶体を育成することができた。このような条件下で育成した単結晶体を図 17 に示す。どの結晶体も破碎すると大きな面を有す平板状の結晶体となった。

まず $2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ をフラックスとして添加して育成した結晶に関する X 線回折測定結果を図 18 に示す。得られた微小な結晶を粉碎して粉末とした場合の測定結果では大部分が $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ であるが、 $2\theta = 27, 33^\circ$ の位置に $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の回折ピークも見られる。一方結晶を粉碎せずに直接 X 線回折測定すると、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の $(0\ 2n\ 0)$ 面 (n は整数) のピークが見られる。したがって結晶の大部分は $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体であるが、フラックスから生じた $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ との単離ができていないと考えられる。

一方試料棒を $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単相のみで形成して育成した単結晶体については粉末 X 線回折装置及び単結晶 X 線回折装置の両方に関して測定を行った。得られた 2 つの結晶体について、結晶体を破碎せずに粉末 X 線回折装置で測定したときの回折パターンを図 19 に示す。図 19 は散乱ベクトルを図 17 に示す大きな面に垂直にとった場合に対応する。こ

表 6 浮遊帯域溶融法による単結晶育成の成否

使用した フラックス	フラックス の割合	Ar の圧力 (atm)	溶融電圧 (V)	主軸移動速度 (mm/h)	単結晶の成否 及び組成
なし	-	$\pm 0 \sim 3$	14 ~ 16	0.5 ~ 1	$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶
なし	-	3 ~ 7	16	0.5 ~ 30	-
PbO	0.16, 0.25	7	16 ~ 20	5 ~ 6	-
VO_2	0.2, 0.5	7	17 ~	8	-
V_2O_3	0.3	3 ~ 8	15 ~	8	-
$\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$	0.2	3, 7	15 ~ 16	1, 8	-
$2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$	0.2	2	16	1	$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶
$2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$	0.2	7	16 ~ 19	1, 8	-

フラックスの割合とは $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 多結晶体の仕込み組成 1 に対するフラックスの仕込み量の mol 比を表す。

の場合も溶融法、フラックス法で育成した単結晶体で観測された $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の (0 2n 0) 面 (n は整数) の X 線回折ピークが観測され、この面は (0 2 0) 面であることが分かった。いずれの結晶体でもこうした特徴的な面は図 19 に示す (0 2 0) 面の回折パターンを見せたため、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体は (0 2 0) 面に関して壁壊しやすい性質があると考えられる。

次に単結晶 X 線回折装置における X 線回折パターンを示す。図 20 は X 線を $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体の (0 2 0) 面にほぼ垂直な方向に照射した場合の測定結果である。回折ピークは双線を描くように配列しており、この双線に乗らない回折ピークは見られないことから、この結晶体は複晶体ではなく単結晶体であることが分かった。合わせて、測定した単結晶体の方位は図 21 のように決定できた。

3.2 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体の磁化測定

溶融法やフラックス法で合成した単結晶体は小さく物性測定が困難であったので、物性測定は主に浮遊帯域溶融法で育成した単結晶体を用いた。

3.2.1 SQUID 磁束計による磁化測定

図 21 に示す単結晶体に関して、SQUID 磁束計により磁化の磁場変化を測定した。1 T の磁場を印加した場合の磁化の温度変化を図 22 に示す。測定は単結晶 X 線回折装置で同定した方位に基づき、 b^* 軸、 a 軸、この両者に垂直な方向の 3 種類の方向に磁場を印加し

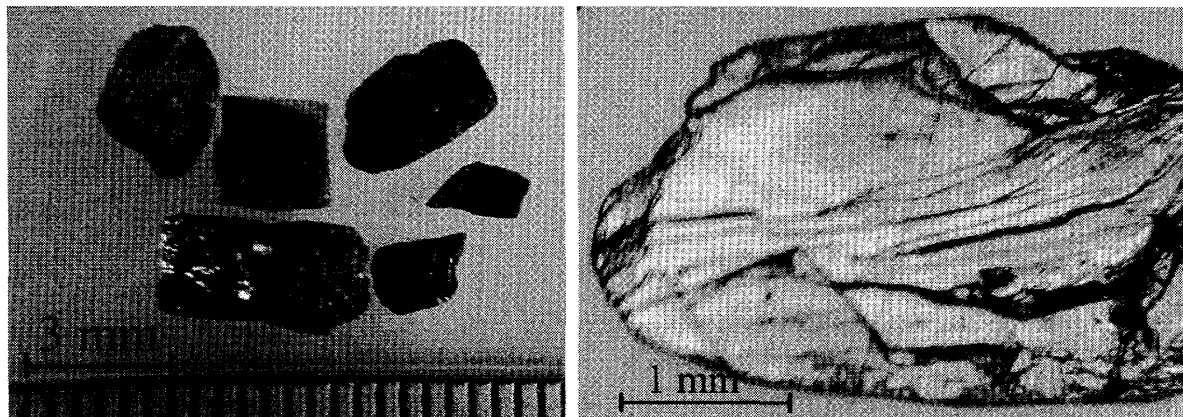


図 17 浮遊帯域溶融法で育成した $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶体

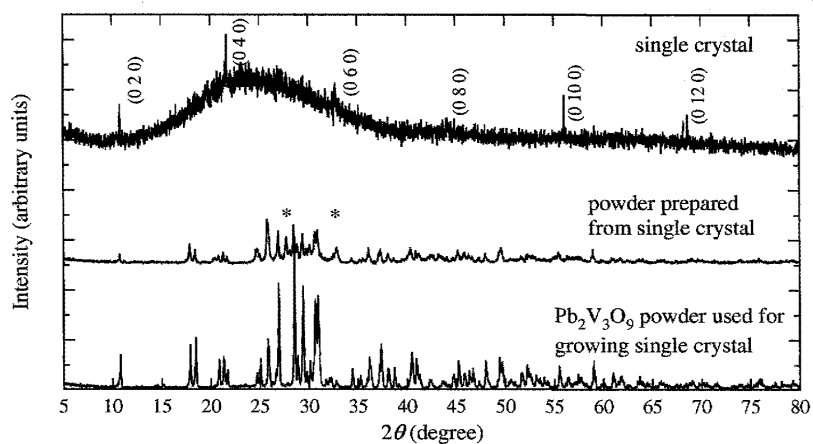


図 18 仕込み組成 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9 : 2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 0.2$ の下浮遊帯域溶融法で育成した単結晶の粉末 X 線回折測定結果

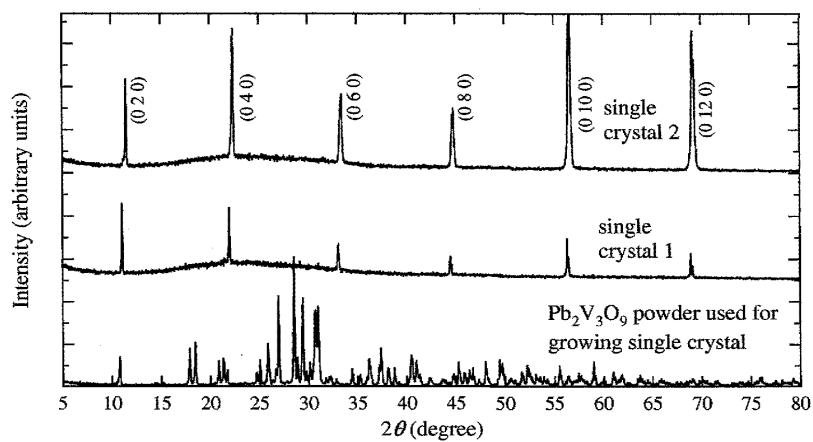


図 19 仕込み組成 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単相の下浮遊帯域溶融法で育成した単結晶の粉末 X 線回折測定結果

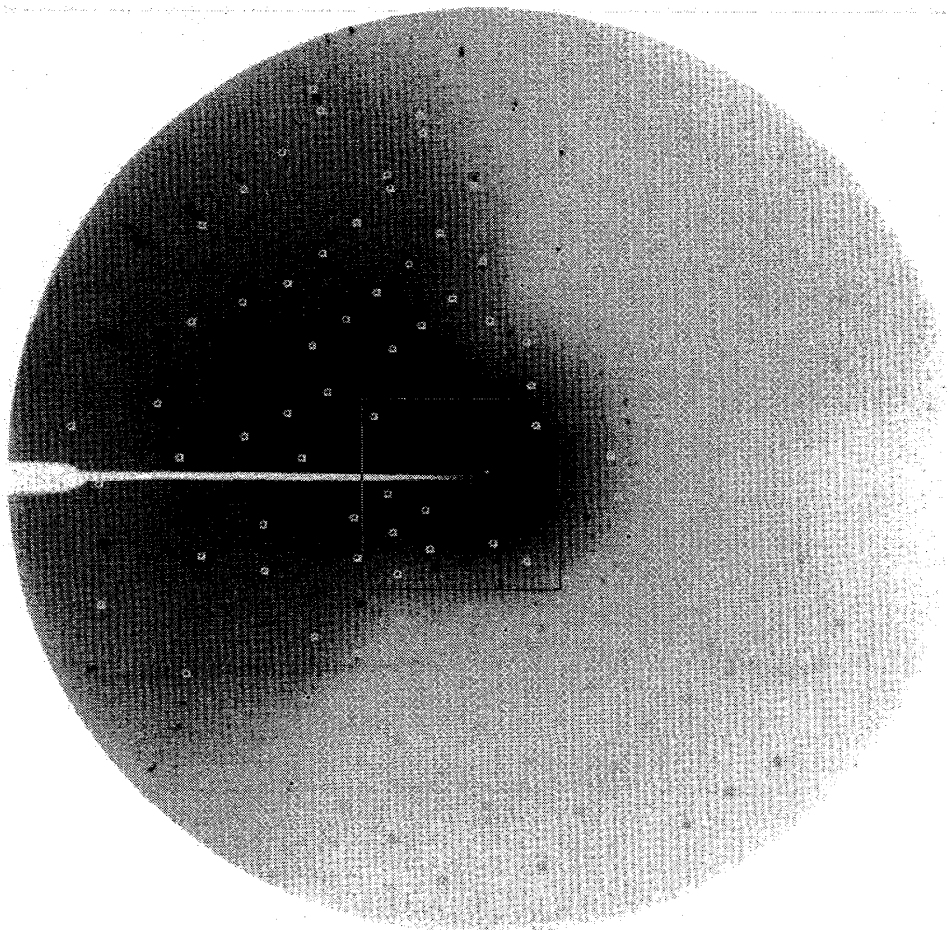


図 20 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶の単結晶 X 線回折測定結果

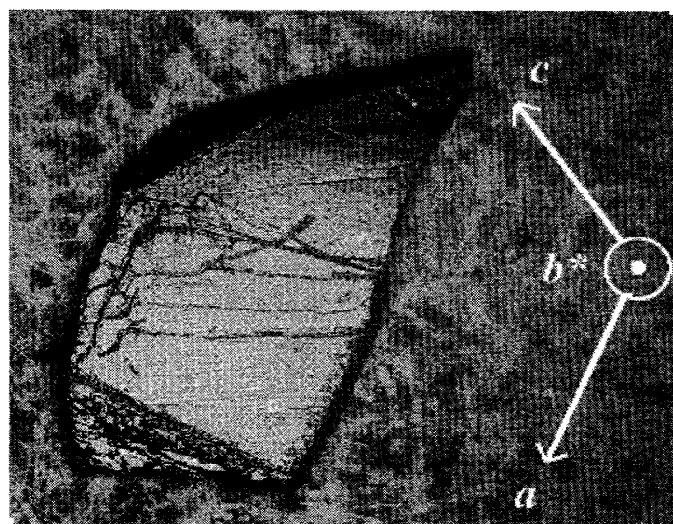


図 21 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶の方位同定

て行った。磁化の磁場印加方向による依存性はほとんどなかった。これはスピン-軌道相互作用もしくは軌道磁気モーメントが小さく、 g 因子の方向依存性が小さいからであると考えられる。

磁化の温度変化は和氣らによる多結晶を用いた測定結果 [24] とほぼ同一であった。高温ではキュリーワイス則に従う温度変化をし、低温では温度とともに磁化も小さくなる振る舞いが見られた。これは高温では二量体内相互作用よりも温度によるスピンの散乱が強く寄与するが、低温になると熱による散乱よりも反強磁性的な二量体内相互作用の方が強くなり、最近接スピンが互いに打ち消し合おうとするためである。以上のようなスピンギャップ系の振る舞いを説明するモデルとして、孤立二量体モデル (p65 図 1 上、p91(44) 式、[2])、一次元結合交替鎖モデル (p65 図 1 中、p91(45) 式、[5]) でフィッティングを行った結果を図 23 に示す。フィッティングはスピン系に起因する磁化 χ_{main} に、不純物スピンや端スピンに起因するキュリー項 C/T 、閉殻反磁性や Van Vleck 常磁性等に起因する温度に依存しない項 χ_0 を加え次式でフィッティングした。

$$\chi = \chi_{\text{main}} + \frac{C}{T} + \chi_0 \quad (43)$$

表 7 に b^* 方向に磁場を印加した場合の磁化率の温度変化をフィッティングした結果をまとめた。見積もられた相互作用の大きさの磁場印加方向による相違は最大でも 0.6 K であった。孤立二量体モデルでは、見積もられる磁化率の温度変化の勾配が実験結果よりも急になってしまい、結果を上手く再現できなかった。これに対し、一次元結合交替鎖モデルでは $\alpha = J_1/J_0 = 0.73$ の場合に非常に良い一致を示した。このことは $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ は強い二量体間相互作用を有す系であることを示唆している。

表 7 磁化の温度変化に関するフィッティングの結果

モデル	1. 孤立二量体モデル	2. 一次元結合交替鎖モデル
J_0 K	26.7 ± 0.3	31.5 ± 0.1
J_1 K	-	23.0 ± 0.9
g	1.75 ± 0.02	2.09 ± 0.01
C emu K/mol	$(6.78 \pm 0.47) \times 10^{-3}$	$(5.86 \pm 0.13) \times 10^{-3}$
χ_0 emu/mol	$(6.04 \pm 0.61) \times 10^{-4}$	$(-1.08 \pm 0.18) \times 10^{-4}$

フィッティングは次式にて行った。

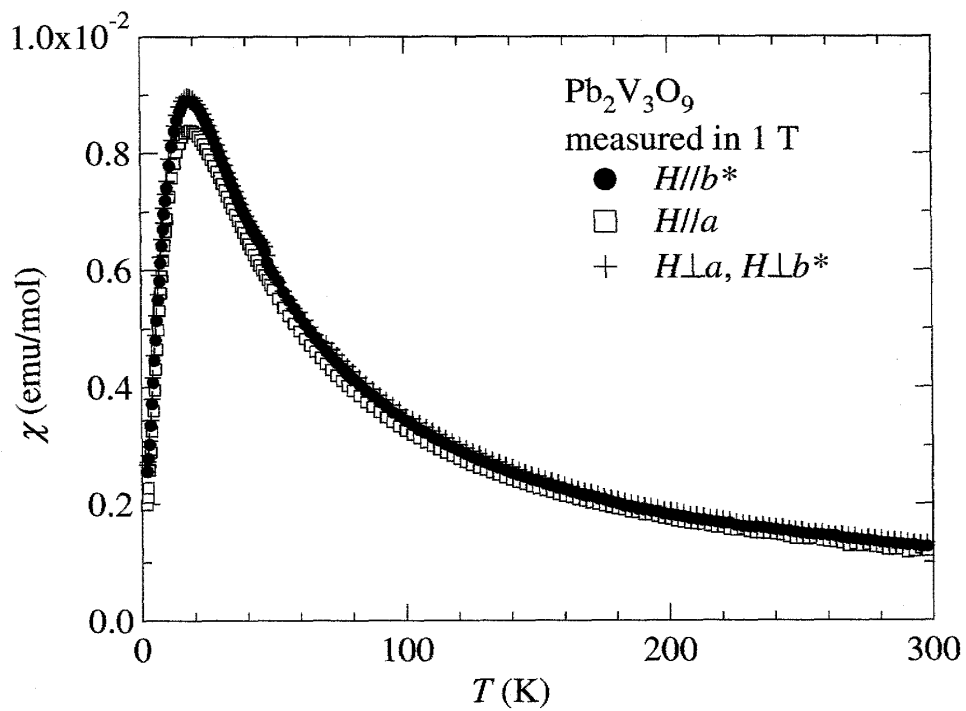


図 22 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶体の磁化の温度変化

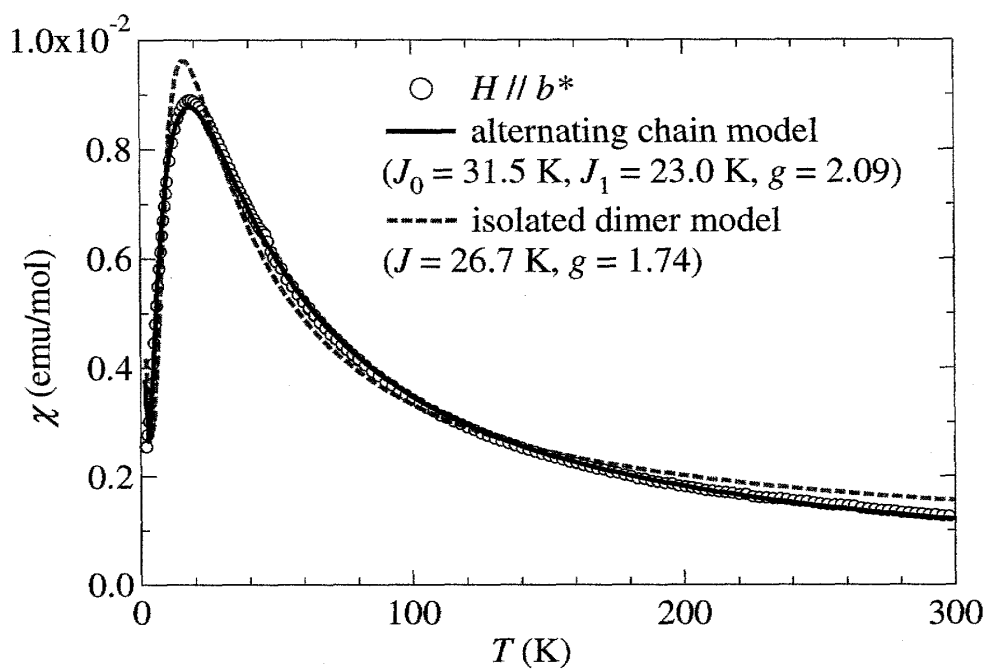


図 23 磁化の温度変化及び各フィッティングの結果

1. 孤立二量体モデル

$$\chi_{main} = \frac{2Ng\mu_B e^{-\beta J_0} \sinh(\beta g\mu_B H)}{1 + e^{-\beta J_0} \{1 + 2 \cosh(\beta g\mu_B H)\}} \quad (44)$$

2. 一次元結合交替鎖モデル

$$\chi_{main} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{J_0} \frac{e^{-\Delta_{fit}^*/t}}{4t} \frac{1 + \sum_{n=1}^6 \frac{N_n}{t^n} + \frac{N_7}{t^7} \left(\frac{\Delta_0^*}{t}\right)^y}{1 + \sum_{n=1}^7 \frac{D_n}{t^n} + \frac{D_8}{t^8} \left(\frac{\Delta_0^*}{t}\right)^z e^{(\Delta_0^* - \Delta_{fit}^*)/t}} \quad (45)$$

ただし、 J_0 は二量体内の相互作用、 J_1 は二量体間の相互作用を表す。また、 $t = k_B T / J_0$ であり、 $\Delta_{fit}^*(\alpha)$ 、 $\Delta_0^*(\alpha)$ 、 $N_n(\alpha)$ 、 $D_n(\alpha)$ は $\alpha = J_1 / J_0$ に関する変数である。

3.2.2 パルス強磁場磁化測定

高磁場領域における異方性を検証するため、単結晶試料を用いてパルス強磁場磁化測定を行った。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶体の b^* 軸方向に磁場を印加したときの 1.3 K、4.2 K における磁場変化を図 24 に示す。測定結果は多結晶体における測定結果 [24] と同様の振る舞いを示すことから、信頼できる結果が得られたと考えられる。

磁場誘起反強磁性状態、強制強磁性状態への転移磁場は磁場に関する一階微分の急激な変化から求め、 $T = 1.3$ K の場合は $H_{c1} = 4.7$ T、 $H_{c2} = 38.4$ T、 $T = 4.2$ K の場合は $H_{c2} = 34.0$ T であることが分かった。 $T = 4.2$ K の H_{c1} は一階微分が非常に小さくコイルのノイズに隠れてしまうため、この実験から決定することはできなかった。この転移磁場の大きさは多結晶体を用いたときの転移磁場 [24] ($T = 1.52$ K では $H_{c1} = 5.2$ T、 $H_{c2} = 36.8$ T、 $T = 4.2$ K では $H_{c1} = 11.3$ T、 $H_{c2} = 33.0$ T) と大きくは変化していないため、低磁場領域、高磁場領域ともに転移磁場の異方性がほとんどないことが推察される。

3.3 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体の磁場中比熱測定

低磁場領域における異方性を詳細に検証するため、溶融法、浮遊帯域溶融法で育成した単結晶試料を用いて磁場中比熱測定を行った。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体の b^* 軸方向、及び b^* 軸と a 軸の双方に垂直な方向に磁場を印加したところ、4 T 以上の磁場を印加したときに λ 型の転移点が 1 K ~ 4.5 K に見られた。育成法による転移温度の変化は見られなかった。

0.5 K ~ 6 K における比熱の温度変化を図 25 に示す。図中では測定磁場ごとに $H(\text{T}) \times 0.1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 上にずらして表記している。比熱の大きさや転移点の位置は磁場方向

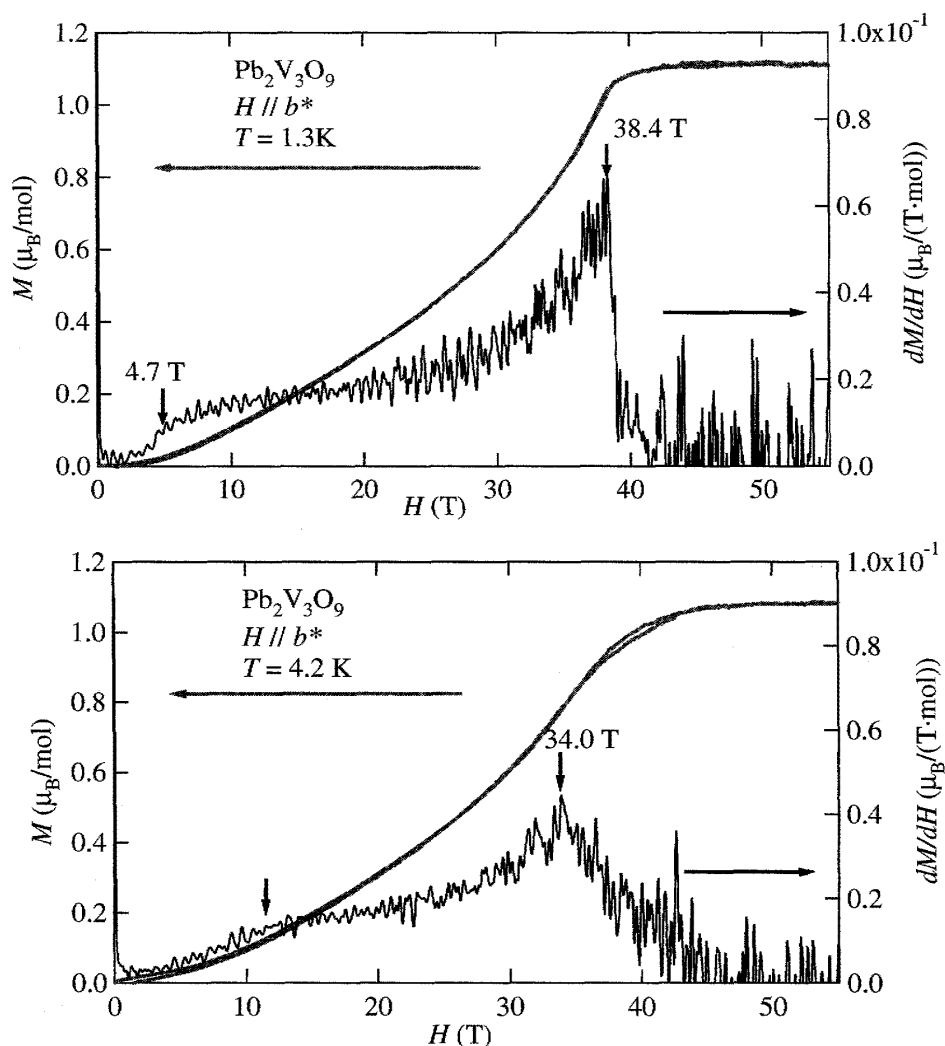


図 24 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶の磁化の磁場変化

に依存しないことから、スピン配向の異方性がほとんどないことが明らかになった。印加磁場を強くすると、転移点は高温側にずれピーク強度は大きくなった。転移点が高温側にずれる振る舞いは平均場近似やマグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮により予想される定性的な振る舞いと合致する。また、ピーク強度が大きくなるのは磁場誘起反強磁性秩序相に相転移する際のエントロピー変化が大きくなっていることを反映している。

量子臨界点近傍ではピークが小さく図 25 から詳細な転移点の位置を決定するのは困難であった。したがって転移温度は $\{C(H) - C(H = 0)\}/T$ の二階微分のピーク位置から決定した。その結果得られた磁気相図を図 26 に示す。

また、相転移におけるエントロピー変化を評価するため、比熱のうち磁気比熱の寄与を取り出し $C(H)/T$ を温度に関して積分することを試みた。比熱には格子比熱と磁気比熱の 2 種類が寄与する。測定した比熱の温度変化には 20 K に至るまでショットキー型の

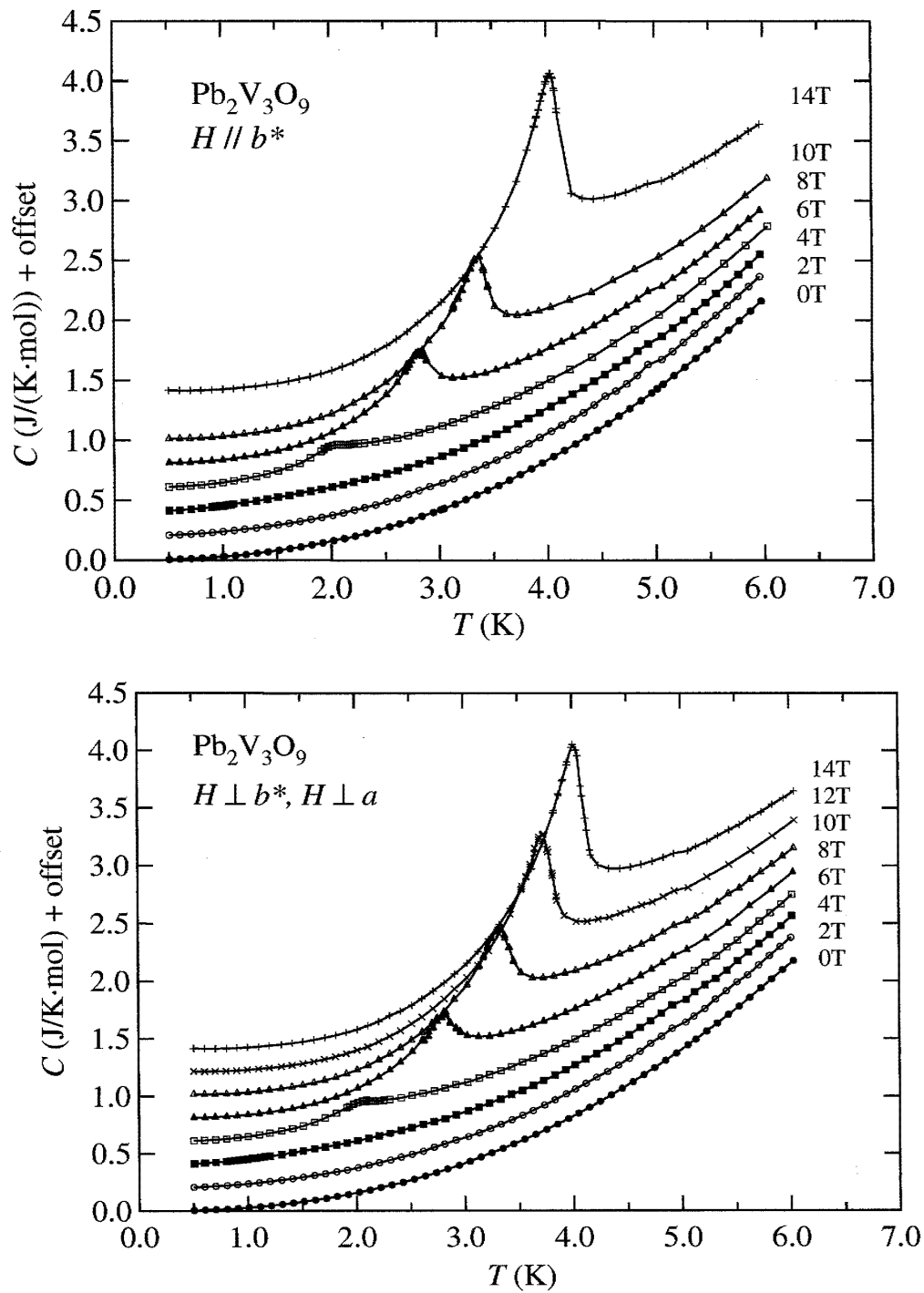
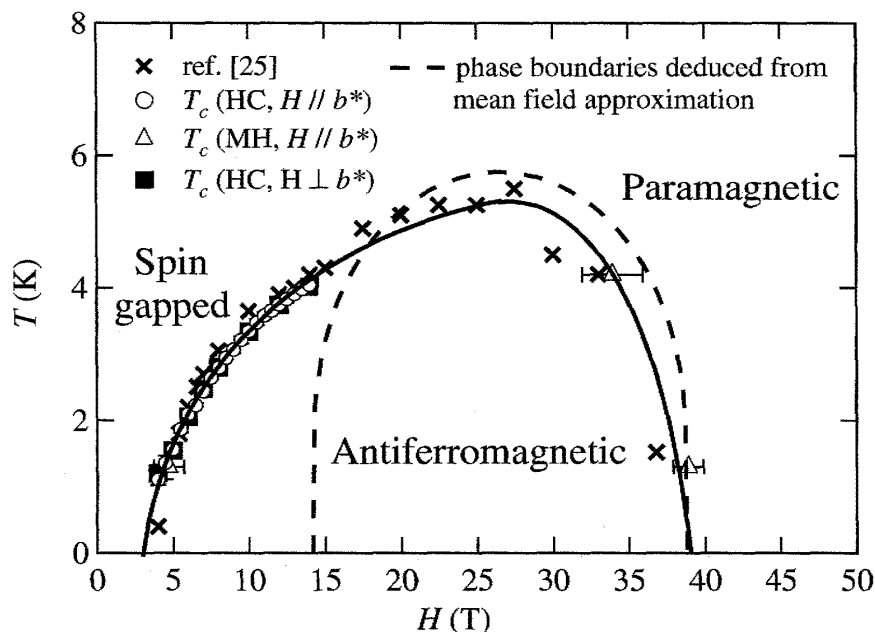
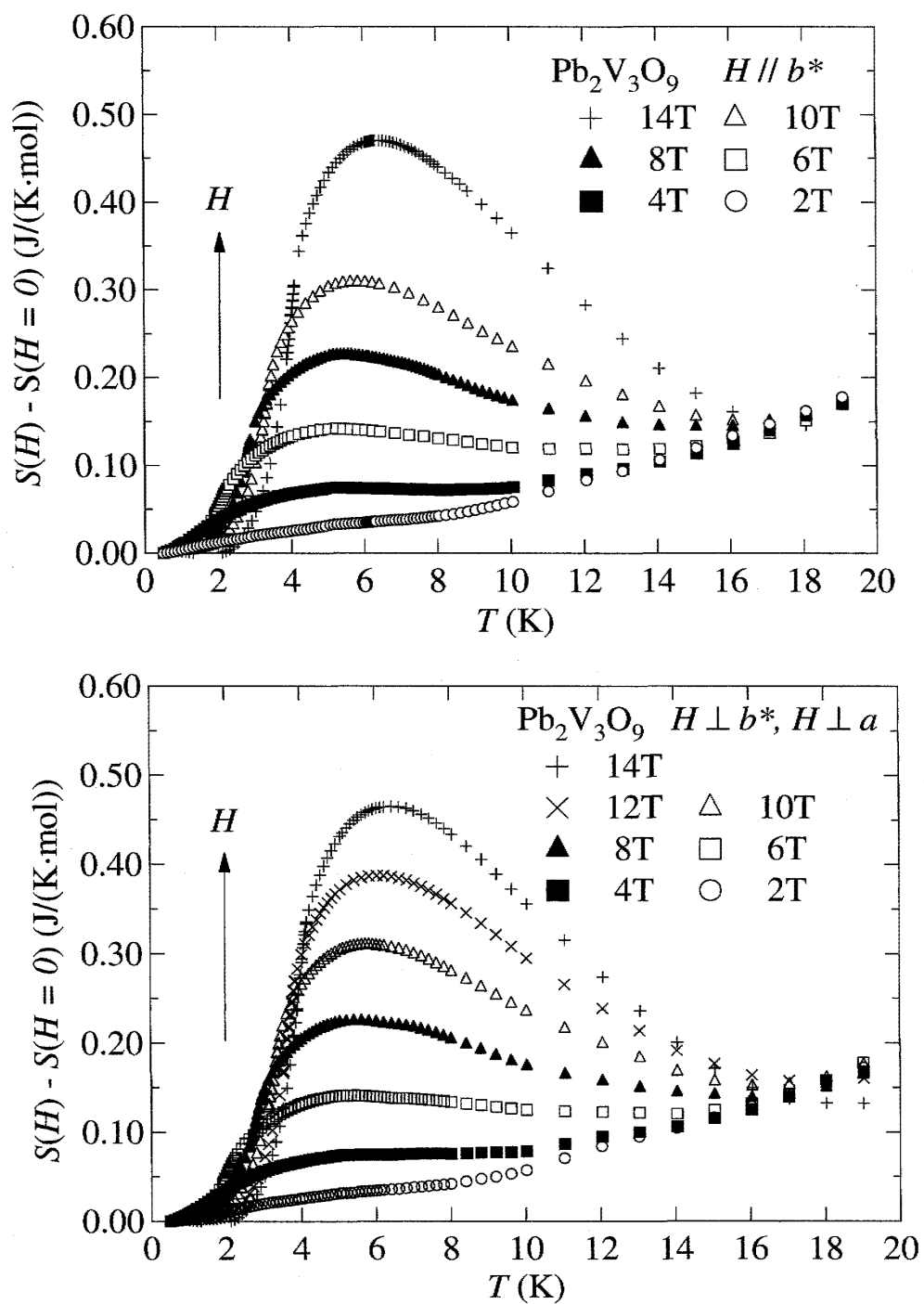


図 25 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶の磁場中比熱の温度変化


 図 26 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体の磁気相図

ピークは見られなかったという点からは、磁気比熱は格子比熱の寄与に比べて非常に小さいと考えられる。一方 6 K ~ 18 K の領域では同じ温度でも磁場を印加するほど比熱が小さくなる傾向が見られ、この温度領域でも磁場変化する磁気比熱の寄与が相当にあるととらえることもできる。実際、実験結果を T^3 に比例する格子比熱と孤立二量体の磁気比熱の和として再現することはできなかった。したがって格子比熱の寄与が磁場によらず同一であると仮定してこの寄与を差し引くため、磁気エントロピーの計算はゼロ磁場における比熱を引き $\{C(H) - C(H = 0)\}/T$ を積分することで行った。

このようにして見積もったゼロ磁場における状態との磁気エントロピーの差 $\Delta S \equiv S(H) - S(H = 0)$ の温度依存性を図 27 に示す。磁気エントロピーは磁場方向に依存しない振る舞いを見せた。7 K 以上では温度の上昇に伴いエントロピーの差 ΔS が小さくなる振る舞いが見られる。これはゼロ磁場におけるエントロピーを差し引いているためである。 $S = 1/2$ のスピン系のエントロピーは高温極限で $R \ln 2 = 5.76 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ に収束し、磁場の大きさに依らない。したがってエントロピーの差 ΔS は高温極限で 0 に収束する。さらに、16 K 以上の領域では、外部磁場が 2 T ~ 14 T のときの磁気エントロピーがほぼ同じ値に収束しており、磁気エントロピーが飽和しかけている。十分な磁気比熱の寄与があるにも関わらず、実験結果を再現できなかったことは本系に強い二量体間相互作用が働いていることを裏づけている。また、外部磁場の増大に伴い磁気エントロピーの差の最大値は大きくなる。14 T では最大 $\Delta S = 0.46 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ となり、系の持つエントロピーの 8.0% のがスピン波の形成に関わっていると考えられる。


 図 27 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶の磁場中比熱の温度変化から計算したエントロピー

3.4 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単結晶育成

水溶液からは図 28 に示す青色透明な微結晶体が得られた。得られた結晶体の大きさは、混合水溶液中でそのまま育成した結晶体よりも水溶液に塩酸を添加して育成した結晶体のほうが大きく、最大で $2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 程であった。

得られた微結晶体を擦り潰して得た粉末試料の粉末 X 線回折の測定結果と、微結晶体を破碎せずに測定した結果を図 29 に示す。粉末試料ではシミュレーションから予想されるピークのみが見られ、不純物による余分なピークは見られなかった。したがって単相試料が得られたと考えられる。合成における塩酸の有無による粉末 X 線回折パターンの違いは見られなかった。

得られた単結晶体の (0 0 1) 面に垂直な方向に X 線を照射した場合の単結晶 X 線回折測定結果を図 30 に示す。双線に乗らない回折ピークは見られないことから、単結晶体が得られたことが分かった。また、測定した単結晶体の方位は図 31 のように決定できた。

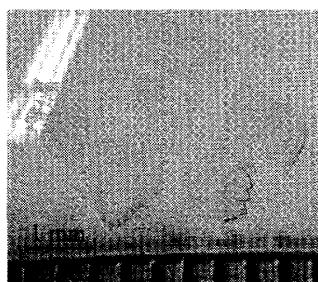


図 28 生成した $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶

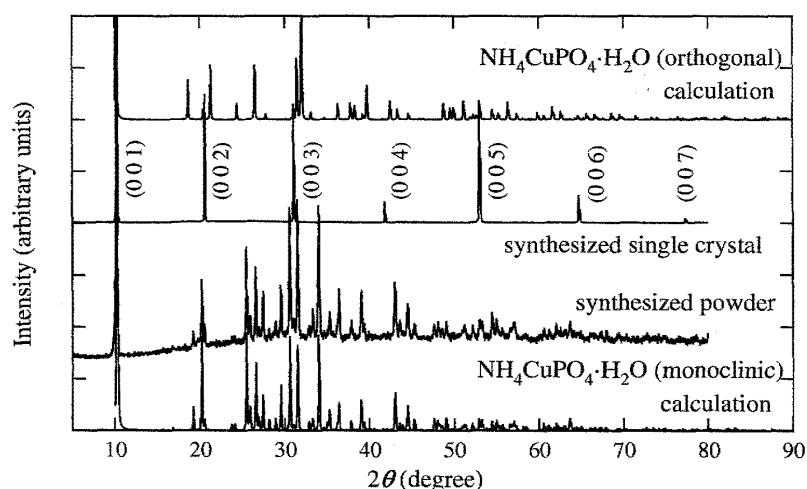
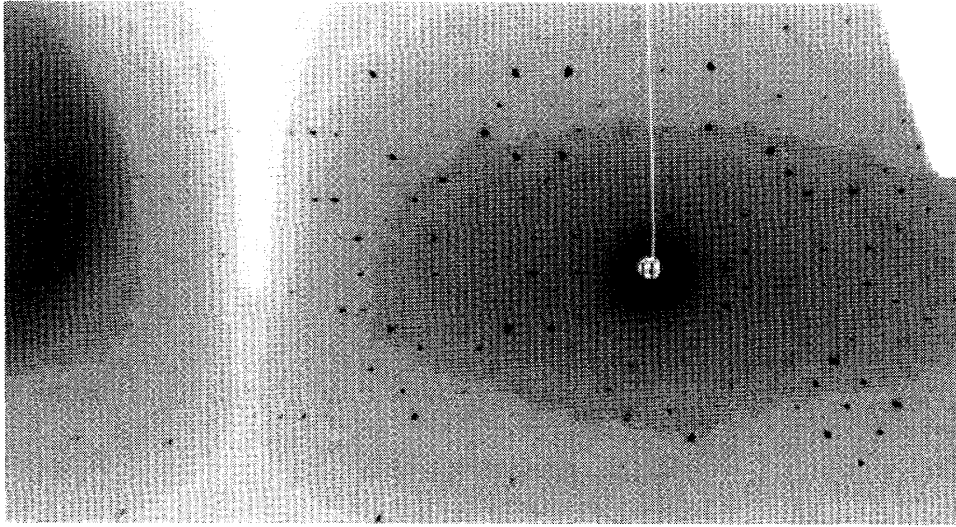
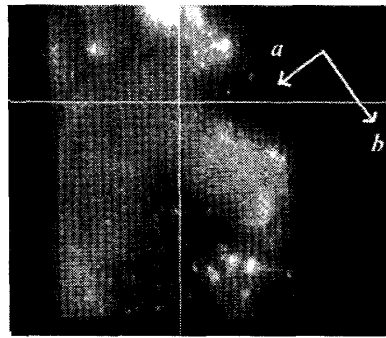


図 29 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶体の粉末 X 線回折測定結果

3.5 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化測定

得られた微結晶体は非常に薄く物性測定を行うのは困難であったので物性測定は SQUID 磁束系を用いた磁化測定のみ単結晶で行い、その他の測定は粉末試料で行った。


 図 30 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶の単結晶 X 線回折測定結果

 図 31 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶の方位同定

3.5.1 SQUID 磁束計による磁化測定

SQUID 磁束計を用いて測定した 2 K ~ 100 K における磁化の温度変化を図 32 に示す。測定は単結晶 X 線回折装置で同定した方位に基づき、 a 軸、 b 軸、 c^* 軸方向に 1 T の磁場を印加して行った。磁化の温度変化はスピングャップ系に特徴的な温度変化であった。また c^* 軸方向に磁場を印加した場合の磁化の温度変化を用い、孤立二量体モデル (p65 図 1 上、p91(44) 式、[2])、一次元結合交替鎖モデル (p65 図 1 中、p91(45) 式、[5]) によるフィッティングを行った。結果を図 33 に示す。フィッティングは $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶の場合と同様にして次式で行った。

$$\chi = \chi_{\text{main}} + \frac{C}{T} + \chi_0 \quad (46)$$

その結果、孤立二量体モデルでは $J = 10.1$ K、 $g = 2.20$ が得られ、実験結果を非常によく再現することができた。 a 軸、 b 軸に磁場を印加した場合の温度変化についてもフィッ

ティングを行ったところ、それぞれ $J = 10.1$ K、 $g = 2.37$ 、 $J = 10.1$ K、 $g = 2.23$ となり二量体内相互作用 J に相違は見られなかった。一次元結合交替鎖モデルによるフィッティングでは $\alpha = 0.22$ の場合に収束し、その温度変化は孤立二量体モデルの場合とほとんど同一であった。したがってこの系は二量体間相互作用が非常に弱い系であることが示唆される。

表 8 磁化の温度変化に関するフィッティングの結果

モデル	1. 孤立二量体モデル	2. 一次元結合交替鎖モデル
J_0 K	10.2 ± 0.0	10.1 ± 0.0
J_1 K	-	2.22 ± 0.30
g	2.14 ± 0.00	2.19 ± 0.00
C emu K/mol	$(7.17 \pm 0.29) \times 10^{-3}$	$(5.42 \pm 0.18) \times 10^{-3}$
χ_0 emu/mol	$(5.26 \pm 2.22) \times 10^{-5}$	$-(1.14 \pm 0.13) \times 10^{-4}$

3.5.2 パルス強磁場磁化測定

低温、高磁場領域における磁性を検証するため、粉末試料を用いてパルス強磁場磁化測定を行った。1.3 K、4.2 K における磁化の磁場変化を図 34 に示す。Pb₂V₃O₉ の場合に観測された微分磁化の飛びは見られず、1.3 K、4.2 K、いずれの場合も 6.5 T ~ 6.7 T 近傍に単一ピークが見られた。この値は $g = 2.20$ を用いてスピギャップの大きさに換算すると 9.6 K ~ 9.9 K となり、磁化の温度変化から見積もった値とほぼ一致する。また $J = 10.2$ K、 $g = 2.20$ として孤立二量体の磁化の磁場変化についてシミュレーションを行ったところ、シミュレーションは実験結果を良く説明した。したがって磁化の磁場変化からもこの系は孤立二量体モデルに近い系であることが分かり、磁化の温度変化の結果と合致した。

3.6 NH₄CuPO₄ · H₂O の磁場中比熱の測定

NH₄CuPO₄ · H₂O 粉末試料に関して、0 T、7 T、14 T の磁場下における磁場中比熱の温度変化を図 35 に示す。いずれの磁場下においてもピークが観測された。磁場中比熱のピークの形状は、Pb₂V₃O₉ の場合に観測された λ 型のピークよりも、ショットキー型のピークに近い。したがって、これらのピークは相転移を表しているのではなく、スピギャップに起因して生じていると考えられる。

これを確認するため、孤立二量体モデルによるフィッティングを行った。格子比熱の寄

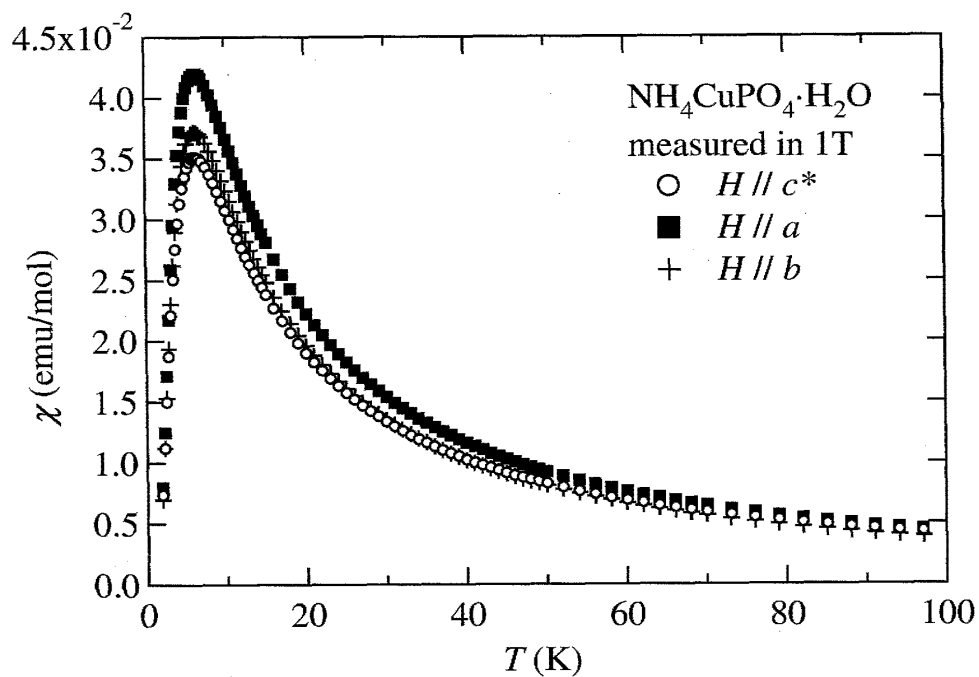


図 32 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 多結晶の磁化の温度変化

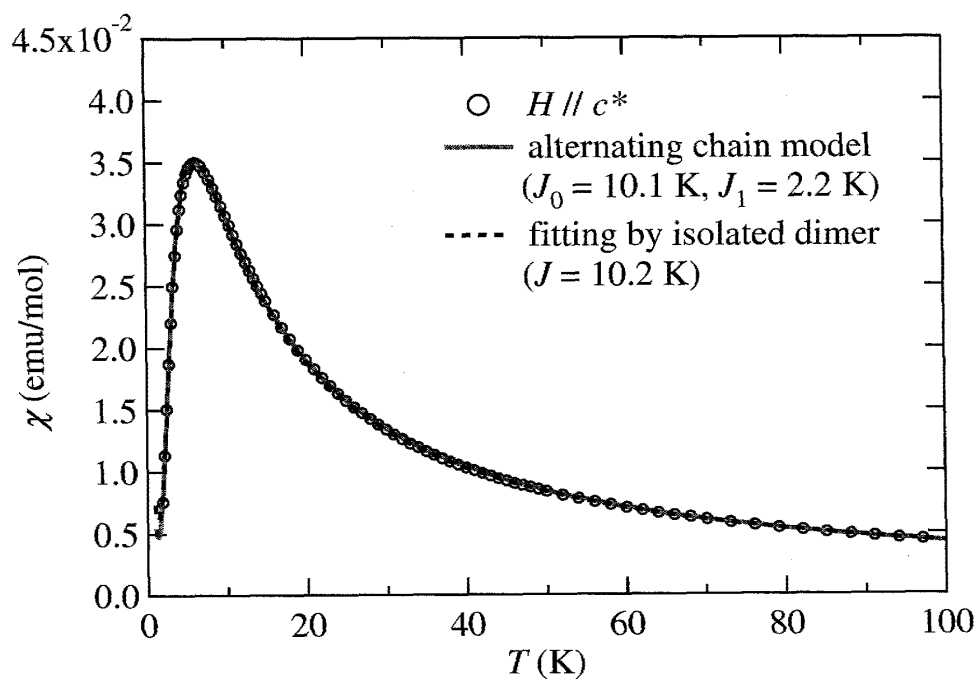


図 33 磁化の温度変化及び各フィッティングの結果

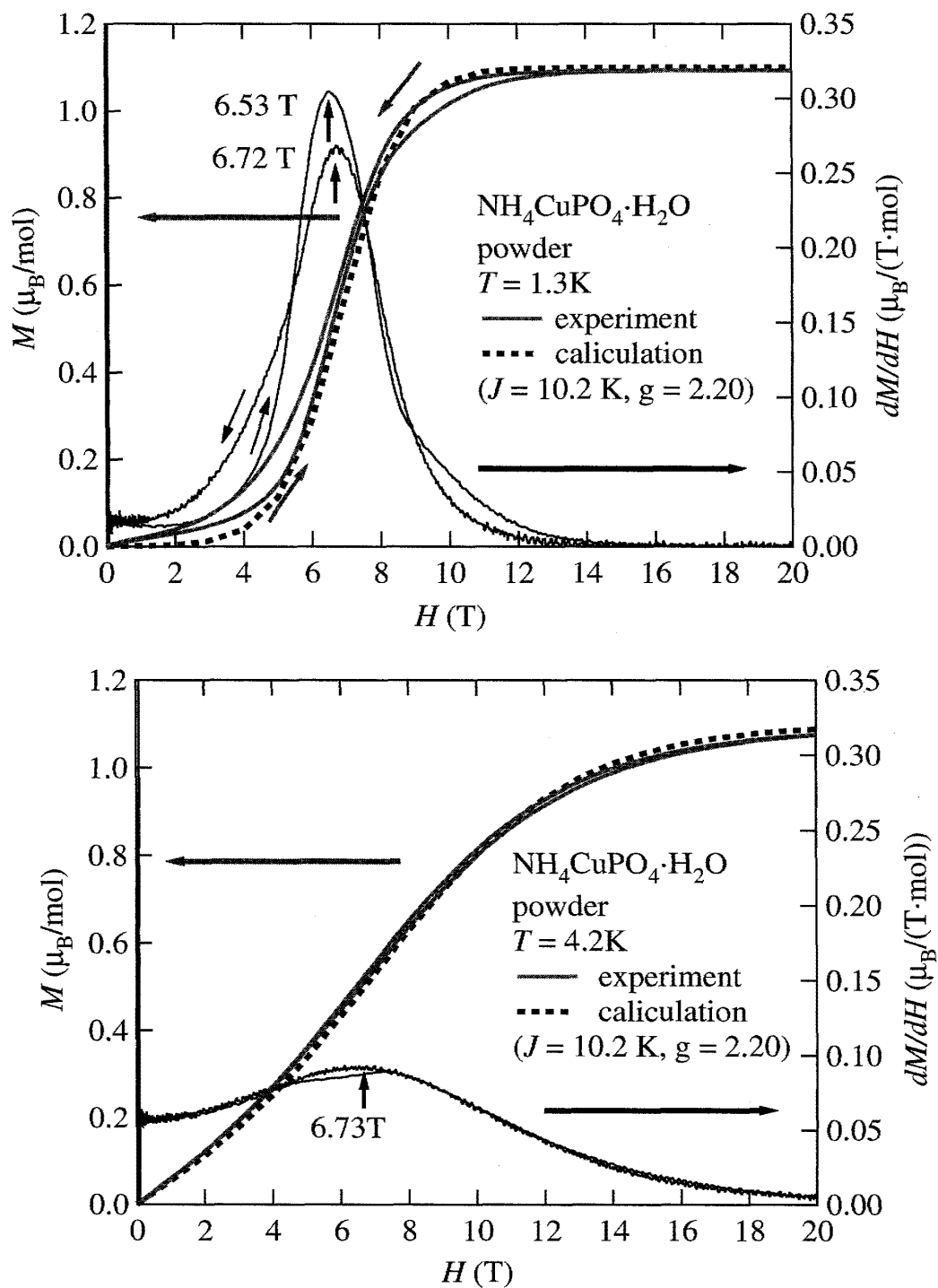


図 34 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 多結晶体の磁化の磁場変化

与をデバイ近似で、磁気比熱の寄与を孤立二量体モデルで見積もった結果を図 35 に灰色の実線にて示す。フィッティング曲線は測定点をよく説明していることから、上記のピークはショットキー型のピークであることが分かる。7 T の低温の測定点はフィッティング曲線とややずれており、この 0.7 K のピークは λ 転移の一部を観測している可能性もある。見積もられた二量体内相互作用 J の大きさと g 因子の値は磁化の温度変化から決定した値と合致した。ピーク位置近傍の若干の絶対値のずれや、高磁場下のデータから決まる J と g のずれは、弱い二量体間相互作用を無視していることやフィッティングにおいて g 因子の異方性を考慮に入れていないことに起因すると考えられる。

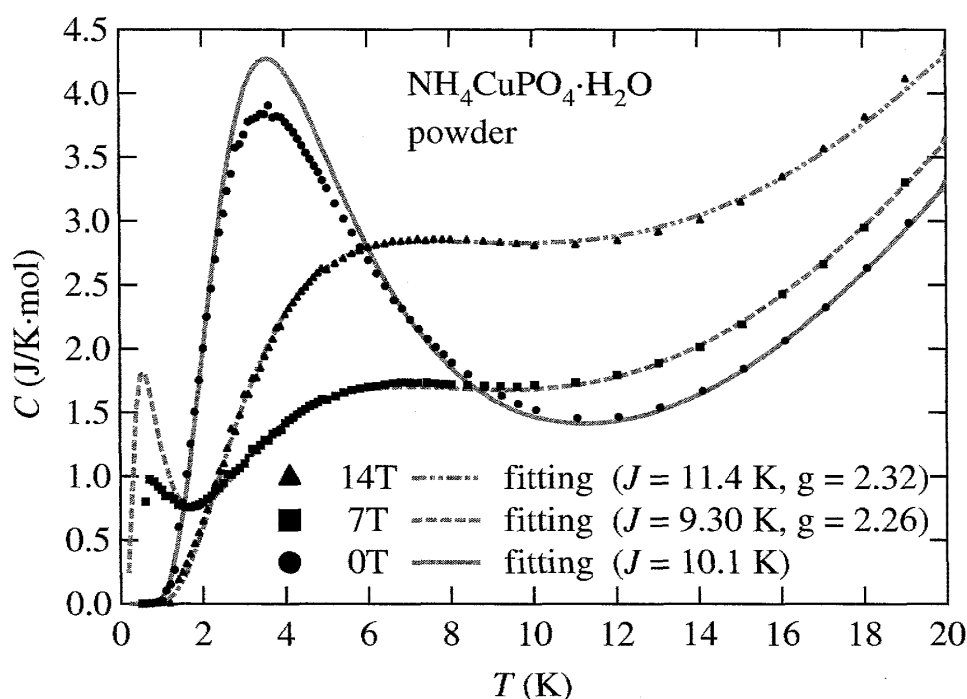


図 35 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 多結晶体の磁場中比熱

4 考察

2 種類のスピンギャップ系化合物に関する物性測定の結果をまとめる。磁化の磁場変化、磁場中比熱の測定結果において $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ は磁場誘起反強磁性秩序相への相転移を示し、 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は 0.5 K まで磁場中相転移を示さなかった。

$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 単結晶体の磁気相図 (p94 図 26) は磁場印加方向に依らず等方的であり、多結晶体に関する物性測定から得られた磁気相図 (p77 図 10、[25]) とほぼ一致した。下部臨界磁場近傍では平均場近似から導かれる相図曲線の磁場軸に垂直な振る舞いではなく、マグノンの BEC から導かれる $T^\phi = A(H - H_c)$ のべき乗則の式 (42) に従う振る舞いを

見せた。高磁場領域においては、測定点が少なくどちらの振る舞いに該当するかを判断することはできなかったが、相図曲線の傾きは低磁場領域よりも急になった。

見積もられる下部臨界磁場、上部臨界磁場、最高転移温度、臨界指数を表 9 に示す。下部臨界磁場と臨界指数は磁場中比熱より決定した転移点を最小二乗法によりべき乗則 $[H_c(T) - H_g] \propto T^{\frac{3}{2}}$ でフィッティングすることで決定した。また、マグノンの BEC から予想される臨界指数 $\phi = 1.5$ の場合を想定し、2 K 以下の転移点において $\phi = 1.5$ に固定してフィッティングも行った。これらの様子を図 36 に示す。磁気相図には異方性が見られないことから、フィッティングは b^* 軸方向に磁場を印加した場合について行った。

表 9 磁気相図の各種パラメーター

パラメータ	値
下部臨界磁場 H_{c1}	3.4 T
上部臨界磁場 H_{c2}	39 T
最高転移温度 $T_{\max}$	5.5 K*
臨界指数 ϕ	2.1

磁気相図 (p94 図 26、p102 図 36) に関する特徴は次のようにまとめられる。

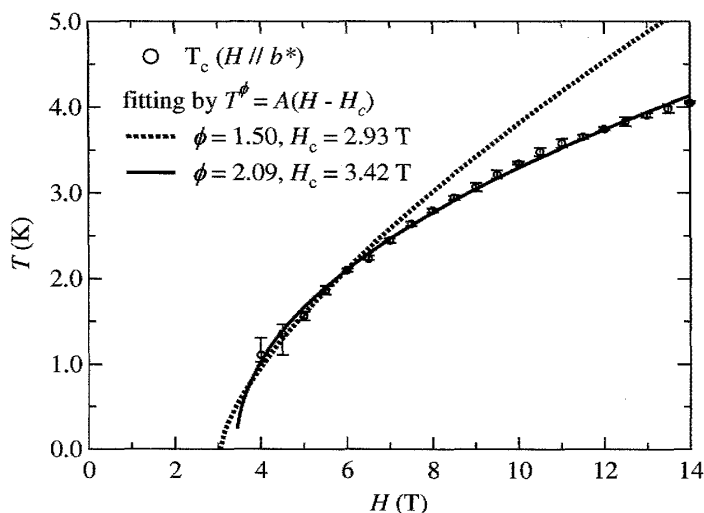


図 36 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ における下部臨界磁場と臨界指数

1. 磁気相図が等方的であること。

* 文献 [25] による

磁場誘起反強磁性状態への転移磁場や転移温度は磁場印加方向に依らなかった。

2. 磁気相図とスピン間の相互作用の大きさの関連性。

スピン間の相互作用の大きさから平均場近似をもとに磁気相図が予想できる。予想される磁気相図は、高磁場領域において実験から決めた磁気相図を再現した。

3. 下部臨界磁場近傍において相図曲線はべき乗則に従う振る舞いを見せること。

下部臨界磁場近傍におけるべき乗則に従う振る舞いから臨界指数は $\phi = 2.1$ と見積もられた。べき乗則に従う振る舞いはマグノンの BEC による説明と合致した。一方、臨界指数の値はマグノンの BEC より予想される $\phi = 1.5$ とは異なった。

4. 磁気相図の低磁場領域と高磁場領域の振る舞いが異なること。

図 7 (p70) に示す平均場近似の磁気相図では温度軸に平行な中心軸に関して対称な磁気相図になるはずである。これに対し、本研究で決定した磁気相図は非対称であった。

5. 二量体間相互作用の大小によって磁気相図が大きく変化すること。

$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ は $T_{\text{max}} = 5.5 \text{ K}$ の磁場誘起反強磁性秩序相を有したのに対し、 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は 0.5 K まで明確な磁場中相転移を示さなかった。

以下ではこれらの特徴に注目して $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の磁気相図 (p94 図 26、p102 図 36) について議論する。その後、二量体間相互作用の視点から $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ と $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の双方の磁気相図を考える。

4.1 磁気相図が等方的であること

図 26 の 1 つの特徴は磁場印加方向による磁気相図の異方性が見られなかったことである。これは交換相互作用が極めて等方的な Heisenberg 型の相互作用をしていることや g 因子の異方性が小さいことを表す。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ では $S = 1/2$ を有す V^{4+} の中心位置に関する反転対称性がないため、ジャロシンスキー・守谷相互作用が働いている可能性がある。磁化率、比熱や磁気相図は磁場方向にほとんど依らないため、これらの異方的な相互作用は無視できるほど小さいと考えられる。

4.2 磁気相図とスピン間の相互作用の大きさの関連性

磁化の温度依存性より見積もった $J_0 = 31.5 \text{ K}$ 、 $J_1 = 23.0 \text{ K}$ 、 $g = 2.09$ を元に磁気相図を予想する。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の結晶構造を元に考えると、各磁性イオン間には超交換相互作用や超々交換相互作用により $[101]$ 方向または $[10-1]$ 方向に一次元的な相互作用が働いて

いると考えられる。したがってハミルトニアンは次の形が考えられる。

$$H = H_0 + H' \quad (47)$$

$$H_0 = J_0 \sum_i \mathbf{s}_{i1} \cdot \mathbf{s}_{i2} - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i (\mathbf{s}_{i1} + \mathbf{s}_{i2}) \quad (48)$$

$$H' = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{s}_{i2} \cdot \mathbf{s}_{j1} \quad (49)$$

ただし i, j は二量体に対応する添え字であり、 $\langle i, j \rangle$ は二量体 i, j が鎖内において隣接することを表す (図 1)。したがって二量体の配位数は 2 である。ハミルトニアン (47) 式を $|1, 1\rangle, |0, 0\rangle$ 部分空間に射影すると、

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H' \quad (50) \\ &= \frac{N}{2} \left(J_0 + \frac{J_1}{8} - h \right) \mathbf{1} - \frac{1}{2} \left(J_0 + \frac{J_1}{4} - h \right) \sum_i \sigma_{iz} \\ &\quad + \frac{J_1}{16} \sum_{\langle i,j \rangle} \{ -2(\sigma_{ix}\sigma_{jx} + \sigma_{iy}\sigma_{jy}) + \sigma_{iz}\sigma_{jz} \} \quad (51) \end{aligned}$$

このハミルトニアンでは xy 成分が強磁性的に配列する点で (12) 式 と異なることに注意を要する。臨界磁場や最高転移温度に関する計算は同様であり、平均場近似を用いて磁気相図を予想するためには基底状態が変化する磁場を表す式 (20)、(21)、(22) に対して $J \rightarrow J_0, J' \rightarrow J_1/2$ の変換を施せばよい。したがって、平均場近似で予想される下部臨界磁場、上部臨界磁場、最高転移温度の大きさは次のようになる。

$$H_{c1} = \frac{1}{g\mu_B} \left(J_0 - \frac{J_1}{2} \right) = 14.2 \text{ T} \quad (52)$$

$$H_{c2} = \frac{1}{g\mu_B} (J_0 + J_1) = 38.8 \text{ T} \quad (53)$$

$$T_{\max} = \frac{J_1}{4k_B} = 5.8 \text{ K} \quad (54)$$

予想される磁気相図を図 26 (p94) において点線で示す。

平均場近似から見積もった下部臨界磁場、上部臨界磁場、最高転移温度の大きさについて実験から決めた値と比較すると、上部臨界磁場、最高転移温度は両者がほぼ一致した。また、最高転移温度を示す磁場の大きさも $H = (H_{c1} + H_{c2})/2 = 26.5 \text{ T}$ となり実験で決めた磁気相図とはほぼ一致した。一方、予想される下部臨界磁場の大きさは実験から決めた値の約 3 ~ 4 倍であった。上部臨界磁場、最高転移温度の一致が非常によいことを踏まえると、下部臨界磁場の大きさが一致しない理由として三次元的な二量体間相互作用を無視していることのみで解釈するのは不自然であり、低磁場領域と高磁場領域で異なる効果を及ぼしうる原因を探るべきである。

4.3 下部臨界磁場近傍において相図曲線はべき乗則に従うこと

下部臨界磁場近傍における転移温度のべき的な振る舞いは、この領域において平均場近似よりもマグノンの BEC の描像が適切であることを表す。川島らの量子モンテカルロシミュレーションの結果 [38] によれば、 $T \leq 0.4 T_{\max}$ の温度領域では臨界指数は 1.5 に収束するが温度領域を広げ $T \leq 0.7 T_{\max}$ とすると臨界指数は 2 であるように振る舞う。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ は $T_{\max} = 5.5 \text{ K}$ なので、臨界指数を正確に決定するためには 2 K 以下の転移点から決定することが必要となる。臨界磁場に近づくほど相転移における比熱のピークは小さくなるため、2 K 以下の転移点のみから臨界指数を決定することはできなかった。本実験では 1 ~ 4 K から臨界指数を決定した結果 $\phi = 2.1$ が得られたことから、こうした臨界指数の温度によるずれが観測されていると考えられる。温度を上げると臨界指数が 2 の方へずれる原因としては、低温ではスピン間の相互作用が三次元的であるが、温度が上がると熱励起により弱い鎖間相互作用の寄与が小さくなり擬一次元的な相互作用が強調されるためであると考えられる。

4.4 磁気相図の低磁場領域と高磁場領域の振る舞いが異なること

以上のように磁気相図は高磁場領域では平均場近似による予想と合致し、低磁場領域ではマグノンの BEC の描像に従う振る舞いを見せた。平均場近似においては磁気相図は対称となるが、それはハミルトニアン (12) 式 (または (51) 式) が座標軸の反転操作 $h_{\text{eff}} \equiv h - J - \alpha/2 \rightarrow -h_{\text{eff}}, \sigma \rightarrow -\sigma$ に関して対称であることによる。したがって上記の非対称性を説明するためには平均場近似やマグノンの BEC 理論から相違を議論するのではなく、元のハミルトニアン (12) 式において座標軸の反転操作に関する対称性が失われる要因を議論しなければならない。

考えられる要因としては、ハミルトニアン (12) 式は $|1, 0\rangle, |1, -1\rangle$ 状態を無視して $|0, 0\rangle, |1, 1\rangle$ 部分空間を考慮することで得られるが、現実には $|1, 0\rangle, |1, -1\rangle$ 状態も基底状態や第一励起状態に寄与しうることにある。単純に $|0, 0\rangle, |1, 1\rangle$ 状態の 2 準位系で考えた場合、これらの 2 準位が h_c で交差するとして操作 $h_{\text{eff}} \equiv h - h_c \rightarrow -h_{\text{eff}}, \sigma \rightarrow -\sigma$ を行っても、2 準位間の相対的なエネルギー準位は不変である。一方 $|1, 0\rangle, |1, -1\rangle$ を含めた 4 準位系で考えると、上記の操作は 4 準位間の相対的なエネルギー準位を変えてしまうため、 $h < h_c$ と $h > h_c$ を等価に扱うことはできなくなる。ハミルトニアン (12) 式の観点から言えば、これは $|1, 0\rangle, |1, -1\rangle$ 状態が基底状態や第一励起状態と混成を起こす場合、生じる摂動項のために座標軸の反転操作に関する対称性を失うことを意味する。

この問題点を解決するため、生成演算子を用いた松本らの理論 [45, 46] を取り上げる。

この理論は非凝縮相だけではなく凝縮相の磁気状態も正確に表現するために考案されたもので、中性子回折実験で測定した TlCuCl_3 や KCuCl_3 の分散関係を再現することができた。この理論では生成演算子として次の 4 種類を定義する。

$$s^\dagger|0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (55)$$

$$t_+^\dagger|0\rangle \equiv -|\uparrow\uparrow\rangle \quad (56)$$

$$t_0^\dagger|0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (57)$$

$$t_-^\dagger|0\rangle \equiv |\downarrow\downarrow\rangle \quad (58)$$

上から順に $|0,0\rangle$ 状態、 $|1,1\rangle$ 状態、 $|1,0\rangle$ 状態、 $|1,-1\rangle$ 状態に対応する。

この 4 つの状態から最低励起状態を求めることで、臨界磁場の大きさを見積もることができる。低磁場における非凝縮相では、 $|0,0\rangle$ 状態、 $|1,1\rangle$ 状態はこれらの間に働くわずかな相互作用により混成を起こして最低励起状態を形成する。

$$\phi_i \sim u \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) - v e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - E_{\mathbf{k}+t})} |\uparrow\uparrow\rangle \quad (59)$$

凝縮相における基底状態と最低励起状態は、マグノンの分散が最小となる点を $\mathbf{Q}$ として

$$a_{\mathbf{k}}^m = u s_{\mathbf{k}}^m + v (x t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},+}^m + y t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},-}^m) \quad (60)$$

$$b_{\mathbf{k},+}^m = u (x t_{\mathbf{k},+}^m + y t_{\mathbf{k},-}^m) - v s_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^m \quad (61)$$

と表せ、 $|0,0\rangle$ 状態、 $|1,1\rangle$ 状態に加えて $|1,-1\rangle$ 状態が混成に加わる。この結果見積もられる臨界磁場の大きさは、

$$H_{c1} = \frac{1}{g\mu_B} \left(\sqrt{J_0^2 - J_0 \cdot J_1} \right) = 11.7 \text{ T} \quad (62)$$

$$H_{c2} = \frac{1}{g\mu_B} (J_0 + J_1) = 38.8 \text{ T} \quad (63)$$

である。上部臨界磁場の大きさは平均場近似などから導かれた (53) 式の値と同じであり実験結果とよく一致したが、下部臨界磁場の大きさは (52) 式の値よりも少し小さくなり実験値で決めた値の約 2 ～ 3 倍になる。凝縮相における基底状態と最低励起状態はそれぞれ (60) 式、(61) 式で与えられ、いずれも $|1,-1\rangle$ 状態の寄与が存在する。 $|1,-1\rangle$ 状態単独のエネルギー準位は磁場の印加とともに増加するため、上部臨界磁場近傍ではこれらの状態における $|1,-1\rangle$ 状態の寄与がごくわずかである。このためにマグノン—マグノン間の相互作用は平均場的にみなせる。一方、下部臨界磁場近傍ではこれらの状態における $|1,-1\rangle$ 状態の寄与が大きい。そのため $|1,-1\rangle$ 状態の混成が強く、エネルギーギャップを小さくし下部臨界磁場の大きさを小さくしていると考えられる。

さらに、三次元的な二量体間相互作用を考慮すると下部臨界磁場の大きさは顕著に小さくなりうる。こうした一次元鎖方向を除く全ての二量体間の相互作用を総じて J_{add} とし、下部臨界磁場の変化を調べる。 $|0, 0\rangle$ 、 $|1, 1\rangle$ 部分空間で考慮すると、

$$H_{c1} = \frac{1}{g\mu_B} \left(J_0 - \frac{J_1}{2} - \frac{J_{\text{add}}}{2} \right) \quad (64)$$

一方松本らの理論では、

$$H_{c1} = \frac{1}{g\mu_B} \left(\sqrt{J_0^2 - J_0 \cdot (J_1 + J_{\text{add}})} \right) \quad (65)$$

となる。例えば $J_0 = 31.5$ K、 $J_1 = 23.0$ K に加えて $J_{\text{add}} = 7.5$ K と仮定すれば、それぞれ $H_{c1} = 11.6$ T、 4.0 T となり後者は実験から決めた臨界磁場の値と非常に近くなる。前者と後者の大きな差は、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ が磁場誘起反強磁性を示す物質の中で比 $(J_1 + J_{\text{add}})/J_0$ が大きい系に属することに起因する。基底状態や第一励起状態における $|1, -1\rangle$ 状態の寄与が大きく磁場変化し、これらの状態も取り入れた混成状態を考慮に入れることがより重要になることを反映している。また、後者の値が実験で得られた臨界磁場の値をよく再現していることは、現実の系では二次元的あるいは三次元的な二量体間の相互作用が存在しているためであると考えられる。

4.5 二量体間相互作用の大小と磁気相図の変化

磁場中における $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の基底状態の変化を考える。 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化の温度変化は孤立二量体、 $\alpha \equiv J_1/J_0 = 0.22$ の一次元結合交替鎖のいずれのモデルとも非常によい一致を示す。また、磁化の磁場変化や磁場中比熱の温度変化は孤立二量体の振る舞いを支持するが、非常に弱い二量体間相互作用は温度が数 K に達すると観測できない可能性が高い。したがってこれらの結果のみからどちらのモデルが適当かを判断するのは困難である。そこで両者のモデルから磁気相図を考えることにする。孤立二量体の場合には、磁場を強くすると基底状態は臨界磁場 H_c で一重項状態からスピンの磁場方向に整列した状態にクロスオーバーを起こすのみであり、長距離秩序は生じない。続いて一次元結合交替鎖モデルを仮定する。現実の物質では酸素を介した超交換相互作用や超々交換相互作用のためにわずかな二量体間相互作用が働く。例えば、 $\text{NH}_4\text{CuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はその結晶構造から PO_4 四面体を介した超々交換相互作用がわずかに b 軸方向に働くと考えることができる。その場合、 b 軸方向に伸びる一次元結合交替鎖とみなすことができる。したがってこの仮定は必ずしも誤りとは言えない。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ と同様に平均場近似から下

部臨界磁場、上部臨界磁場、最高転移温度を見積もると、次のようになる。

$$H_{c1} = \frac{1}{g\mu_B} \left(J_0 - \frac{J_1}{2} \right) = 6.1 \text{ T} \quad (66)$$

$$H_{c2} = \frac{1}{g\mu_B} (J_0 + J_1) = 8.4 \text{ T} \quad (67)$$

$$T_{\max} = \frac{J_1}{4k_B} = 0.56 \text{ K} \quad (68)$$

一次元結合交替鎖モデルを仮定した場合に磁場中相転移が観測できる温度は最大 0.56 K と見積もられる。したがって 7 T の磁場中比熱において観測された 0.7 K のピークは、量子相転移である可能性がある。NH₄CuPO₄·H₂O はどのモデルが適当であるかを決定するためには、さらに低温においてより詳細な物性測定を行う必要があると思われる。

Pb₂V₃O₉ と NH₄CuPO₄·H₂O に関する以上の考察から、磁気相図は二量体間相互作用の大小により大きく変化することが分かった。NH₄CuPO₄·H₂O の場合のように、二量体間相互作用が弱い場合には量子ゆらぎが強く存在するため、磁場中でも長距離秩序を示しにくくなる。一方で、Pb₂V₃O₉ の場合のように二量体間相互作用が強くなると量子ゆらぎが弱くなるため、磁場に起因する量子相転移を起こしやすくなる。また、二量体間相互作用が強いほど $|1, -1\rangle$ 状態との混成が強くなり磁気相図の非対称性を引き起こしやすくなると考えられる。

5 結論

1. Pb₂V₃O₉ 単結晶体育成を試みたところ、熔融法、浮遊帯域熔融法で単結晶体を合成することに成功し、中でも浮遊帯域熔融法では最大直径 3mm、高さ 5mm の単結晶体を育成することができた。
2. Pb₂V₃O₉ 単結晶体の磁化の温度依存性を一次元結合交替鎖モデルで見積もったところ $J_0 = 31.5 \text{ K}$ 、 $J_1 = 23.0 \text{ K}$ が得られた。この相互作用の大きさは実験から決定した上部臨界磁場や最高転移温度を良く再現した。
3. Pb₂V₃O₉ 単結晶体の物性測定において磁場中相転移を観測した。得られた磁気相図に異方性が見られないことから、交換相互作用が等方的であることが分かった。
4. Pb₂V₃O₉ の磁場誘起反強磁性相において臨界指数として $\phi = 2.1$ が得られた。
5. NH₄CuPO₄·H₂O 単結晶体育成を試みたところ、最大 $2.0 \times 1.0 \times 0.1 \text{ mm}$ の大きさの単結晶体が得られた。
6. NH₄CuPO₄·H₂O 多結晶体の磁化の温度依存性や磁場依存性、比熱依存性は孤立二量体モデルで説明でき、二量体間相互作用が弱い系に属することが分かった。
7. スピンギャップ系化合物 Pb₂V₃O₉ と NH₄CuPO₄·H₂O の磁気相図の変化から、二量体間相互作用の大小は磁気相図を大きく変化させることが分かった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方の御指導と御協力を賜りました。

吉村一良教授には磁性に関する基礎知識、実験及び解析における注意点などを御教授頂きました。道岡千城助教には具体的な実験方法や解析方法を御指導頂きました。

また、試料の合成や装置の利用に際し下記の方々にお世話になりました。パルス強磁場磁化測定は東京大学物性研究所の共同利用装置を利用させて頂きました。その際、松尾晶博士、金道浩一教授の御協力を頂きました。単結晶用 X 線回折装置は低温物質科学研究センターの共同利用装置を利用させて頂きました。その際、中野義明助教、矢持秀起教授に装置の使用方法を丁寧に御指導頂きました。和氣剛助教には水素還元した V_2O_3 試料を頂き、試料の合成に用いさせて頂きました。

日常においては太田寛人博士、陳斌博士、片岡祐介氏を始めとする金相研の先輩方、同期の森下翔氏や後輩の方々にお世話になりました。快く細かな相談に乗って頂き、筆者の研究生活は充実したものとなりました。最後に、筆者を金銭面、精神面、健康面において援助し支え続けてくれた家族に感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] 宮下精二 「物質科学への展開 7、量子スピン系」 岩波書店
- [2] B. N. Figgis and R. L. Martin, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3837
- [3] W. Duffy Jr. and K. P. Barr, *Phys. Rev.* **165** (1968) 647
- [4] J. C. Bonner and H. W. J. Blote, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 6959
- [5] D. C. Jongston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klumper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 9558
- [6] L. Berger, S. A. Friedberg, and J. T. Schriempf, *Phys. Rev.* **132** (1963) 1057
- [7] D. C. Johnston, J. W. Jonson, D. P. Goshorn, and A. J. Jacobson, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 219
- [8] F. D. M. Haldene, *Phys. Lett. A* **93** (1983) 464
- [9] J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Renault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, J. Ribas, W. G. Stirling, and C. Vettier, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 3538
- [10] T. Sakaguchi, K. Kakurai, T. Yokoo, and J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 3025
- [11] Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, and P. Boni, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 632

- [12] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, and Y. Kitaoka, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 3463
- [13] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3651
- [14] K. Amaya, Y. Tokunaga, R. Yamada, Y. Ajiro and T. Haseda, Phys. Lett. **28A** (1969) 732
- [15] K. M. Diederix, J. P. Groen, L. S. J. M. Henkens, T. O. Klassen, and N. J. Poulis, Physica B **94** (1978) 9
- [16] M. Tachiki and T. Yamada, J. Phys. Soc. Japan **28** (1970) 1413
- [17] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 5868
- [18] G. Misguich and M. Oshikawa, J. Phys. Soc. Japan **73** (2004) 3429
- [19] F. Yamada, T. Ono, H. Tanaka, Gre'goire Misguich, M. Oshikawa, and T. Sakakibara, J. Phys. Soc. Japan **77** (2008) 013701
- [20] W. Shimamura, K. Takastu, H. Tanaka, K. Kamishima, M. Takahashi, H. Mitamura and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1900
- [21] A. Oosawa, T. Takamasu, K. Tatani, H. Abe, N. Tsujii, O. Suzuki, H. Tanaka, G. Kido, and K. Kindo, Phys. Rev. B **66** (2002) 104405
- [22] T. Radu, H. Wilhelm, V. Yushankhai, D. Kovrizhin, R. Coldea, Z. Tylczynski, T. Lühmann, and F. Steglich, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 127202
- [23] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto, and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3168
- [24] T. Waki, Y. Morimoto, C. Michioka, M. Kato, H. Kageyama, K. Yoshimura, S. Nakatsuji, O. Sakai, Y. Maeno, H. Mitamura and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3435
- [25] T. Waki, N. Tsujii, Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, O. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, Physica B **398** (2007) 148
- [26] Y. Yoshida, N. Tateiwa, M. Mitoh, M. Hidaka, T. Kawae, Y. Hosokoshi, K. Inoue and K. Takeda, J. Mag. Mag. Mat. **272-276** (2003) 872
- [27] Y. Yoshida, T. Kawae, Y. Hosokoshi, K. Imoue, N. Maeshima, K. Okunishi, K. Okamoto and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 074716
- [28] H. Kageyama, T. Kitano, N. Oba, M. Nishi, S. Nagai, K. Hirota, L. Viciu, J. B. Wiley, J. Yasuda, Y. Baba, Y. Ajiro, and K. Yoshimura, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1702
- [29] A. Kitada, Z. Hiroi, Y. Tsujimoto, T. Kitano, H. Kageyama, Y. Ajiro, and K.

- Yoshimura, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 093706
- [30] M. Jaime, V. F. Correa, N. Harrison, C. D. Batista, N. Kawashima, Y. Kazuma, G. A. Jorge, R. Stern, I. Heinmaa, S. A. Zvyagin, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 087203
- [31] S. E. Sebastian, N. Harrison, C. D. Batista, L. Balicas, M. Jaime, P. A. Sharma, N. Kawashima and I. R. Fisher, Nature **441** (2006) 617
- [32] E. C. Samulon, Y.-J. Jo, P. Sengupta, C. D. Batista, M. Jaime, L. Balicas, and I. R. Fisher, Phys. Rev. B **77** (2008) 214441
- [33] E. C. Samulon, Y. Kohama, R. D. McDonald, M. C. Shapiro, K. A. Al-Hassanieh, C. D. Batista, M. Jaime, and I. R. Fisher, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 047202
- [34] M. Kofu, H. Ueda, H. Nojiri, Y. Oshima, T. Zenmoto, K. C. Rule, S. Gerischer, B. Lake, C. D. Batista, Y. Ueda, and S.-H. Lee, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 177204
- [35] A. A. Aczel, Y. Kohama, C. Marcenat, F. Weickert, M. Jaime, O. E. Ayala-Valenzuela, R. D. McDonald, S. D. Selesnic, H. A. Dabkowska, and G. M. Luke, Phys. Rev. Lett **103** (2009) 207203
- [36] N. Tsujii, O. Suzuki, H. Suzuki, H. Kitazawa, and G. Kido, Phys. Rev. B **72** (2005) 104402
- [37] O. Nohadani, S. Wessel, B. Normand, and S. Hass, Phys. Rev. B **69** (2004) 220402(R)
- [38] N. Kawashima, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 321
- [39] O. Mentre, A-C. Dhaussy, F. Abraham, and H. Steinfink, J. Solid. State. Chem. **140** (1998) 417
- [40] H. Bassett, W. L. Bedwell, J. Chem. Soc. (1933) 854
- [41] A. Pujana, J. L. Pizarro, L. Lezama, A. Goni, M. I. Arriortua, and T. Rojo ,J. Mater. Chem. **8** (1998) 1055
- [42] 単結晶作成法 日本物理学会編 朝倉書店
- [43] P. Peshev, G. Bliznakov, G. Gyurov and M. Ivanova, Mat. Res. Bull. **8** (1973) 915
- [44] C. Li, M. Isobe, H. Ueda, Y. Matsushita, Y. Ueda, J. Solid. State. Chem. **182** (2009) 3222
- [45] M. Matsumoto, B. Normand, T. M. Rice, and M. Sigrist, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 077203
- [46] M. Matsumoto, B. Normand, T. M. Rice, and M. Sigrist, Phys. Rev. B **69** (2004) 054423