

(続紙 1)

京都大学	博士（ 人間・環境学 ）	氏名	佐 藤 衆 一
論文題目	パイロクロア格子反強磁性体 $R_2(OH)_3Cl$ ($R=Cu, Ni$) における フラストレート磁性の研究		
(論文内容の要旨)			
幾何学的フラストレーションをもつ最小のスピン配列は三角形であり、三角形4つから成る四面体は三次元フラストレーションをもつ典型的な構造である。この四面体が頂点共有により連結したパイロクロア格子反強磁性体は三次元幾何学的フラストレート磁性体の典型例として多くの興味を集めている。このうち最近接スピン間相互作用が等方的なハイゼンベルグ型の場合には、基底状態が巨視的に縮退し、絶対零度まで秩序化しないことが理論的に予想されている。この縮退の一部が次近接相互作用、双極子相互作用、ジャロシンスキー・守谷相互作用のような微弱な相互作用により解かれると、新奇な秩序状態が実現すると予想されており、広く注目を集めている。 磁性イオンR^{2+}がパイロクロア型格子を組む $R_2(OH)_3Cl$ ($R = Cu, Ni$)は、三次元幾何学的フラストレート磁性体の良いモデル物質である。スピン$s = 1/2$の量子スピンをもつ $R = Cu$ は18.1 Kと6.2 Kで、$s = 1$の $R = Ni$ は20 Kと4.0 Kで、逐次相転移を示す。しかし実験手段によって互いに矛盾した解釈が行われるなどその磁気状態は謎に満ちており、実験研究により全貌を明らかにすることが期待されている。 本申請論文は以上述べたような観点から、$R_2(OH)_3Cl$ ($R = Cu, Ni$)を対象物質として、超伝導量子干渉計 (SQUID) による磁化測定、および水素核を用いた核磁気共鳴 (1H-NMR) 実験による共鳴スペクトル、スピン格子緩和率、スピンスピン緩和率の測定により、これらの磁性体におけるフラストレーションに起因する新奇な磁気状態をミクロな観点から解明したものである。 $s = 1/2$量子スピン系である $Cu_2(OH)_3Cl$ については、粉末と単結晶試料の1H-NMRから、低温相では長距離磁気秩序が実現していることを明らかにした。特に単結晶試料については1mm以下の微小試料の中から、偏光顕微鏡とX線回折によって双晶のない良質単結晶を選び出し、微小試料用のコイルと試料台を作製して実験を可能にした。この試料に弱強磁性の出現する方向に磁場をかけた共鳴スペクトル測定と群論的考察から、磁気構造を詳細に決定した。この磁気構造から、強磁性と反強磁性相互作用が共存していることを明らかにし、また磁化測定で見出した弱強磁性が現れる原因を解明した。スピン格子緩和率の測定からは、空間的に局在した特異なスピン波励起が存在することを示し、さらにスピンの大きさが期待される大きさより縮んでおり、低温相でも大きなスピン揺らぎが残存していることを明らかにした。			

一方、中間相はこれまで磁気秩序が確認されておらず、Valence Bond Solid状態のような非磁性的な量子状態が実現していると主張されていた。共鳴スペクトルによって観測された大きな内部磁場の存在から、Valence Bond Solid は明確に否定され、周期的なスピン配列状態が実現していることを明らかにした。しかしスピン格子緩和率の測定から、転移点より充分高温から反強磁性的短距離相関が発達し、中間相に入っても温度に依存しない常磁性的なスピン揺らぎが存在することがわかった。またスピンスピン緩和率の測定からは、非常に低エネルギーの揺らぎが転移温度以下で凍結することがわかった。これらの結果から中間相ではフラストレーション効果によりスピン揺らぎのエネルギースペクトルに非自明な構造が存在し、この構造をもったスピン揺らぎとスピンの凍結が共存した一種の部分無秩序状態が実現していることを明らかにした。対称性の観点からは、スピンをベクトルとみなすと一見、低温相よりも中間相の対称性が低いように見えるが、中間相ではスピンの量子性のために対称性が高い状況が実現していると考えられる。

$s = 1$ スピンをもつ $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は4.0 Kで反強磁性秩序をするが、高磁場での共鳴スペクトルの線幅が20 K以下で磁化率に比例しなくなることを見いだした。また高磁場でのスピン格子緩和率は20 K以下で減少し始めることもわかった。これらの結果から、 $4.0 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ の中間相は磁場印加によりスピンの揺らぎが抑えられ、誘起磁気モーメントに不均一が生じ、スピン揺動の空間回転対称性が破れて異方的になるスピンネマティック秩序が起こっていると考えられる。

本研究により、両物質には格子歪みにより強磁性と反強磁性相互作用が共存し、それらの三次元フラストレーションにより逐次磁気相転移が起こり、各相で新奇な磁気状態が生じていることがわかった。特に中間相ではスピン揺動とスピン秩序状態が共存する新奇な秩序状態が起こっていることを明らかにした。

以上のように、三次元フラストレート反強磁性体 $\text{R}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cu}, \text{Ni}$) について、SQUID による磁化測定、および粉末と微小単結晶を用いた NMR実験を行い、量子スピン系 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の低温相の磁気構造を詳細に決定した。また、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の両物質について、中間相のフラストレーションに起因する新奇な磁気状態をミクロな観点から明らかにして、フラストレート磁性体におけるスピンドYNAMICSと秩序化過程について多くの知見を得た。

(論文審査の結果の要旨)

二次元磁気フラストレーションをもつ典型的格子構造は三角格子やかごめ格子であるが、近年三角形4つから成る四面体が三次元フラストレーションをもつ典型的な構造として盛んに研究が行われている。その興味の多くは、希土類パイロクロア化合物における強磁性相互作用と強いイジング型異方性によって実現するスピンアイスと呼ばれる巨視的縮退状態に向けられている。これに対して本研究は、3d遷移金属化合物 $R_2(OH)_3Cl$ ($R = Cu, Ni$)を取り上げ、等方的ハイゼンベルグ相互作用が支配的なパイロクロア格子反強磁性体における巨視的縮退の一部が、次近接相互作用、双極子相互作用、ジャロシンスキー・守谷相互作用のような微小な相互作用により解かれることによって実現する新奇な磁気秩序状態に着目した先駆的研究である。

本研究はパイロクロア格子反強磁性体の良いモデル物質である $R_2(OH)_3Cl$ ($R = Cu, Ni$)について、超伝導量子干渉計(SQUID)による磁化測定、および水素核を用いた核磁気共鳴(1H -NMR)実験による共鳴スペクトル、スピン格子緩和率、スピンスピン緩和率の測定を行い、 $R_2(OH)_3Cl$ における新奇な秩序状態の静的な磁気構造とスピン揺動をミクロな観点から解明したものである。

量子スピン系 $Cu_2(OH)_3Cl$ については、1mm以下の微小試料について、偏光顕微鏡とX線回折により双晶のない均一な良質単結晶を選び出した。さらに微小試料用のNMR微小コイルと試料台を工夫し、NMRの信号雑音比の改善に努めて微小試料による実験を可能にした。この単結晶の実験により新奇秩序についての情報が飛躍的に増大し、微小試料を扱う方法を開発した実験技術上の意義は極めて大きい。

$s = 1/2$ の量子スピン系である $Cu_2(OH)_3Cl$ については粉末と単結晶試料の 1H -NMRから、低温相では長距離磁気秩序が実現していることを明らかにし、共鳴スペクトルの測定と群論的考察から、磁気構造を詳細に決定した。この磁気構造から、強磁性と反強磁性相互作用が共存し、また磁化測定で見出した弱強磁性が現れる原因を解明した。さらにスピン格子緩和率の測定結果から、空間的に局在した特異なスピン波励起が存在し、スピンの大きさが期待される大きさより縮んでおり、低温相でも大きなスピン揺動が残存していることを示した。

一方、中間相はこれまで磁気秩序が観測されておらず、Valence Bond Solid状態のような非磁性的な量子状態が実現していると主張されていたが、共鳴スペクトルにより観測した大きな内部磁場の存在から、Valence Bond Solid 説を明確に否定し、周期的なスピン配列状態が実現していることを発見した。この中間相はいくつかの実験で矛盾する解釈があり、注目を集めていたが、本研究によって周期的スピン配列が存在すること

を明らかにした意義は大きい。さらにスピン格子緩和率の測定から、転移点より充分高温から反強磁性的短距離相関が発達し、中間相に入っても温度に依存しない常磁性的なスピン揺らぎが存在することを見いだした。またスピンスピン緩和率の測定から、非常に低エネルギーの揺らぎが中間相で凍結することを見いだした。これらの結果から中間相ではフラストレーション効果によりスピン揺らぎのエネルギースペクトルに非自明な構造が存在し、この構造をもったスピン揺らぎとスピン凍結が共存した一種の部分無秩序状態が実現していることを明確に示した。対称性の観点からは、スピンをベクトルとみなすと、一見すると低温相の対称性よりも中間相の対称性の方が低いように見えるが、中間相ではスピンの量子性が残っており、そのために中間相の対称性が高い状況が実現しているという考察を行い、量子フラストレート系の中間相について深い理解を得ている。

$s = 1$ スピンをもつ $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ は4.0 Kで反強磁性秩序をするが、高磁場での共鳴スペクトルの線幅は20 K以下で磁化率と比例しなくなることを見だし、また高磁場でのスピン格子緩和率は20 K以下で減少し始めることも見いだした。これらの結果は $4.0 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ の中間相においては磁場印加によりスピンの揺らぎが抑えられ、誘起磁気モーメントに不均一が生じることを示唆しており、スピン揺らぎの空間回転対称性が破れて異方的になるスピネマティック秩序が起こっている可能性を指摘している。

以上、本研究は、三次元フラストレート反強磁性体 $\text{R}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cu}, \text{Ni}$) について実験的研究と群論的考察を行い、新奇な秩序状態について多くの新しい知見を得たものである。これらの成果は国内の学会や研究会、および国内外で開催された国際会議で発表されると共に、複数の学術論文として公表され、磁性物理学の分野に貴重な貢献をしている。これらの業績は高く評価できると共に、本研究科における物質相関論の発展に大きく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25年1月23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。

Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降