

博士論文

有機スピンラダー物質 BIP-BNO および BIP-TENO の
超強磁場磁化過程

(Magnetization processes of the spin ladder compounds
BIP-BNO and BIP-TENO in ultrahigh magnetic fields)

野村 和哉

目次

第 1 章	序論	5
1.1	低次元スピン系	5
1.2	本研究の目的	9
1.3	論文構成	10
第 2 章	スピンラダー系の物性	11
2.1	スピンラダー系の超伝導	11
2.2	スピンラダー系の磁氣的性質	12
2.3	スピンラダー系の磁場誘起非自明相	16
2.4	$S = 1$ スピンラダー	19
第 3 章	BIP-BNO および BIP-TENO の物性	23
3.1	有機磁性体	23
3.2	BIP-BNO	25
3.3	BIP-TENO	26
第 4 章	磁場発生手法と磁化測定手法	33
4.1	さまざまな磁場発生手法と磁場発生の問題点	33
4.2	非破壊型パルスマグネット	34
4.3	一巻きコイル法	36
4.4	一巻きコイル法での磁化測定	40
第 5 章	BIP-BNO の超強磁場磁化過程	47
5.1	目的	47
5.2	超強磁場磁化過程の実験結果	48
5.3	考察	51
5.4	まとめ	54
第 6 章	$S = 1$ 系 BIP-TENO の超強磁場磁化過程	55
6.1	目的	55

6.2	実験結果と考察	56
6.3	まとめ	63
第 7 章	BIP-TENO におけるスピン-格子分離現象	65
7.1	仮説 A : 断熱過程による超低温の実現	65
7.2	量子スピン系における磁気熱量効果	66
7.3	実験手法 : 仮説 A の検証	69
7.4	実験結果と考察 : 仮説 A の検証	72
7.5	仮説 B : 遅い格子歪み挙動に起因したスピン-格子分離現象	78
7.6	パルス幅可変マグネットの開発	78
7.7	実験手法 : 仮説 B の検証	86
7.8	実験結果 : 仮説 B の検証	90
7.9	考察 : 仮説 B の検証	93
7.10	まとめ	95
第 8 章	本研究の結論	97
	参考文献	99

第 1 章

序論

1.1 低次元スピン系

スピンの 1 次元や 2 次元の低次元に規則的に並んだ系は”低次元スピン系”といわれ、量子力学の効果が顕著に現れ、盛んに研究が行われている。スピンの鎖のように 1 次元や、正方格子上に 2 次元的に規則的に配置されたものは一見単純に見えるが、厳密な解が得られる系はほんの一部であり、ほとんどの場合、厳密解は得られない。

低次元スピン系は、その系や、相互作用の比、また磁場印加により多彩な量子相が現れ、多くの研究者を惹きつけてきた。新たな量子相の理論的予測と実験的観測は、物性物理学における大きな分野のひとつとして、盛んに研究が行われている。

1.1.1 1 次元スピン系

低次元といわれ、最初に思い浮かぶのは 1 次元鎖である。

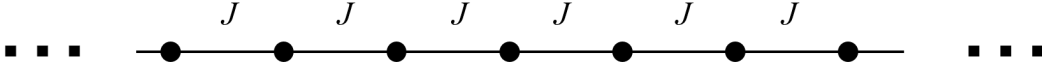


図 1.1 1 次元スピン鎖。黒丸にスピンの配置する。

最も簡単なものはスピンの z 成分のみを持つイジング模型である。ハミルトニアンは

$$H = J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} \tag{1.1}$$

となる。イジング模型の場合、 σ は ± 1 をとる。 i はサイトの番号である。この模型は転送行列を用いて厳密に解くことができることが知られている [1]。

スピンの自由度が x、y、z の 3 成分あり相互作用が等方的なものはハイゼンベルグ模型と呼ばれる。この場合、ハミルトニアンは

$$H = J \sum_i S_i S_{i+1} \tag{1.2}$$

となる。ここで S はスピン演算子である。強磁性の場合 ($J < 0$) はすべてのスピンのそろった状態が基底状態となるが、反強磁性の場合は ($J > 0$) 単純ではない。反強磁性の $S = 1/2$ の系は、1930 年代に Bethe によって固有状態が求められ、基底エネルギーの上にエネルギーギャップはないということが分かっている [2]。

1964 年には Bonner、Fisher によって、磁場を考慮した $S = 1/2$ 反強磁ハイゼンベルグ系

$$H = J \sum_i^N S_i S_{i+1} - H \sum_i^N S_i \quad (1.3)$$

において対角化法で有限系での数値計算が行われ、様々な物理量が計算された [3]。

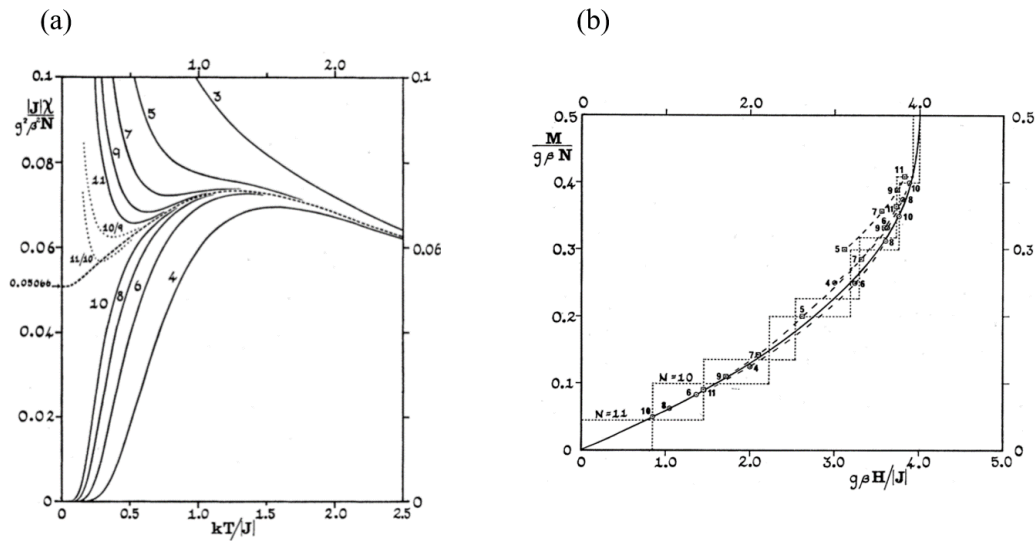


図 1.2 式 1.3 の有限系での (a) 帯磁率の温度依存性と (b) 磁化曲線の計算結果。グラフ内の数字が計算したサイト数。(a) は点線、(b) は実線が外挿法から求められた無限系への予測である。[3]

$S > 1/2$ の場合も $S = 1/2$ 系の拡張が適用できると考えられていたが、1983 年に Haldane によって $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ の半整数と $S = 1, 2, 3, \dots$ の整数の場合では物性が異なるといった予測がなされた [4, 5]。特に、整数スピンの場合は基底状態の上にエネルギーギャップが存在する (Haldane gap) といったことが予測された。そして 1989 年には実際に N^{2+} が $S = 1$ スピンを持つ $S = 1$ スピン鎖 NENP ($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$) において、強磁場磁化測定からエネルギーギャップの存在が発見された [6]。

$S = 1$ ハイゼンベルグ鎖の基底状態は、I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, H. Tasaki らによってハミルトニアン

$$H = \sum_i S_i S_{i+1} + \frac{1}{3} (S_i S_{i+1})^2 \quad (1.4)$$

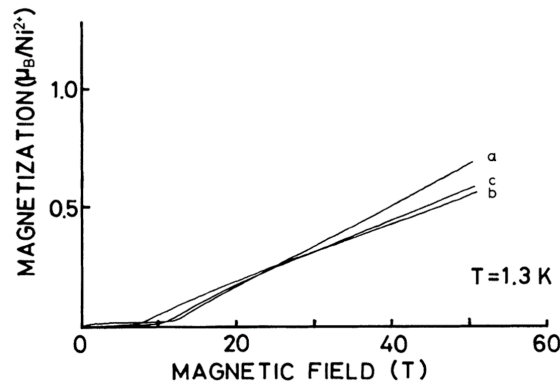


図 1.3 NENP の磁化曲線。abc は磁場印加の結晶軸の方向。[6]

の厳密解が得られた [7]。このハミルトニアン基底状態は AKLT 状態と言われている。図 1.4 に AKLT 状態の模式図を示す。楕円が $S = 1$ スピン。黒丸が $S = 1$ を構成する二つの $S = 1/2$ スピンを表している。そして、隣り合った $S = 1/2$ がシングレット対をつくっている。

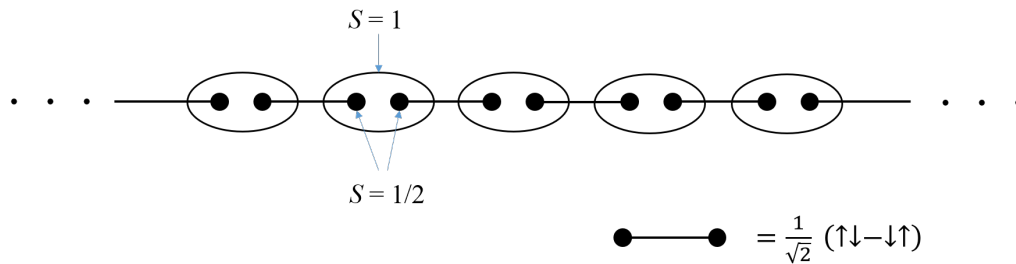


図 1.4 AKLT 状態の模式図。

次近接相互作用のあるジグザグ鎖 (図 1.5(a)) や、2 種類の相互作用が交互に働くボンド交替鎖 (図 1.5(b)) などが 1 次元系に属し、これらも盛んに研究されている系である。これらの系においても、スピン量子数 S が変わったり、異方性を導入することにより様々な量子相が現れる。

例として、 $S = 1$ 反強磁性ボンド交替鎖

$$H = J \sum_i (S_{2i-1} \cdot S_{2i} + \alpha S_{2i} \cdot S_{2i+1}) - H \sum_i S_i \tag{1.5}$$

を挙げる。 α がボンド交替比を表すパラメーターである。この系は図 1.6(a) のように α と磁場 H を変化させることによって、様々な量子相が出現する [8]。図 1.6(b) は $S = 1$ 反強磁性ボンド交替鎖物質 $[\text{Ni}_2(\text{Medpt})_2(\mu\text{-on})(\mu\text{-N}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化過程である。この物質は $\alpha = 0.25$ と見積もられており、実際にスピングャップと、飽和磁化の $1/2$ の大きさで磁化が一定となる $1/2$ プラトーが観測された [9]。

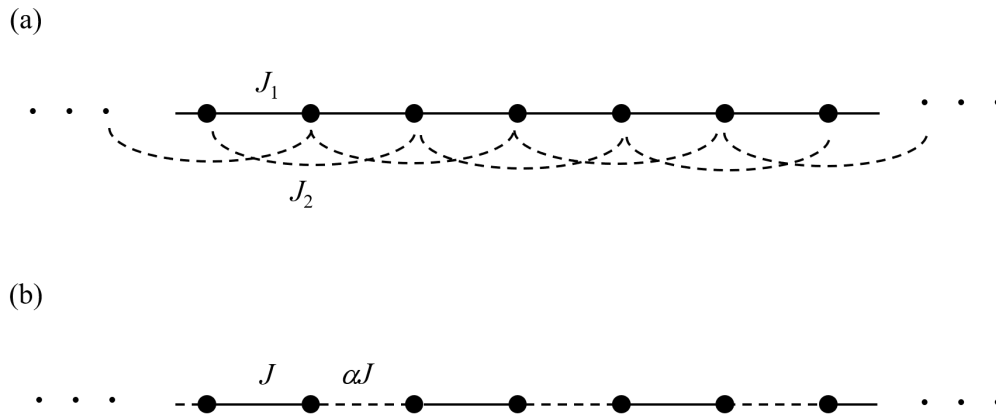


図 1.5 1次元スピン系の例。(a) ジグザグ鎖 (b) ボンド交替鎖の模式図。黒丸にスピンの配置する。

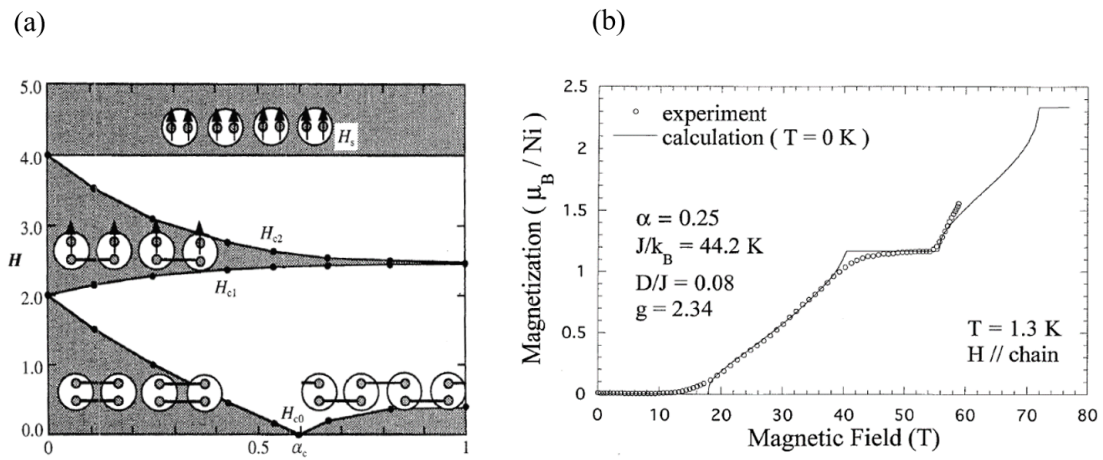


図 1.6 (a) $S = 1$ ボンド交替鎖の $\alpha - H$ 相図 [8]。図は [10] から引用。(b) $[\text{Ni}_2(\text{Medpt})_2(\mu\text{-on})(\mu\text{-N}_3)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化過程 [9]。白丸が実験結果、実線は計算結果。

1.1.2 2次元スピン系

三角格子、正方格子、直行ダイマー系などは2次元スピン系である。2次元系は1次元スピン系以上に多彩な量子相が現れる。ここでは $S = 1/2$ の直行ダイマー系を例に挙げる。直行ダイマー系は図1.7(a)のように、 J, J' の2種類の相互作用が存在する。図1.7(b)は相互作用の比と磁場の相図である[11]。この系は磁場下で、多くの量子相が予測され、現在では唯一のモデル物質と考えられている $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ においてさかんに研究が行われている。超強磁場下での磁化測定からは多段の磁化プラトーが観測された(図1.8)[11]。

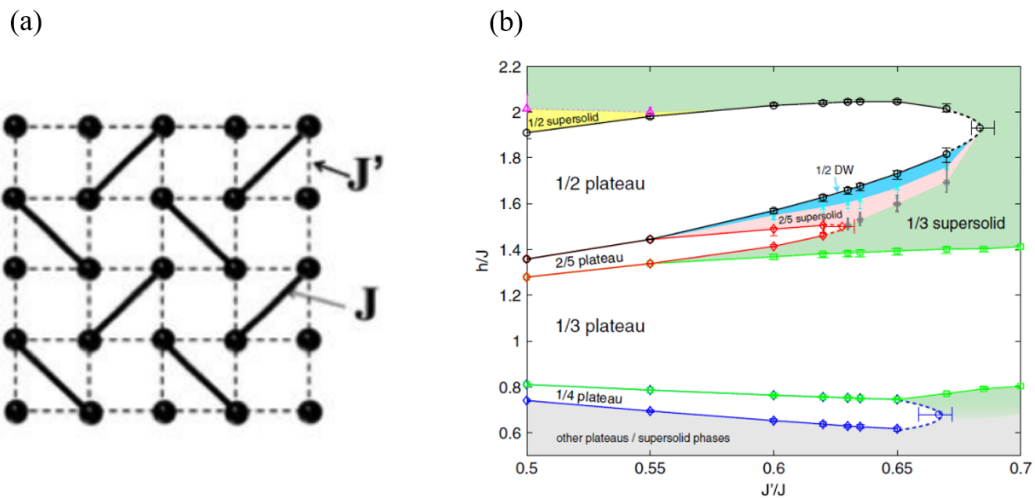


図 1.7 (a) 直行ダイマー系。(b) $S = 1/2$ 直行ダイマー系の相図 [11]

1.2 本研究の目的

低次元スピン系はスピンの発見以降、現在においても衰えることなく研究され続けてきている。上に一部の例を挙げたが、新たな量子相の発見にはこれまで強磁場下での測定というものが大きな役割を担ってきた。本研究では、スピン鎖が複数本ならんだスピラダー系に着目した。スピラダー系の詳しい物性は2章に述べる。スピラダー系は低次元スピン系のうちのひとつであり、1990年代頃から研究がさかんに行われるようになった。多くの理論的な研究がこれまでになされているが、実際にスピラダーとして実現している物質は30年近い研究の歴史にもかかわらず限られている。さらに、上に述べたように1次元スピン鎖に関しては $S = 1/2$ と $S = 1$ のスピン鎖で物性が異なることが大きな注目を集めたが、スピラダー系に関しては $S = 1/2$ の系以外の研究例は極めて少ない。本研究では、それぞれ $S = 1/2, S = 1$ のスピラダー系物質と考えられているBIP-BNOとBIP-TENOに着目し、これらの超強磁場下の磁化過程を明らかにすることで、スピラダー系の磁氣的性質を理解することを目的に研究を行った。

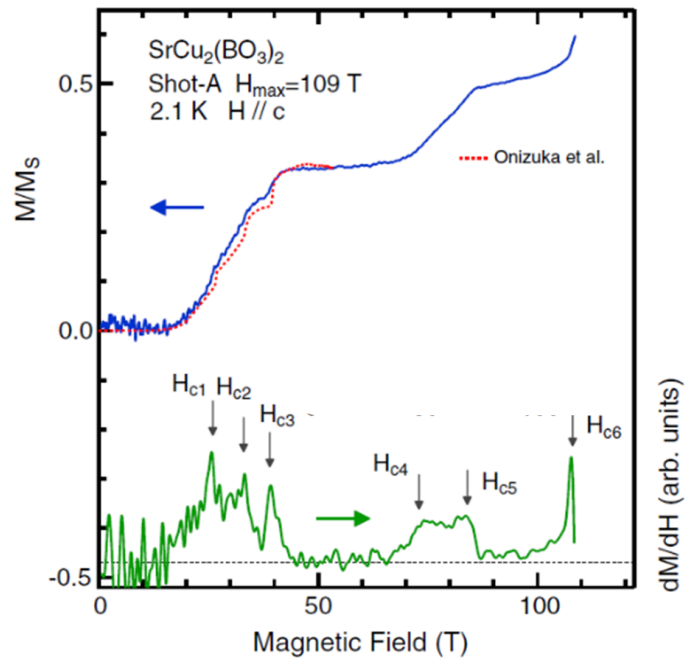


図 1.8 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁化過程 [11]。

1.3 論文構成

本論文の構成は以下の通りである。2章で本研究の対象の系であるスピラダー系の物性と歴史を述べる。3章では本研究の対象物質である BIP-BNO と BIP-TENO の物性について先行研究を紹介する。4章に超強磁場磁化測定の実験手法を述べる。5章では BIP-BNO、6章では BIP-TENO の超強磁場磁化測定の結果を報告する。7章では6章で確認された BIP-TENO の磁化過程の掃引速度依存性の解明のために行った実験結果を報告する。8章で本研究の結論を述べる。

第2章

スピンラダー系の物性

本章では、本研究の対象であるスピンラダー系について、主な先行研究とその歴史を紹介する。スピンラダー系は低次元系のひとつであり、図 2.1 のようにスピン鎖が複数本並んだ系が梯子のような形をしていることからスピンラダー系と言われている。この系は 1 次元と 2 次元の中間の次元を持つといわれている。

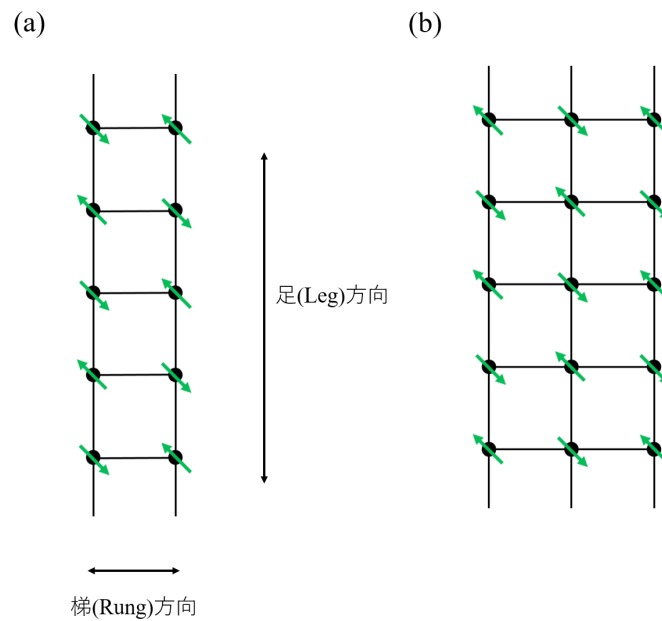


図 2.1 (a)2 本足スピンラダー。(b)3 本足スピンラダー。

2.1 スピンラダー系の超伝導

スピンラダー系が多くの研究が行われるようになったきっかけは、1990 年代にホールドープしたスピンラダー系が超伝導を示すということが理論的に予測されたことである [12–15]。

始めにホールドープに成功した $\text{LaCuO}_{2.5}$ では超伝導が発現しないことが報告された [16]。後にこの物質は鎖間の相互作用が強いため低温では3次的にオーダーするということが分かっている [17,18]。1996年にはホールドープした2本足スピンラダー系物質 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ において3 GPaの高圧下で超伝導が発見された [19]。しかし、現在においてもこの物質のほかには超伝導を示すスピンラダー系物質は見つかっておらず、他の超伝導スピンラダー物質の探索はスピンラダー系の研究分野の課題となっている。

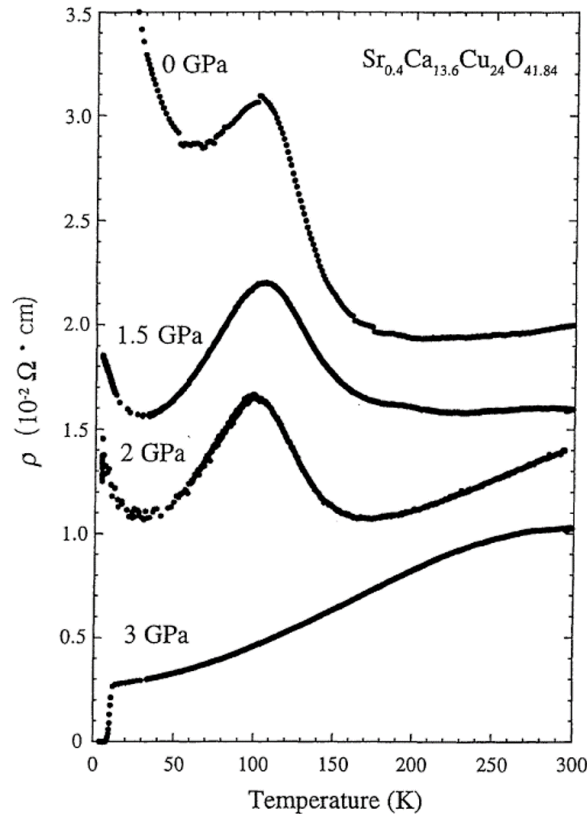


図 2.2 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ の超伝導 [19]。

2.2 スピンラダー系の磁氣的性質

磁氣的な性質についても反強磁性的な相互作用を持つ $S = 1/2$ の系を中心とし、これまでに多くの研究がなされている。1990年代にスピン鎖が偶数本の偶数足スピンラダーと奇数本の奇数足スピンラダーでは物性が異なるということが予測され、多くの興味を持たれた。具体的には偶数足スピンラダーはスピンギャップを持つ一方で、奇数足スピンラダーではスピンギャップが存在しないということが理論的に予測された [12,20]。1994年には2本足スピンラダー物質 SrCu_2O_3 および3本足スピンラダー物質 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ で、帯磁率の温度依存性が報告された [21]。2本足スピンラダー物質 SrCu_2O_3 は帯磁率が低温になるにつれてゼロになることから、スピンギャップが存在し、一方で3本足スピンラダー $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ では帯磁率が低温でも有限の値となることから、スピンギャップが存在しないというこ

とが実験的にも確かめられた (図 2.3) [21]。その後、 SrCu_2O_3 は NMR 測定においてもスピンギャップの振る舞いが観測されている [22]。また、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ については、Rung 方向の相互作用が強い、反強磁性ハイゼンベルグ型 2 本足スピンラダーに適応できる式 [23]

$$\chi = \alpha T^{-1/2} \exp(-\Delta/T) \quad (2.1)$$

(α は定数、 Δ はギャップ) をフィットすることにより、 $\Delta = 420$ K と見積もられた。さらに、後の数値計算においては $J_{\perp} \sim -2000$ K、 $J_{\parallel} \sim -1000$ K ($J_{\perp}/J_{\parallel} \sim 2$) と見積もられている [24]。この物質に関しては相互作用が非常に強いために、励起状態の物性を調べるには数百～数千テスラの磁場が必要となり実験的に困難である。

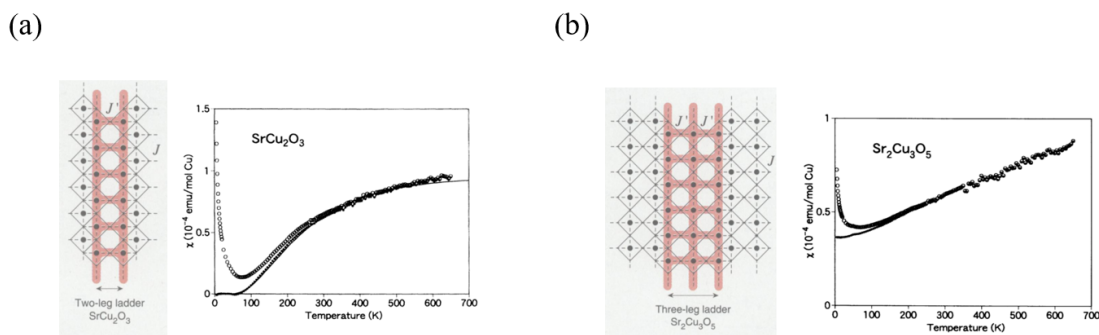


図 2.3 (a) 2 本足スピンラダー物質 SrCu_2O_3 の構造と帯磁率の温度依存性。(b) 3 本足スピンラダー物質 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の構造と帯磁率の温度依存性。白丸は実験データ。黒丸は不純物を差し引いたものである。[21]

比較的相互作用の弱い物質としては、スピンラダー系の研究が行われるようになった初期の頃は、 V^{+4} が $S = 1/2$ スピンを担っている $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ がスピンラダー系物質であると考えられていた [12, 25, 26]。しかし、後にこの物質は 1 次元ボンド交替鎖であるということが明らかとなった [27, 28]。また 1990 年代中盤頃からは Cu^{2+} が $S = 1/2$ スピンを担っている $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ が $S = 1/2$ の 2 本足スピンラダー物質と考えられ、多くの研究がなされた [29–38]。この物質も後に 3 次元的な相互作用を持っており、スピンラダー物質ではないということが明らかとなっている [39, 40]。しかし、これらの物質をきっかけとして理論的な研究も大きく進展した [26, 35–38]。

これまでに、 $S = 1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性 2 本足スピンラダー系の候補物質は $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (BPCB) [41–47]、 $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (DIMPY) [48–54]、 $(5\text{IAP})_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [55]、 $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ [56]、 $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)\text{Br}_2$ [57–61]、 $[(\text{DT-TTF})_2][\text{Au}(\text{mnt})_2]$ [62–64]、 $\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ [65]、 BiCu_2PO_6 [66–68] BIP-BNO [69, 70] などが提案されている。しかしながら、スピン間の相互作用が数百ケルビンを超えるような物質においては励起状態を実験的に調べることは困難であり、複数の実験から $S = 1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性 2 本足スピンラダーであると見なされている物質は、BPCB、DIMPY、 $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)\text{Br}_2$ の 3 つほどで、飽和までの磁化過程が明らかとなっている物質は BPCB [42] と DIMPY [49] のみである。

図 2.4 に BPCB の磁化過程を示す。磁化のない基底状態が 6.6 T まで現れその後磁化が立ち上がり 14.6 T で磁化が飽和する。数値計算から $J_{\perp} = -13.3$ K、 $J_{\parallel} = -3.8$ K と見積もられている [42]。

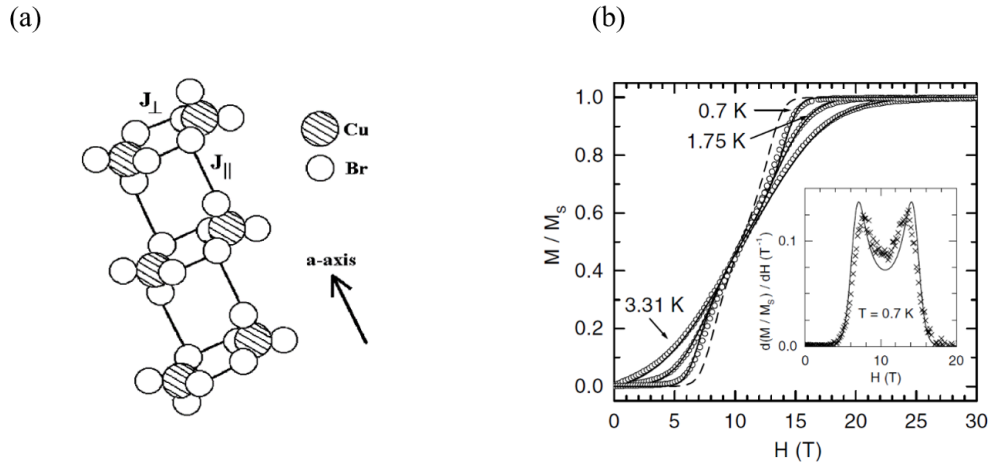


図 2.4 (a)BPCB の構造。(b)BPCB の磁化過程。丸は実験データ。実線はラダーモデルでの数値計算。点線はボンド交替鎖の数値計算。[42]

2次元以上の系においては、磁場中のギャップレス状態の領域ではマグノンのボースアインシュタイン凝縮 (BEC) 相が出現することが知られている [71]。1次元系においては、朝永ラッティンジャー液体 (TLL) 相がハルデン鎖やボンド交替鎖において報告されている [72–75]。 $S = 1/2$ スピンラダー系のギャップレス相では、BPCB および DIMPY での複数の実験から TLL 相が報告されている [43, 45, 46, 50–54]。

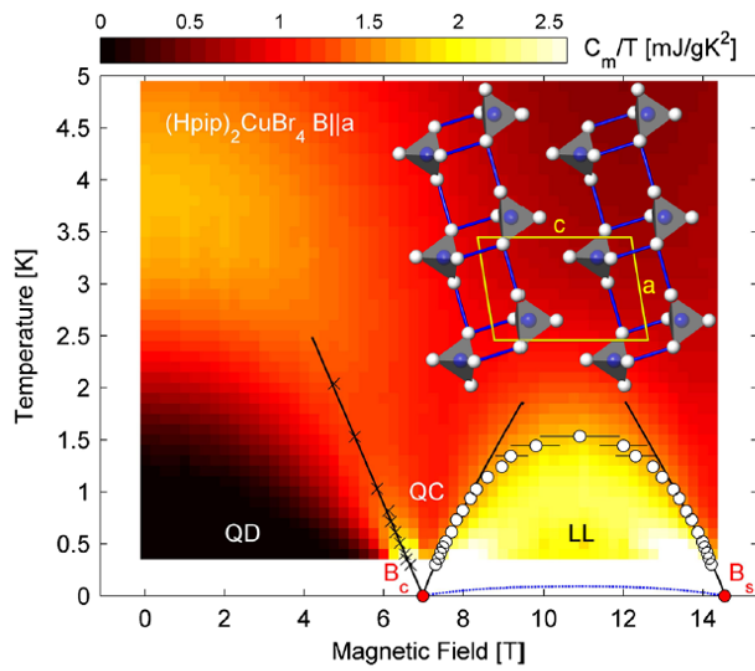


図 2.5 BPCB の磁場温度相図と比熱。[43]

2.3 スピンラダー系の磁場誘起非自明相

これまでに飽和までの磁化過程が明らかになっている $S = 1/2$ ハイゼンベルグ 2 本足スピンラダー物質は BPCB [42] および DIMPY [49] のみであるが、どちらも低磁場で磁化のない基底状態が現れ、ギャップレスの TLL 相へ入り、そして磁化が飽和する。理論では、ラダーの次近接相互作用や次々近接相互作用を導入し、フラストレートさせることで、非自明の磁化プラトーが現れるということが予測されている [76–81]。

Okazaki らは数値対角化を行い、図 2.6(a) のような次近接相互作用 J_2 、次々近接相互作用 J_3 を導入し、 $1/2$ プラトーが現れることを示し、詳細な相図も得ている [79]。 J_{\perp} が十分強い場合、ラダーの Rung 方向の $S = 1/2$ の 2 つのスピンのダイマーを組んでいると考えられる。シングレット状態である $(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)/2$ 、トリプレット状態のひとつである $\uparrow\uparrow$ をそれぞれ疑スピン \downarrow 、 \uparrow とおく。 $1/2$ プラトールの量子状態は、 \downarrow と \uparrow が交互に現れるプラトー A の状態と、4 つのサイトで $(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)/2$ のように重ね合わされているプラトー B の 2 つの状態が提案されている。

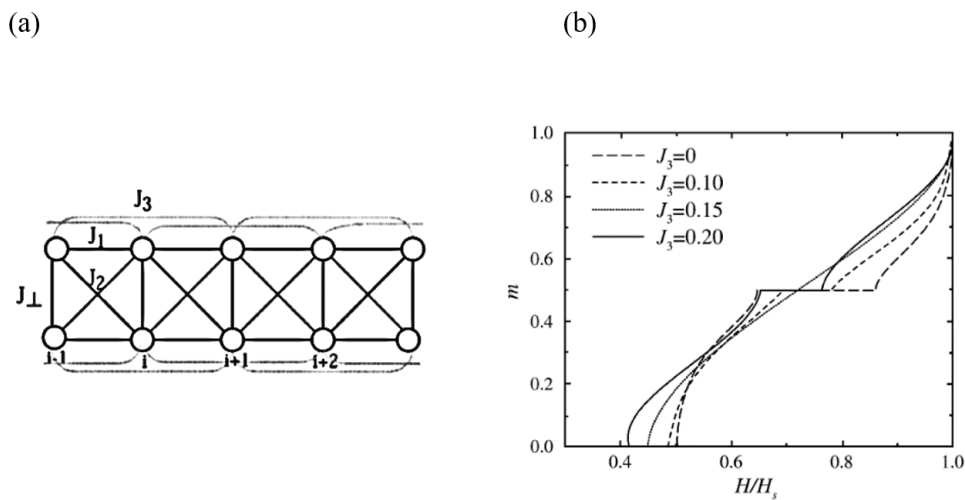


図 2.6 (a) 2 次近接、3 次近接を導入したラダーモデル。(a) $J_{\perp} = 1$ 、 $J_1 = 0.4$ 、 $J_2 = 0.3$ とし J_3 を変化させた場合の磁化曲線 [79]。

また、Sugimoto らは Variational matrix-product state method を用いて、Leg 方向の次近接相互作用 (図 2.6(a) の J_3) を導入することで、 $1/3$ および $2/3$ プラトーが出現することを示した [80, 81]。

以上に紹介したように、 $S = 1/2$ 反強磁性スピンラダー系は相互作用によって、非自明の $1/3$ 、 $1/2$ 、 $2/3$ プラトールの出現が予測されているが、実際の $S = 1/2$ スピンラダー物質ではこれら磁化プラトーは観測されていない。

BiCu_2PO_6 は Leg 方向の次近接相互作用が強いと考えられている $S = 1/2$ 、2 本足スピンラダー物質である [66–68]。数値計算では $1/2$ プラトールの出現も予測されているが [82]、スピン間の相互作用が強く、100 T までの磁化測定においても飽和磁化の $1/10$ 程度までしか明らかになっていない [68]。

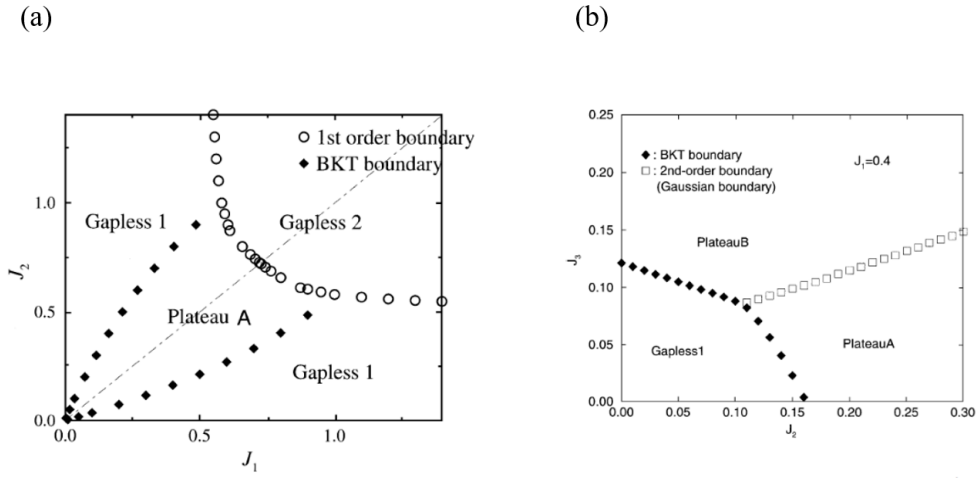


図 2.7 (a) $J_1 - J_2$ 相図。(b) $J_2 - J_3$ 相図。[79]

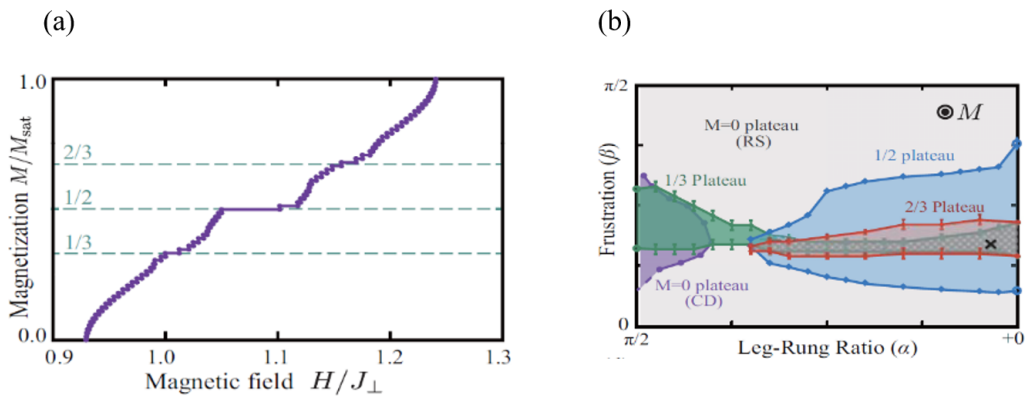


図 2.8 (a) 図 2.6(a) で $J_{\perp} = 1$, $J_1 = 0.1$, $J_3 = 0.06$ としたときの磁化曲線。(b) $S = 1/2$ ラダーの磁化プラトーの相図。 $\alpha = \arctan(\sqrt{J_1^2 + J_2^2}/J_{\perp})$, $\beta = \arctan(J_3/J_1)$ である。[81]

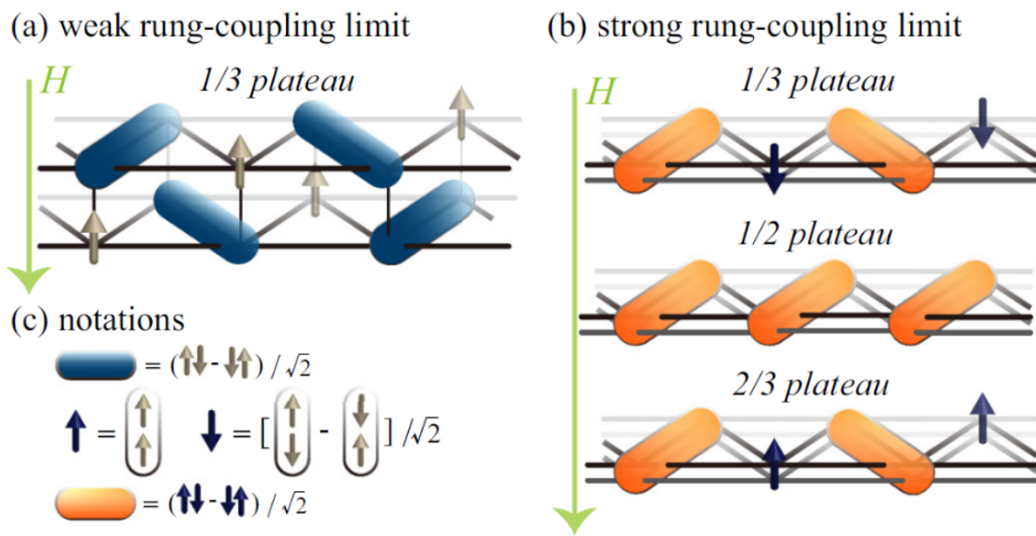


図 2.9 (a)Weak rung-coupling limit $J_1 \gg J_\perp, J_3$ および (b)Strong rung coupling limit $J_\perp \gg J_1, J_3$ のときの磁化プラトートの量子状態。[80]

2.4 $S = 1$ スピンラダー

1章に述べたように、1次元スピン鎖は、スピン量子数が $S = 1/2, 1/3, \dots$ などの半整数か、 $S = 1, 2, \dots$ などの整数かで物性が異なるということが大きなテーマであった。一方、スピンラダー系は、 $S = 1/2$ 系でスピン鎖の本数の偶奇による物性の違いが予測され多くの興味が持たれた。しかしながら、 $S = 1$ のスピンラダー系に関してはいくつかの理論的研究がなされているものの [83-87]、一次元鎖や $S = 1/2$ のスピンラダー系に比べて圧倒的に少なく、また、実際に $S = 1$ のスピンラダーが実現している物質はほとんどなく、未だに未開拓の領域であるといえる。

$S = 1$ スピンラダー系の磁化過程を考える。まず、 $S = 1$ の反強磁性相互作用 $J > 0$ を持つダイマーを考える。2つのスピン演算子をそれぞれ S_1, S_2 とする。ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = J(S_1 \cdot S_2) - g\mu_B(S_1 + S_2)H \quad (2.2)$$

である。ここで、 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子、 H は磁場である。 $S = 1$ のスピンは $S^Z = 1, 0, -1$ の3つの固有状態を持つが、それぞれを $|\uparrow\rangle, |0\rangle, |\downarrow\rangle$ と表す。磁場がゼロのとき式 2.2 の固有状態は $\phi_{S_{\text{total}}, S_{\text{total}}^Z}$ とかくと

$$\begin{aligned} \phi_{2,2} &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ \phi_{2,1} &= 1/\sqrt{2}(|\uparrow 0\rangle + |0 \uparrow\rangle) \\ \phi_{2,0} &= 1/\sqrt{6}(|\uparrow\downarrow\rangle - 2|00\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \phi_{2,-1} &= 1/\sqrt{2}(|\downarrow 0\rangle + |0 \downarrow\rangle) \\ \phi_{2,-2} &= |\downarrow\downarrow\rangle \\ \phi_{1,1} &= 1/\sqrt{2}(|\uparrow 0\rangle + |0 \uparrow\rangle) \\ \phi_{1,0} &= 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \phi_{1,-1} &= 1/\sqrt{2}(|0 \downarrow\rangle + |\downarrow 0\rangle) \\ \phi_{0,0} &= 1/\sqrt{3}(|\uparrow\downarrow\rangle - |00\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned} \quad (2.3)$$

と求められる。 $S = 1$ ダイマーの固有状態は、 $S = 0$ のシングレット、 $S = 1$ のトリプレット、 $S = 1$ のクインテット状態の9つである。

次に磁場を考慮する。磁場を考慮したときのエネルギーダイアグラムを図 2.10(a) に示す。磁場を印加するとゼーマン分裂し、 H_1 の磁場で基底状態はシングレット状態からトリプレット状態のうちの一つと入れ替わる。さらに H_2 の磁場で基底状態はクインテット状態の一つと入れ替わる。したがって、 $S = 1$ ダイマーの磁化曲線は図 2.10(b) のようになる。スピギャップ、 $1/2$ プラトーと現れ、飽和に至る。

スピンラダーの場合は J_{\parallel} があるため、上のダイマーとは異なるが、 $J_{\perp} > J_{\parallel}$ の場合はダイマーの場合に近い磁化過程となる。図 2.11 は $S = 1$ スピンラダー系の磁化曲線の数値計算である。梯子の Rung 方向の相互作用を $J_{\perp} = 1$ に固定し、Leg 方向の相互作用 J_{\parallel} を変化させている。 J_{\parallel} が小さい領域では、スピギャップ、 $1/2$ プラトーが現れている。 $J_{\parallel} > 0.491$ で $1/2$ プラトーは消失する [87]。

これまでに BIP-TENO [69] と $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ [88] が $S = 1$ のスピンラダー物質として合成された。 $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ はこれまでに帯磁率の温度依存性と 55 T までの磁化測定が報告され、磁化過程においては

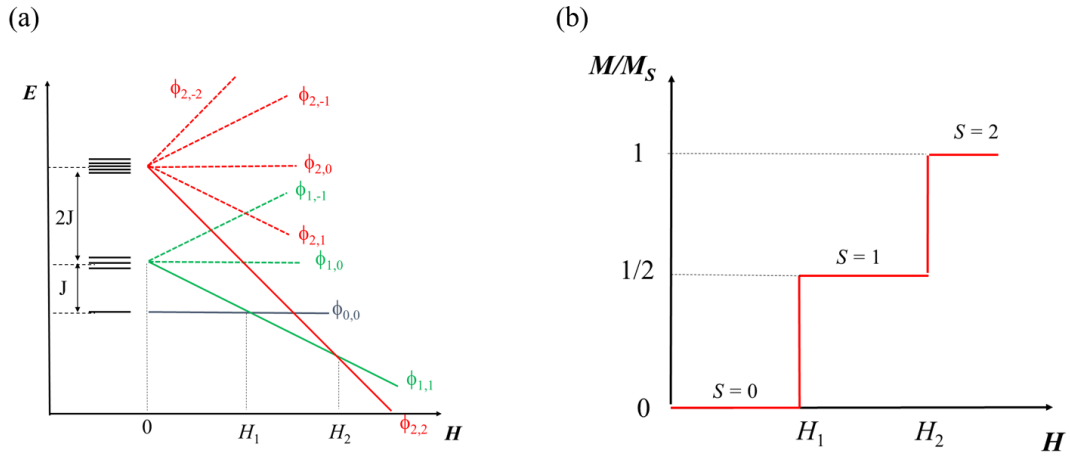


図 2.10 (a) $S = 1$ 反強磁性ダイマーのエネルギーダイアグラム。(b) $S = 1$ 反強磁性ダイマーの磁化曲線

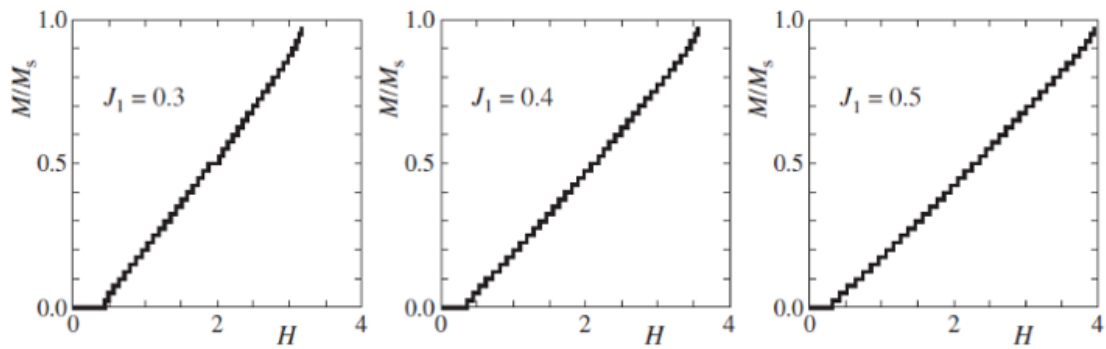


図 2.11 密度行列繰り込み群法 (DMRG) による $S = 1$ スピラダー系の磁化曲線。[87]。

1/2 プラトーが観測された。量子モンテカルロ計算でフィットすることにより、スピン間の相互作用は $J_{\perp} = -43$ K、 $J_{\parallel} \sim -2$ K と見積もられており、 $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$ であり、ラダーというより、ほとんど $S = 1$ のダイマーとして理解される [88]。BIP-TENO は詳しい物性は 3 章にて紹介するが、現在合成されている物質で、唯一の $S = 1$ のスピンラダー系物質と考えられている。

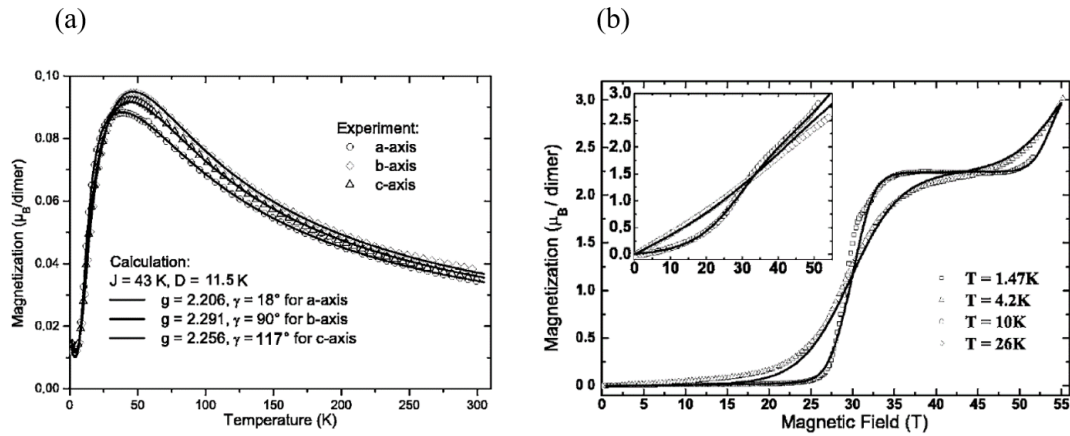


図 2.12 (a)。 $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ の帯磁率の温度依存性。(b)。 $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ の磁化過程 [88]

第3章

BIP-BNO および BIP-TENO の物性

3.1 有機磁性体

これまで低次元スピン系物質の多くは、 Cu^{2+} などの金属イオンがスピンを担っている物質が多く研究対象とされてきた。近年、有機分子の π 電子がスピンを持つ有機磁性体が注目されている。1991 年に有機物の強磁性体として *p*-nitrophenyl nitronyl nitroxide (*p*-NPNN) が報告されたことを契機に [89, 90]、多くの有機磁性体の合成が行われるようになった。

有機磁性体の特徴として、化学反応の多様性から多彩なスピン系が実現し得ること、異方性が極めて小さく理想的なハイゼンベルグスピン系が実現するといったことが挙げられる。

有機磁性体内の π 電子間の相互作用は、経験則的に隣接する炭素原子には交互にスピン密度の正と負が分布するということが知られている [91]。図 3.1(a) では 2 つのスピン密度が同符号となるので強磁性的、一方図 3.1(b) の 2 つのスピン密度は異符号となるので反強磁性的な相互作用が働く。また、分子間相互作用は反強磁性的となることが知られている [92]。

分子内に働く強磁性相互作用を利用することで、 $S = 1$ のスピン系を設計することも可能である。BNO (図 3.2) は 2 つの NO ラジカル間の相互作用は強磁性的であり、その相互作用の強さは $J_F/k_B > 600 \text{ K}$ と見積もられており、 $S = 1$ のハイゼンベルグスピンとして振舞う [93, 94]。

本研究では、 $S = 1/2$ と $S = 1$ のスピンラダー物質として合成された、有機磁性体の BIP-BNO および BIP-TENO に着目した。2 章に述べたように、モデル物質が限られているスピンラダー系の分野で、これらふたつの物質はスピン系の最も基本的なモデルであるハイゼンベルグ型のスピンラダー系を実現している可能性が高い。さらに、スピン間の相互作用は数十ケルビン程度であるため、100 T 級の磁場を用いることで十分磁場誘起相の探索を行うことができる。以下に本研究の対象物質である BIP-BNO と BIP-TENO の先行研究を紹介する。

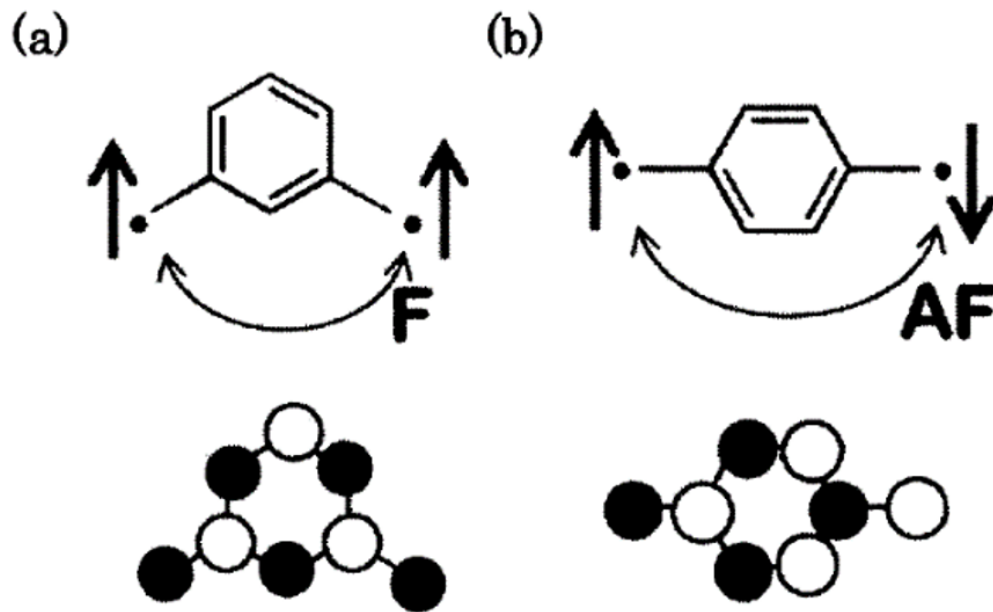


図 3.1 有機磁性体の π 電子に働く相互作用の模式図。下の黒丸と白丸は分子内のスピンドensityの正負を表している。[91]

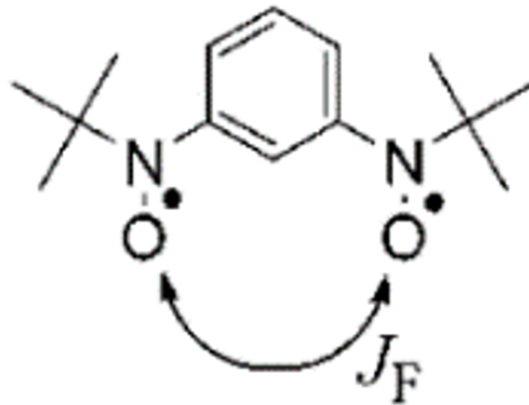


図 3.2 BNO の分子構造 [94]。

3.2 BIP-BNO

3,5'-bis(*N*-*tert*-butylaminoxyl)-3',5-dibromobiphenyl: $C_{20}H_{12}N_2O_2Br_{12}$ (BIP-BNO) は 2000 年に合成された有機磁性体である [69]。図 3.3 に BIP-BNO の分子構造を示す。BIP-BNO は 1 分子中に NO 基が 2 つあり、それぞれ $S = 1/2$ のスピンを担っている。これら 2 つのスピン間には反強磁性的な相互作用が働いている。室温での X 線回折から結晶系は monoclinic、空間群は $C2/c$ と報告されている。

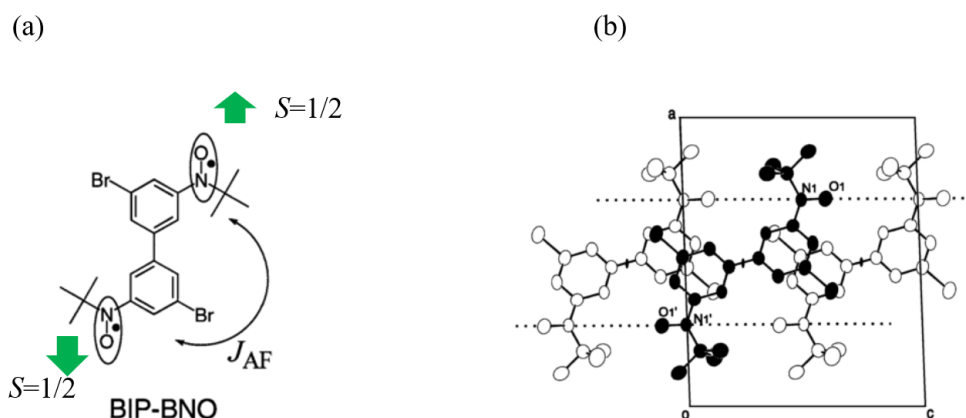


図 3.3 (a)BIP-BNO の分子構造。(b)BIP-BNO の結晶構造。[69]

磁気的な性質については、これまでに帯磁率の温度依存性 [69] と非破壊型マグネットを用いた 50 T までの磁化測定 [70] が報告されている。図 3.4(a) は BIP-BNO の帯磁率の温度依存性である。45 K 付近でブロードなピークが見られ、45 K 以下では温度の減少に伴い帯磁率は指数関数的に減少し、温度が低温に向かっていくにつれ帯磁率もゼロとなっている。これはスピンギャップの存在を示唆している。 $S = 1/2$ ダイマーにダイマー間相互作用を平均場近似として考慮した計算では、

$$H = -J_{AF}S_1 \cdot S_2 \quad (3.1)$$

のハミルトニアン (BIP-BNO に存在する 2 つの $S = 1/2$ スピンが S_1 と S_2) でダイマー内相互作用 $J_{AF}/k_B = -72$ K、ダイマー間相互作用 $J'_{AF}/k_B = -17$ K と見積もられた [69]。

磁化過程についてはこれまでに非破壊型マグネットを用いた 50 T までの磁化測定が報告されている (図 3.4(b))。そこでは約 35 T までのスピンギャップが観測され、その後磁化が立ち上がる振る舞いが観測された。50 T までの磁化過程からは、厳密対角化による数値計算で、 $S = 1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグ型スピンラダーモデルのハミルトニ

アン

$$H = -J_{\perp} \sum_i S_{1,i} \cdot S_{2,i} - J_{\parallel} \sum_i (S_{1,i} \cdot S_{1,i+1} + S_{2,i} \cdot S_{2,i+1}) - H \sum_i (S_{1,i} + S_{2,i}), \quad (3.2)$$

(1、2はラダーの鎖の番号、 i はサイトの番号、 H は磁場)でフィットすることにより、 $J_{\perp}/k_B = -73.5$ K、 $J_{\parallel}/k_B = -28$ Kと見積もられている [70]。

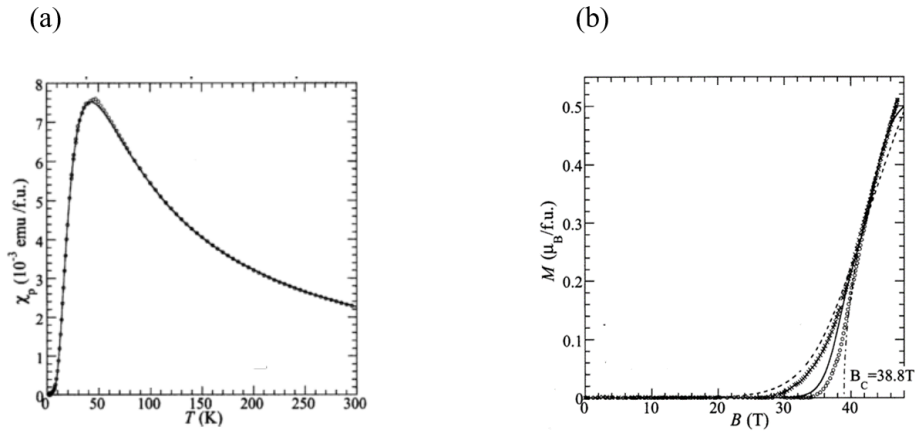


図3.4 (a)BIP-BNOの帯磁率の温度依存性。黒丸は不純物の寄与を差し引いた実験値。実線はスピンラダーモデルでの数値計算。(b)BIP-BNOの磁化曲線。丸印は1.2 K、バツ印は4.2 Kでの実験結果。実線と破線はそれぞれ1.2 K、4.2 Kの数値計算の結果。[70]

NO基の g 値は2.0023~2.01であるため [69]、BIP-BNOの飽和磁化は $2 \mu_B/\text{f.u.}$ と期待される。報告された50 Tまでの磁化過程では磁化は $0.5 \mu_B/\text{f.u.}$ と飽和磁化の1/4程度であり、BIP-BNOの飽和までの磁化過程を明らかにするにはより高磁場での磁化測定が必要である。

3.3 BIP-TENO

3.3.1 BIP-TENOの結晶構造

3,3',5,5'-tetrakis(*N*-*tert*-butylaminoxyl)biphenyl: $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$ (BIP-TENO) は2000年に初の $S = 1$ のスピンラダー系物質として合成された [69]。図3.5(a)にBIP-TENOの分子構造を示す。BIP-TENOは1分子中に4つのNO基があり、それぞれが $S = 1/2$ スピンを持っている。帯磁率の温度依存性は低温でゼロとなっており、スピンギャップの存在が示唆される (図3.6) [69]。分子間相互作用を平均場近似として取り入れた $S = 1/2$ の4スピンモデル (図3.5(b))、

$$H = -J_F(S_1 \cdot S_2 + S_{1'} \cdot S_{2'}) - J_{AF}(S_1 \cdot S_{1'} + S_2 \cdot S_{2'} + S_1 \cdot S_{2'} + S_2 \cdot S_{1'}) \quad (3.3)$$

で帯磁率の温度依存性の高温領域をフィットすることにより、 $J_F/k_B = 590$ K、 $J_{AF}/k_B = -65$ K、分子間相互作用は $J'_{AF} = -78$ K と見積もられた [69]。BIP-TENO の分子内の相互作用は強磁性相互作用を持つ J_{AF} が反強磁性相互作用をもつ J_{AF} より約 9 倍ほど強い。したがって BIP-TENO は近似的に 1 分子内に $S = 1$ のスピンの 2 つ存在していると考えられる (図 3.7(a))。室温での X 線回折から BIP-TENO の結晶系は orthorhombic、空間群は $Pbcn$ と報告されている [69]。図 3.7(b) は BIP-TENO の ac 面の結晶構造である。スピン相互作用とその結晶構造から BIP-TENO は $S = 1$ の 2 本足スピンラダー物質と考えられている。

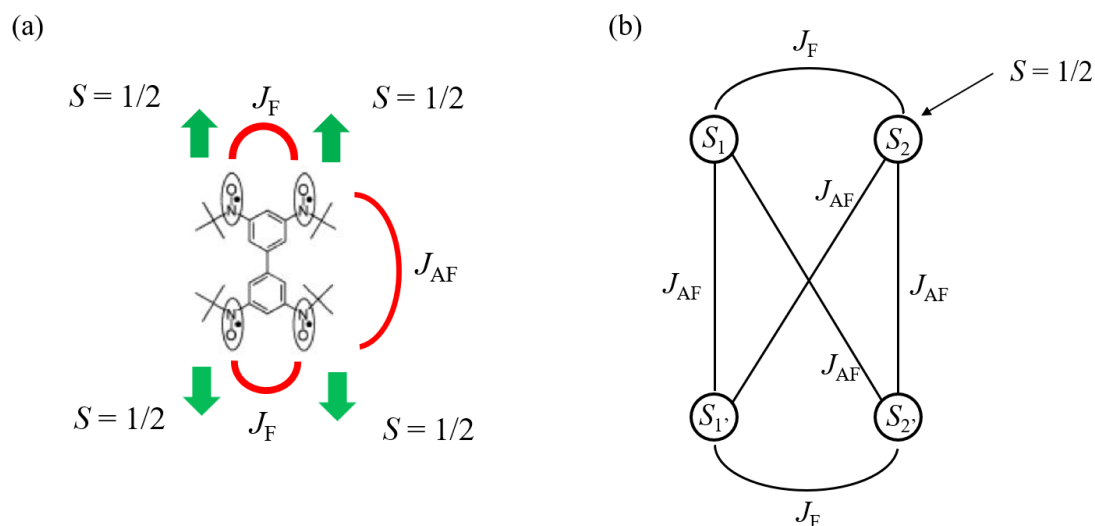


図 3.5 (a)BIP-TENO の分子構造 [69]。(b)4 スピンモデルの概念図。

低温下での X 線回折からは空間群が $Pbcn$ から $P2_1cn$ と変化しており、対称性が低下しているといった指摘もされている [95]。

3.3.2 BIP-TENO の磁化過程 (先行研究)

BIP-TENO の磁化過程はこれまでにパルス幅 7 ms の非破壊型マグネットを用いて 70 T までの結果が報告されている [96]。そこでは磁化を持たない基底状態が 11 T まで現れ、その後磁化は上昇し、44~66 T の領域で 1/4 プラトーが観測された (図 3.8)。

1/4 プラトーが観測された当時は、その出現機構と量子状態は未解明であったが、後に次近接相互作用や第 3 次近接相互作用を取り入れることで $S = 1$ スピンラダーの系で 1/4 プラトーが現れるということが明らかになった [97,98]。

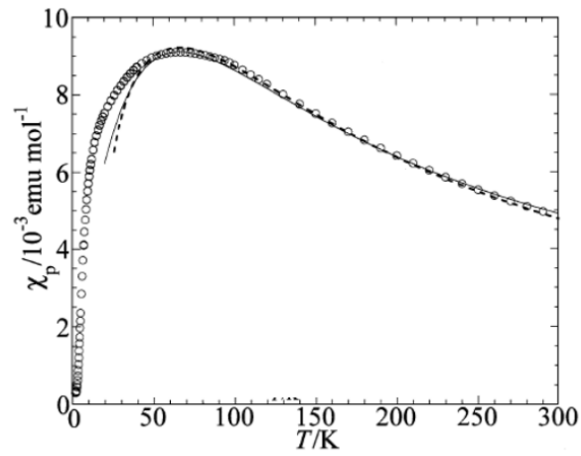


図 3.6 BIP-TENO の帯磁率の温度依存性。丸は実験結果。実線は 4 スピンモデルでの数値計算。破線は $S = 1$ のハイゼンベルグ 1 次元鎖に平均場近似として鎖間相互作用を考慮した数値計算の結果である。[69]

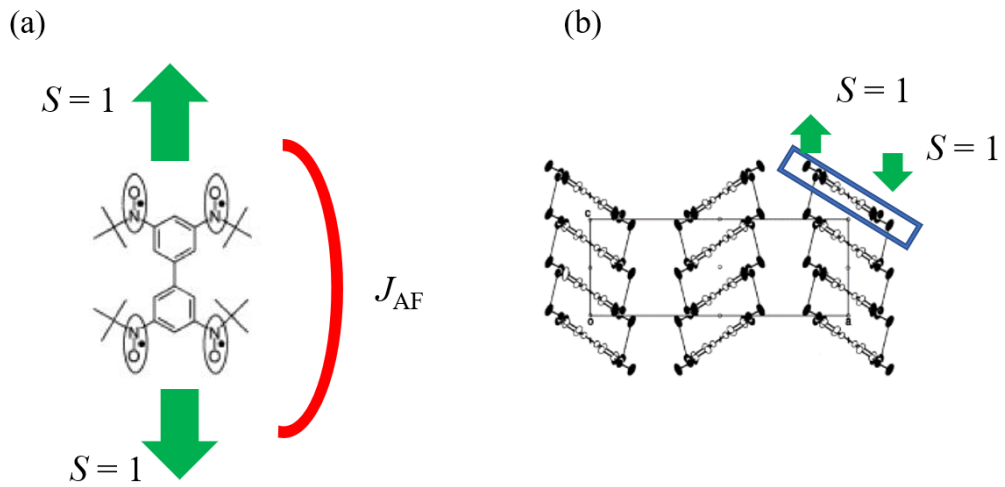


図 3.7 (a) $S = 1$ スピンを持つ BIP-TENO。(b) BIP-TENO の結晶構造。青枠が BIP-TENO1 分子である。[69]

この系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 H = & J_0 \sum_i S_{1,i} \cdot S_{2,i} \\
 & + J_1 \sum_i (S_{1,i} \cdot S_{1,i+1} + S_{2,i} \cdot S_{2,i+1}) \\
 & + J_2 \sum_i (S_{1,i} \cdot S_{2,i+1} + S_{2,i} \cdot S_{1,i+1}) \\
 & + J_3 \sum_i (S_{1,i} \cdot S_{1,i+2} + S_{2,i} \cdot S_{2,i+2}) \\
 & - H \sum_i (S_{1,i} + S_{2,i})
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

である。Sakai らは式 3.4 のハミルトニアンで厳密対角化による計算を行い、1/4 プラトーが出現するということを明らかにし、さらに高磁場領域に 1/2、3/4 プラトーが現れるということを予測している (図 3.10) [99]。この計算では Rung 方向の相互作用を $J_0 = 1$ とし、Leg 方向の最近接相互作用 $J_1 = 1.7$ 、次近接相互作用 $J_2 = 0$ 、第 3 次近接相互作用 $J_3 = 0.4$ として計算された。4 スピンモデルでは帯磁率の温度依存性でのフィットは高温領域のみで、低温領域では実験結果と一致しないが [69]、Leg 方向の次近接相互作用まで考慮した $S = 1$ のラダーモデルでは低温領域においても実験結果と比較的良好一致を示している (図 3.11) [99]。

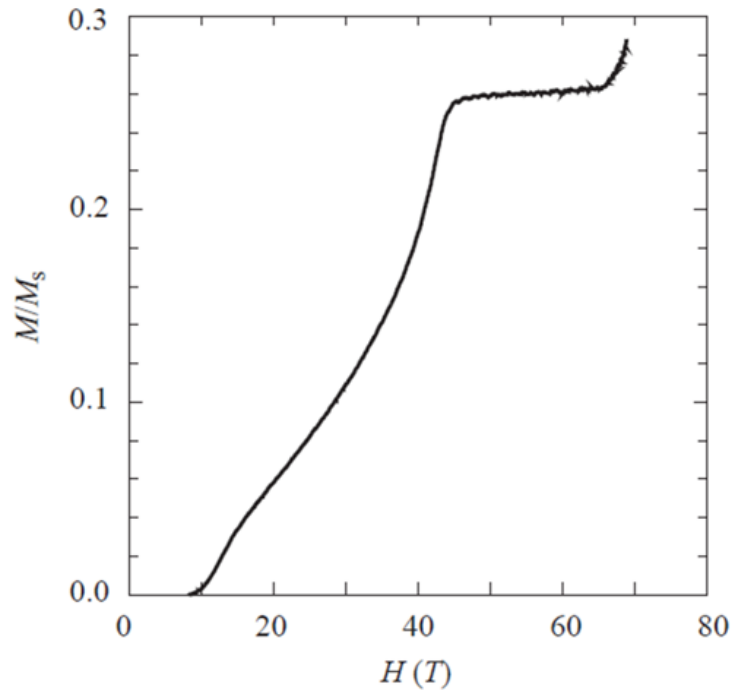


図 3.8 非破壊型マグネットによる BIP-TENO の磁化過程。[96]

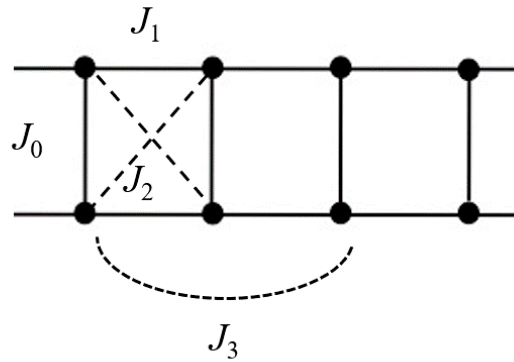


図 3.9 次近接、第 3 次近接相互作用を取り入れたラダーモデル。

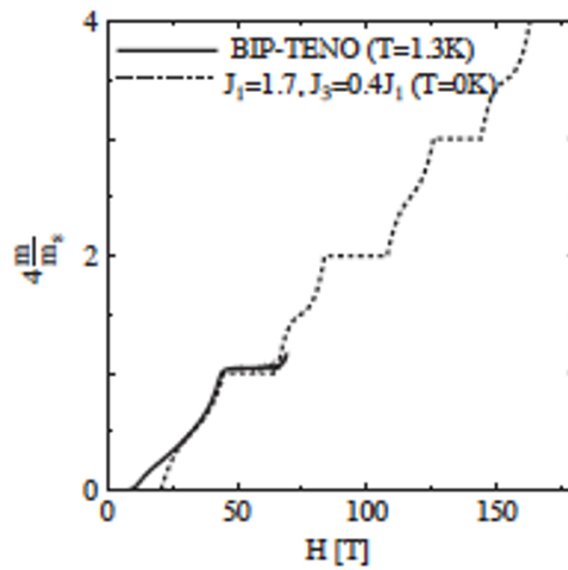


図 3.10 厳密対角化による BIP-TENO の磁化曲線の予測。実線が実験結果。点線が計算結果。[99]

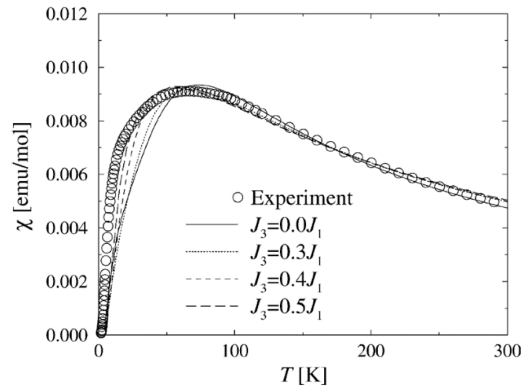


図 3.11 BIP-TENO の帯磁率。この計算は $J_0 = 1.0$ 、 $J_1/J_0 = 1.7$ 、 $J_2 = 0$ とし、 J_3 を変化させた結果である。[99]

3.3.3 BIP-TENO の 1/4 プラトー

Rung 方向と Leg 方向の最近接相互作用の 2 種類のみを考えた $S = 1$ スピラダー系では、BIP-TENO で観測された 1/4 プラトーは説明できない。現在では、図 3.9 の J_2 もしくは J_3 を導入したモデルで 1/4 プラトーが現れるということが理解されている [97–99]。Okazaki らは数値対角化を行い、レベルスペクトロスコピーを用いた解析から、1/4 プラトーの相図を示した (図 3.12) [97]。

1/4 プラトーの量子状態にはプラトー A とプラトー B の 2 つの状態が提案されている。図 3.13 に 1/4 プラトーの量子状態の概念図を示す。プラトー A は式 2.3 のシングレット状態 $\phi_{0,0}$ とトリプレット状態のうちのひとつの $\phi_{1,-1}$ が交互に現れる状態で、これは J_2 の相互作用によって現れる。プラトー B は $\phi_{0,0}$ と $\phi_{1,-1}$ が重ね合わせられている状態で、 J_3 の相互作用を導入することで現れる。

実験的に BIP-TENO の 1/4 プラトーがどのようなスピン構造であるかは確認されていないが、プラトー B の方がプラトー A よりも相図で広い範囲で現れることや、 J_3 を導入した数値計算で実験結果と比較的良好な一致を示すことから [99]、BIP-TENO ではプラトー B の状態が実現していると考えられている。

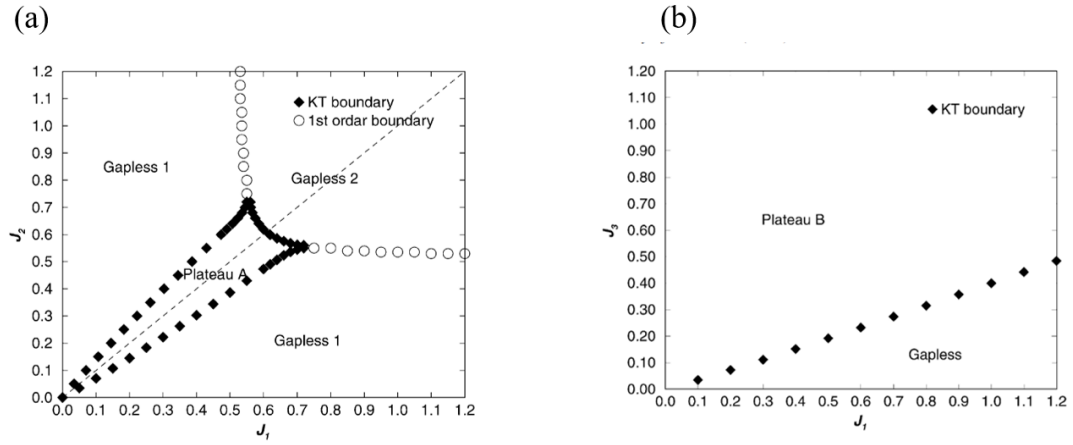


図 3.12 1/4 プラトートの相図 [97]。(a) $J_1 - J_2$ 相図 ($J_3 = 0$)。 (b) $J_1 - J_3$ 相図 ($J_2 = 0$)。 (a)(b) ともに $J_0 = 1$ 。

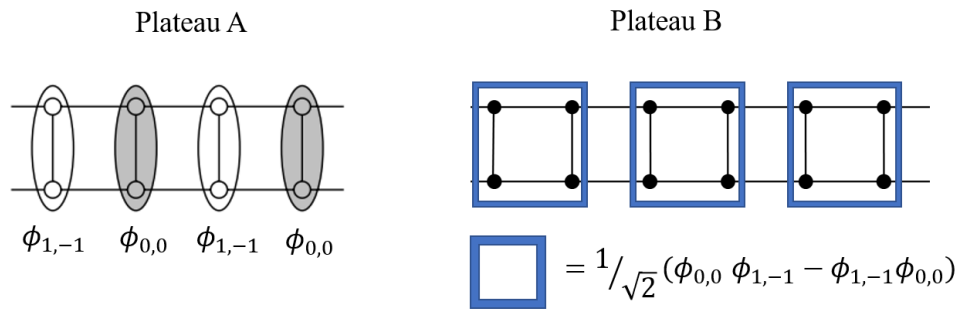


図 3.13 $S = 1$ ラダーの 1/4 プラトートの量子状態。 [97, 98]

第 4 章

磁場発生手法と磁化測定手法

4.1 さまざまな磁場発生手法と磁場発生の問題点

磁場 H の単位は [A/m] であるが、一般的に磁束密度 $B = \mu_0 H + M$ を考えることが多い。ここで μ_0 は真空の透磁率 4×10^{-7} [H/m]、 M は磁化である。 B の単位にはテスラ [T] が使われる。

最も強い永久磁石は約 1 T ほどである。これ以上強い磁場を出すには、コイルに電流を流して電磁石の原理で磁場を発生させる。無限に長いソレノイドコイル内の磁場は n を単位長さ当たりの巻き数、 I を電流として、

$$B = \mu_0 n I \quad (4.1)$$

である。原理的には電流を強くすればするほど大きな磁場が得られるが、現実的にはソレノイドコイルに定常電流を流す方法では数 T ほどが限界となる。導線に電流を流すとジュール熱が発生するために導線が融解してしまうためである。抵抗 R に発生するジュール熱は

$$Q = RI^2 t \quad (4.2)$$

と表される。数十テスラを超える磁場を発生するにはこの問題を回避する必要がある。

近年では超伝導マグネットが使われている。超伝導は抵抗がゼロであるため、電流が流れてもジュール熱が発生しない。超伝導体はある磁場（臨界磁場）以上では超伝導が壊れてしまい、常伝導状態となる。これが超伝導マグネットの上限磁場を決めることとなる。現在では超伝導マグネットの限界は 20 T 程度である。超伝導マグネットは物理実験用に市販されており、最もよく使われている磁場発生手法である。

現在、定常磁場の限界は 45 T ほどである。これはコイルに発生した熱を大量の水で冷却する水冷式マグネットと超伝導マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネットが用いられる。

さらに強い磁場を発生させるには、ジュール熱の問題に加えて、コイルに働くマクスウェル応力と呼ばれる電磁力が大きな問題となる。マクスウェル応力 T は

$$T = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \quad (4.3)$$

と、磁場の 2 乗に比例する力がコイルを外側に押し広げるように働く。この力は 100 T では約 4 GPa となり、鋼鉄のひっぱり強度 1 GPa をはるかに超えコイルを破壊してしまう。

これら二つの問題を乗り越え磁場を発生する手法は、マグネットの強度を高める手法（非破壊型）と、マグネットは破壊されるが破壊される直前までに瞬間的に磁場を得る手法（破壊型）に大別される。前者は約 80 T が上限とな

る。後者では近年、電磁濃縮法と呼ばれる手法で 1200 T の磁場が達成された [100]。

本研究では、磁場発生に東京大学物性研究所国際超強磁場科学研究施設にある非破壊型パルスマグネットと、破壊型磁場発生手法のひとつである一巻きコイル法を用いた。以下では、本研究で用いた磁場発生手法、および一巻きコイル法での磁化測定手法について述べる。

4.2 非破壊型パルスマグネット

本研究では、東京大学物性研究所、金道研究室の非破壊型パルスマグネットを用いた。このマグネットは Ag-Cu 合金を用いた多層のソレノイドコイルである。前節に述べた、ジュール熱の問題は、磁場の発生時間を数ミリ秒～数十ミリ秒と短くし、パルス磁場とすることで回避している。また、マクスウェル応力の問題に関しては、強度の高い Ag-Cu 合金線を用いて、さらにマレージング鋼でコイルを補強することでコイルに働く力を抑えている。

東京大学物性研究所には最大蓄エネルギー 500 kJ、静電容量 2.5 mF のコンデンサーバンクを用いたパルス幅 7 ms (ショートパルスマグネット) と、最大蓄エネルギー 900 kJ、静電容量 18 mF のコンデンサーバンクをもちいたパルス幅 36 ms (ミッドパルスマグネット) の非破壊型パルスマグネットがある。本研究では 7.3.2 節および 7.7 節において、パルス幅 36 ms のミッドパルスマグネットを用いた。



図 4.1 非破壊型パルスマグネット

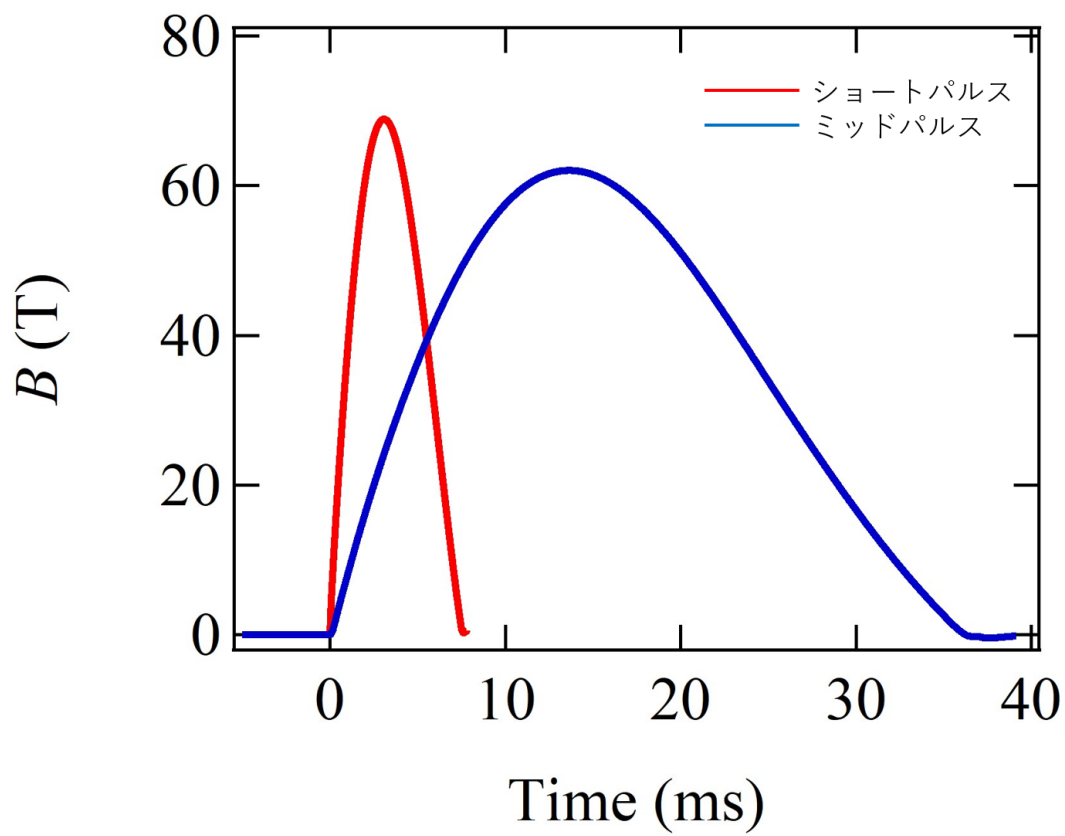


図 4.2 非破壊型マグネットの磁場波形

4.3 一巻きコイル法

本研究では、100 T 級の磁場を発生させるため東京大学物性研究所にある一巻きコイル法を用いた。一巻きコイル法は破壊型磁場発生手法のひとつである。図 4.3 に一巻きコイル法の概略図を示す。この手法は銅製の厚さ 3 mm の一巻きのコイルに約 2~4 MA ほどの大電流を流し、磁場を得る手法である。図 4.4 は一巻コイルの実験前と後の写真である。コイルは磁場発生の際、電流と磁場から強い力を受け破壊される。図 4.5 は一巻きコイル法における磁場発生時のコイルの様子である。コイルは磁場発生から約 10 μ s 後に破壊される。そのため、磁場発生はコイルの破壊が起こる 10 μ s 以内に完了する必要がある。

交流電源の LC 回路に発生する磁場の半周期は電気抵抗成分 R が小さい場合、近似的に $\pi\sqrt{LC}$ と計算される。したがって数 μ s の短い時間に磁場発生を行うには、コイルのインダクタンス L およびコンデンサーの電気容量 C を小さくする必要がある。コイルのインダクタンスは、透磁率を μ 、コイルの巻き数を N 、コイルの断面積を S 、コイルの長さを l として、 l が十分長い場合に近似的に、

$$L = \frac{\mu N^2 S}{l} \quad (4.4)$$

となることが知られている。一巻コイル法では L を小さくするために一巻きのコイルを用いるというわけである。

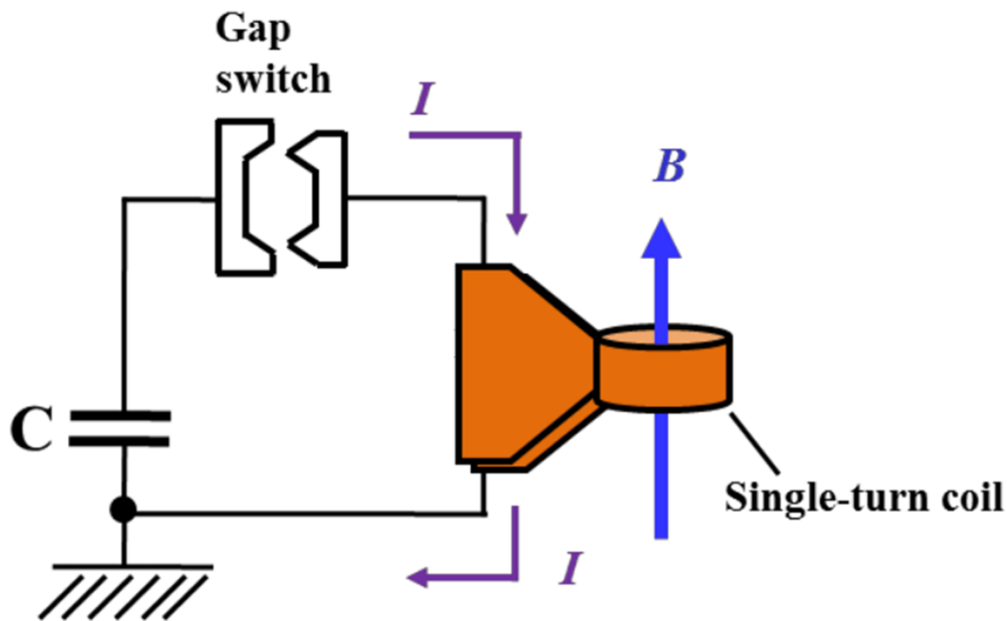


図 4.3 一巻きコイル法の概略図

東京大学物性研究所はコイルを地面に対して平行にセットする横型一巻きコイルと地面に対して垂直にセットする縦型一巻きコイルの 2 台を所有している。これらは実験の用途により使い分けられている。本研究においては、縦型一巻きコイルを使用した。縦型一巻きコイルは液体ヘリウムを溜めるクライオスタットをコイルの内部に挿入でき、

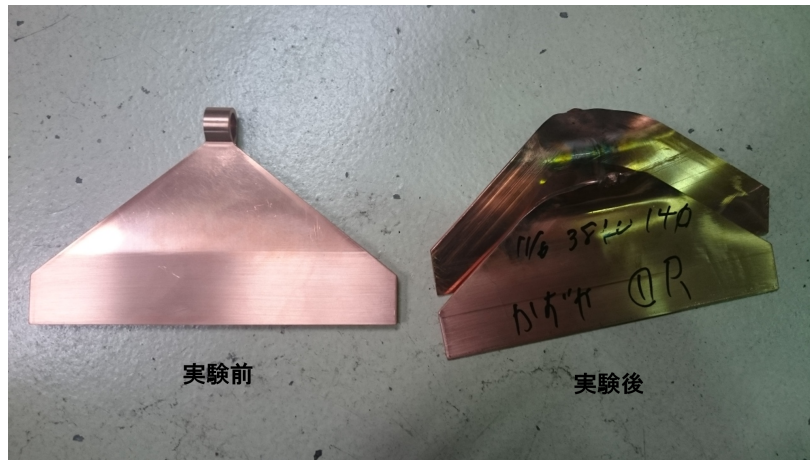


図 4.4 一巻きコイル

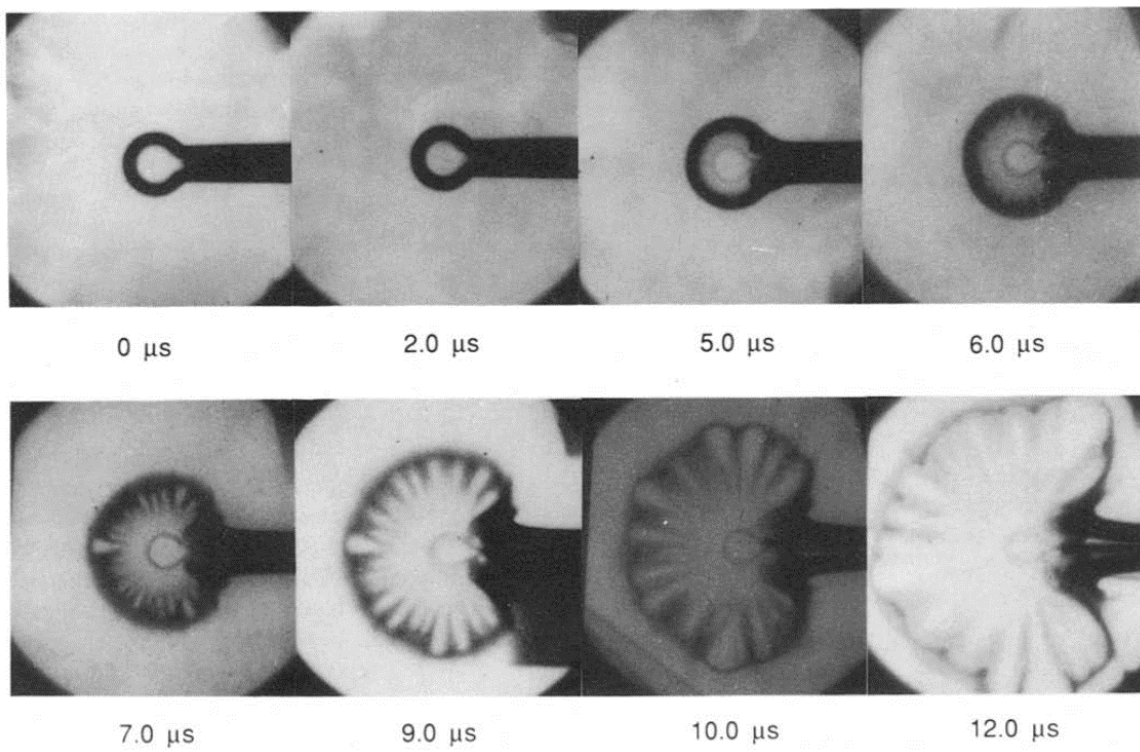


図 4.5 一巻コイル法におけるコイル破壊の様子 [101]

低温で安定した測定を行うことができるためである。図 4.6 に縦型一巻きコイルでの磁場波形を示す。本研究で用いたコンデンサーバンクは電気容量が 132 μF 、充電電圧は 40 kV まで充電可能で、最大蓄エネルギーは約 100 kJ のものを用いた。

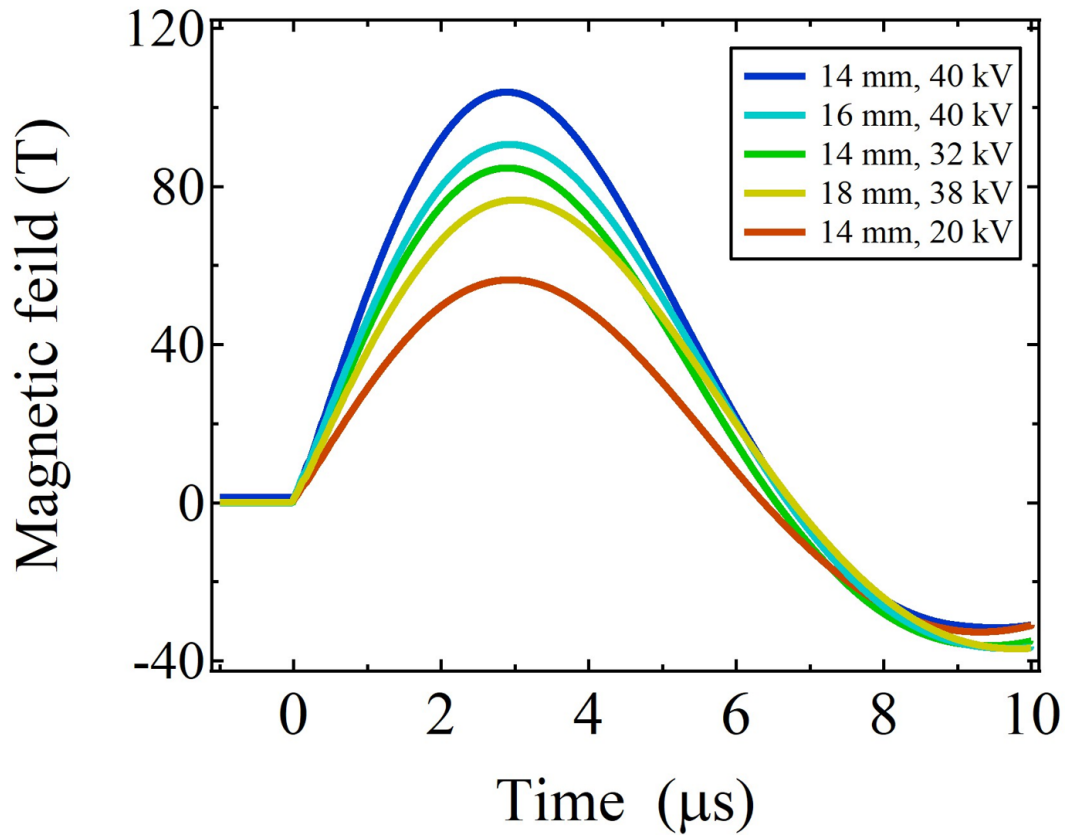


図 4.6 縦型一巻きコイル法での様々なコイル径と充電電圧での磁場波形。

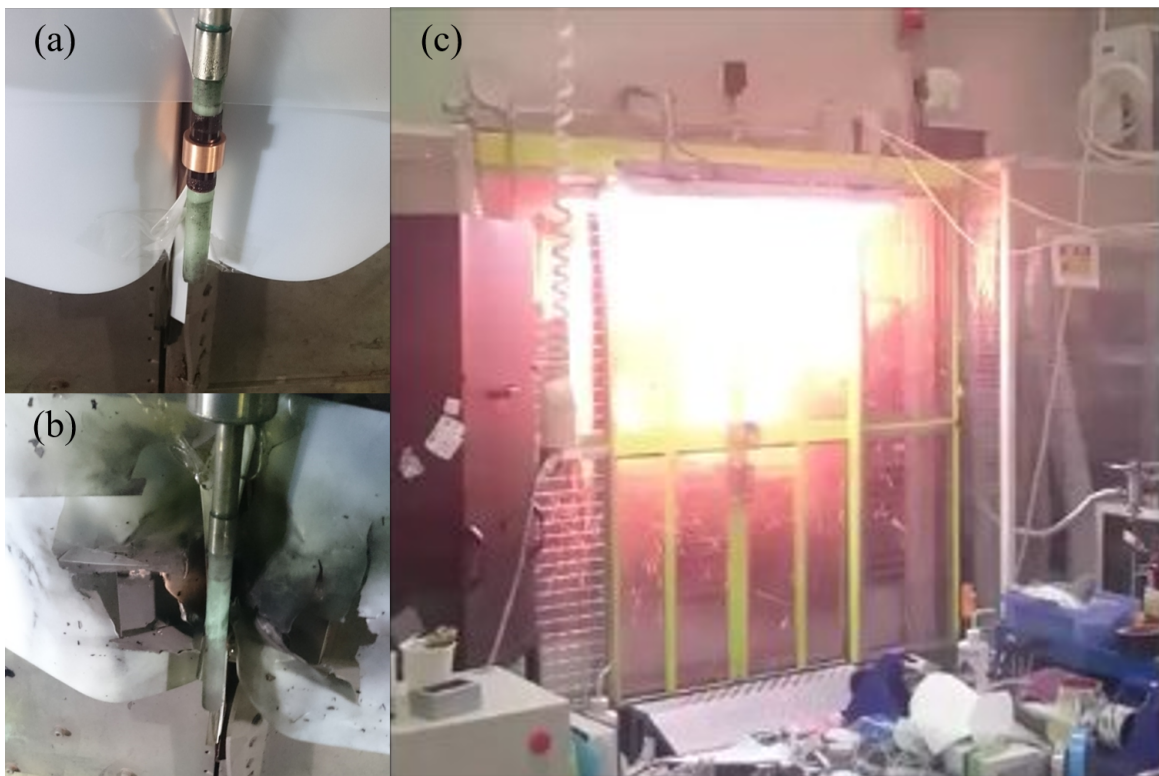


図 4.7 (a) 装置にセットした一巻きコイル (実験前)。(b) 装置にセットした一巻きコイル (実験後)。
(c) 磁場発生の瞬間。

4.4 一巻きコイル法での磁化測定

本研究では5章および6章で縦型一巻きコイル法を用いた磁化測定を行った。以下に磁化測定手法について詳しく述べる。

4.4.1 誘導法

一巻きコイル法での磁化測定には、平行型のピックアップコイルによる誘導法を用いた手法が確立されており [102]、本研究でもこれを用いた。

図 4.8 に縦型一巻きコイルにおける磁化測定システムの概略図、図 4.9 に実際の磁化測定での縦型一巻きコイル装置内のセットアップの写真を示す。

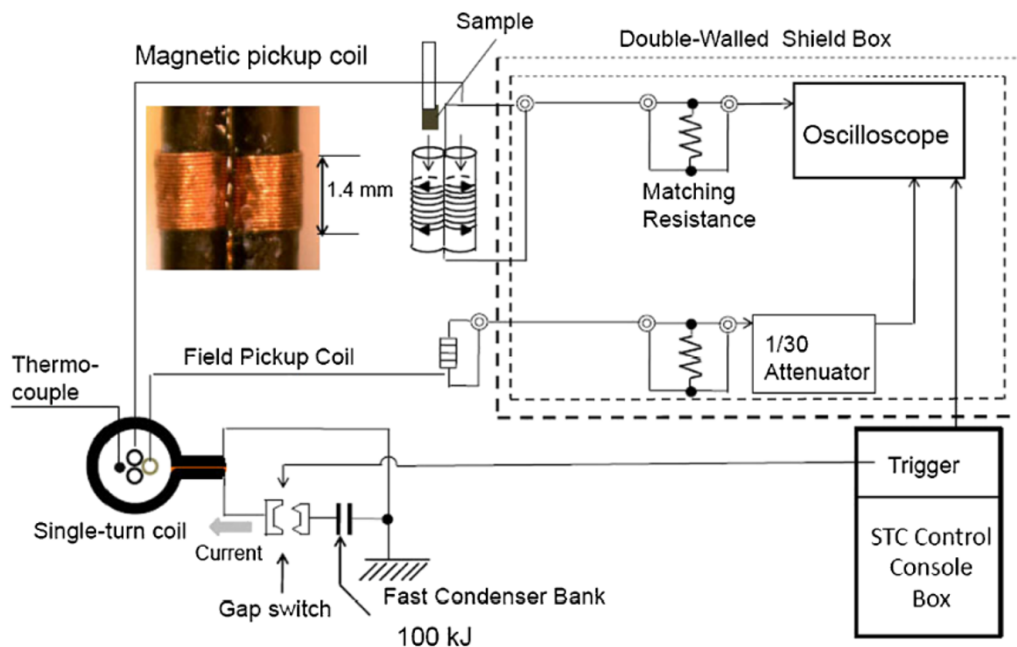


図 4.8 縦型一巻きコイルでの磁化測定システム [102]。

実験で用いた磁化ピックアップコイルの写真を図 4.10 に示す。このコイルは内径 1.0 mm、厚さ 0.06 mm のカプトンチューブに直径 0.06 mm のポリアミドイミド被覆銅線 (AIW) を極性が逆になるように 20 回巻いている。理想的にはピックアップコイルそれ自身では外部磁場による誘電起電力は発生せず、片側のコイルだけにサンプルを挿入することでサンプルからの信号を検出することができる。

しかし、実際には左右のコイルの有効断面積の違いや、一巻きコイル法での磁場の空間分布の違いなどから、大きなバックグラウンドが存在する。そこで、サンプルを左右入れ替えて 2 回測定を行い、それらを差し引くことでバツ

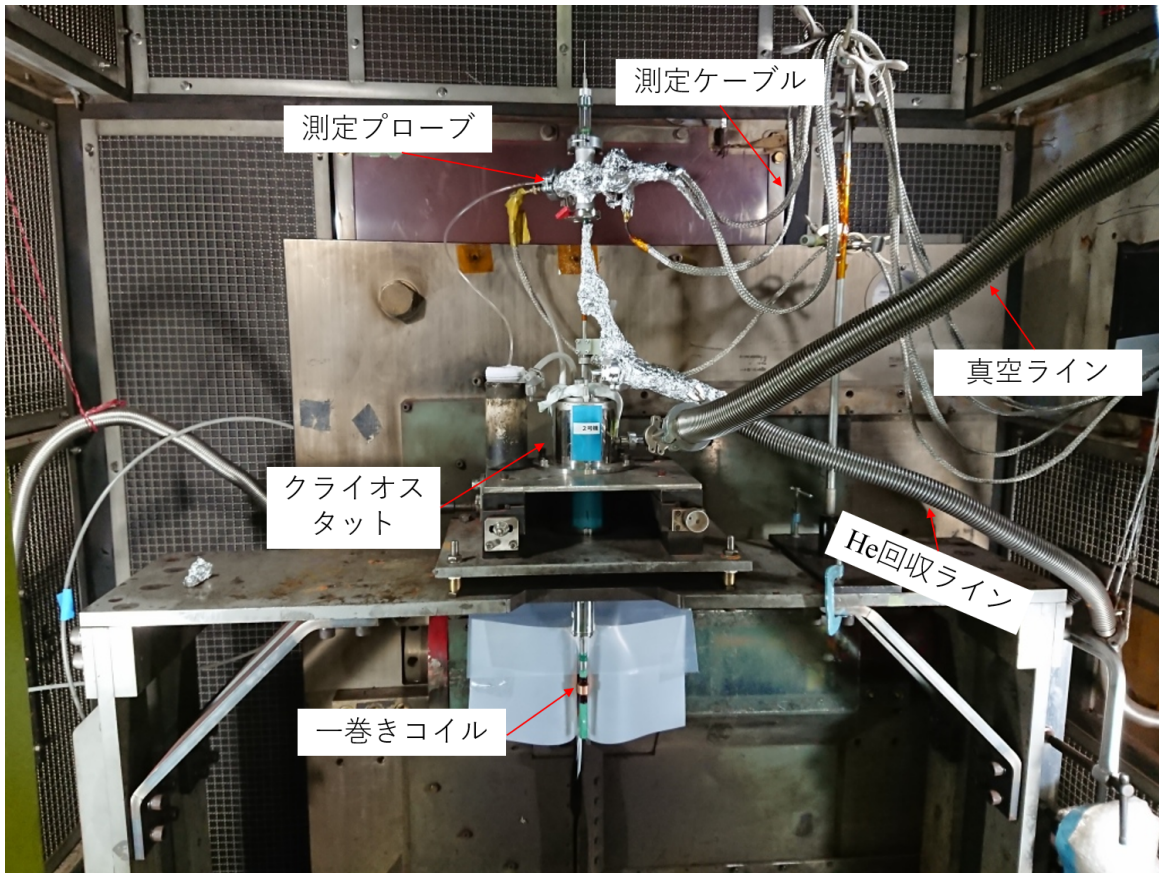


図 4.9 縦型一巻きコイル、磁化測定の設定アップ。

クグラウンドを取り除いている。

左右のコイルの有効断面積を S_L 、 S_R 、巻き数を n_L 、 n_R 、1 回目の磁場発生でそれぞれのコイルに発生する磁場を H_{L1} 、 H_{L2} とし、サンプルを左のコイルに挿入したとすると、それぞれのコイルを貫く磁束は Φ_L 、 Φ_R として、

$$\Phi_L = \mu_0 n_L S_L H_{L1} + \mu_0 n_L S_L M, \quad (4.5)$$

$$\Phi_R = \mu_0 n_R S_R H_{R1} \quad (4.6)$$

となる。したがって、1 回目の測定でコイルに発生する誘電起電力 V_1 は、

$$V_1 = -\frac{d}{dt}(\Phi_L - \Phi_R) = -\mu_0 n_L S_L \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L H_{L1} - n_R S_R H_{R1}) \quad (4.7)$$

となる。次にサンプルを右のコイルに入れ替え測定を行うと、コイルに発生する誘電起電力 V_2 は、2 回目に左右のコイルに発生する磁場を H_{L2} 、 H_{R2} として、

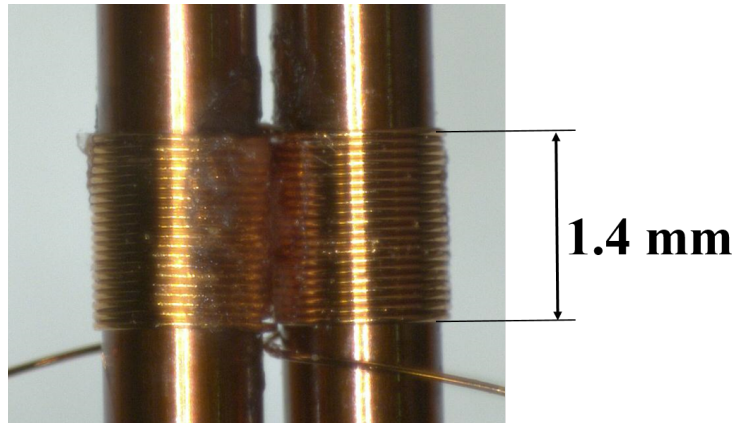


図 4.10 平行型ピックアップコイル。

$$V_2 = \mu_0 n_R S_R \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L H_{L2} - n_R S_R H_{R2}) \quad (4.8)$$

となる。1回目と2回目の磁場発生は、同じ条件で行うため $H_{L1} \approx H_{L2}$ および $H_{R1} \approx H_{R2}$ が成り立ち、 V_1 と V_2 の差をとると、

$$V_2 - V_1 \approx \mu_0 (n_L S_L + n_R S_R) \frac{dM}{dt} \quad (4.9)$$

となり、磁化の時間微分に比例したデータが得られる。これを時間積分することにより、磁化曲線を得ることができる。

式 4.9 を見ると、原理的にはコイルの巻き数と有効断面積が分かれば磁化 M の絶対値を決定できる。しかしながら、現実的には2回の測定でバックグラウンドを完全に排除することはできず、また、測定によって得られるサンプルからの信号も大きく変わり、一巻きコイル法の測定からだけでは絶対値を決定することは困難である。そこで、磁化曲線を得る際には、他の測定等で磁化の絶対値があらかじめ分かっている領域でフィットをするなどし、磁化を校正する。

4.4.2 低温環境

一巻きコイル法では、コイルの内部に金属を挿入することができないため^{*1}、コイル部分には強化プラスチック (FRP) を用いたクライオスタットが開発されている [102]。図 4.11 に縦型一巻きコイル用クライオスタットの概念図、図 4.12 にクライオスタットの写真を示す。クライオスタットは内側から、液体ヘリウム層、真空層、液体窒素層、真空層の4層構造となっている。測定は液体ヘリウム相に試料を直接浸け行う。液体ヘリウム相を減圧することで、約 2 K 下での測定が可能である。

^{*1} 高速の磁場掃引による誘電起電力が発生し、発熱や金属に力が働いてしまうなどの問題が生じるためである。

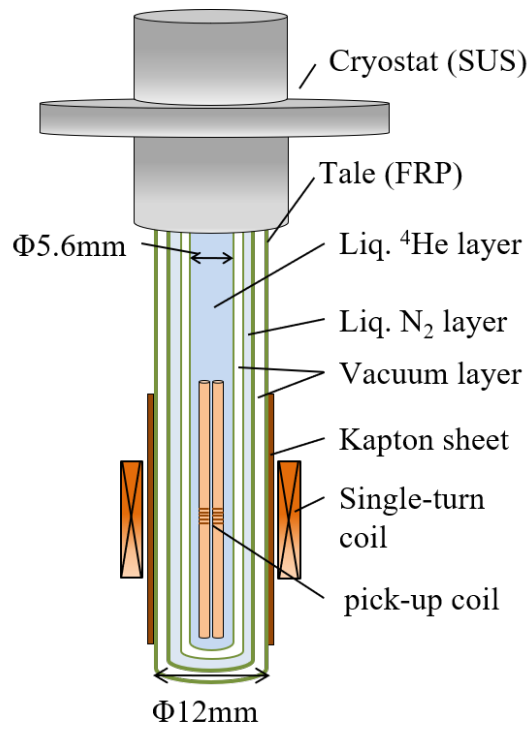


図 4.11 縦型一巻きコイル用クライオスタットの概念図。

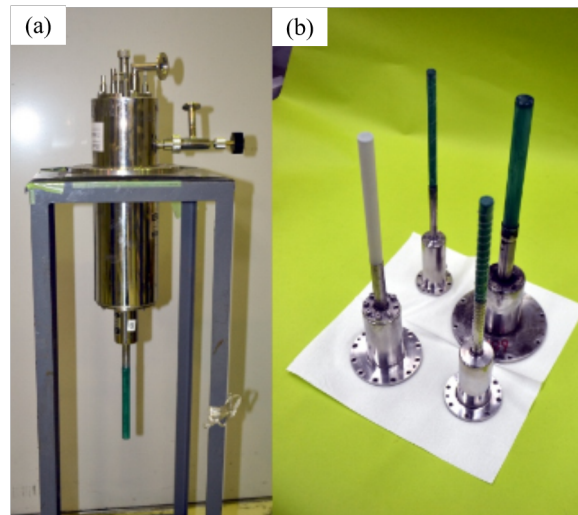


図 4.12 (a) 縦型一巻きコイル用クライオの写真。(b) クライオスタットのそれぞれの層。

一巻きコイル法での磁場発生は、コイル径が小さいほど高い磁場が出るが、縦型一巻きコイルでの磁化測定では、クライオスタットの大きさとの兼ね合いで、内径 14 mm 以上のコイルを使用する。

クライオスタットのコイル周辺部は、数発～十数発で一巻きコイルの磁場発生時の衝撃波やコイルの破片によって先端部分の FRP パイプが傷んでしまう。その度に修理を行う。

4.4.3 試料

BIP-BNO および BIP-TENO 試料は大阪府立大学、細越研究室から提供して頂いた。図 4.13 は BIP-BNO の、図 4.14 は BIP-TENO の単結晶の写真である。この単結晶を図 4.15 のように外径 0.9 mm カプトンのカプトンチューブにつめ、エポキシ系接着剤スタイキャスト 1266 で固めた。BIP-BNO は 10 本程度、BIP-TENO は 5 本程度詰めた。これをピックアップコイルに挿入し測定を行った。磁場の印加はどちらの試料も結晶の長手 (c 軸) 方向に印加し磁化測定を行った。



図 4.13 BIP-BNO の単結晶

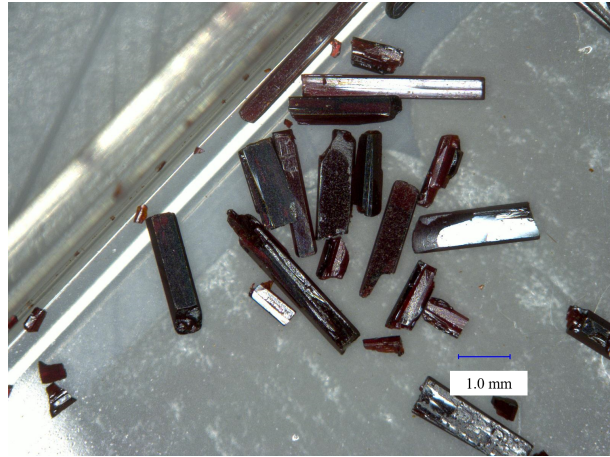


図 4.14 BIP-TENO の単結晶

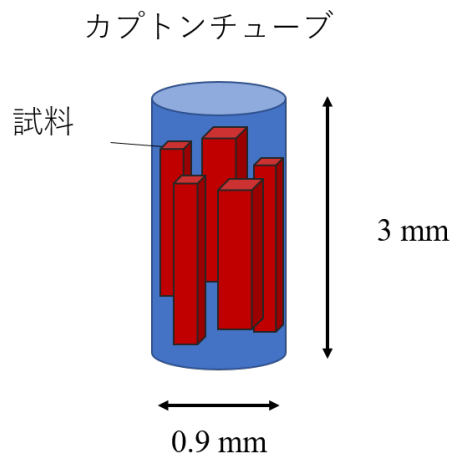


図 4.15 一巻きコイルでの磁化測定でのサンプル

第 5 章

BIP-BNO の超強磁場磁化過程

5.1 目的

2 章で詳しく述べたが、30 年もの長いスピラダー系の研究の歴史にもかかわらず、現在においても最も基本的である 2 本足 $S = 1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性スピラダー系物質として市民権を得ている物質は 2 つほどしかなく、新たなスピラダー系物質の出現が求められている。3 章で述べたように BIP-BNO は $S = 1/2$ スピラダー系の候補物質である。さらに、スピンは NO 基の π 電子が担っているため、ほとんど完全なハイゼンベルグ型であると期待できる。

これまでに帯磁率の温度依存性が調べられスピラダー系として矛盾のない結果が得られたが、帯磁率の温度依存性からだけでは、スピラダー系はダイマーモデルや、1 次元ボンド交替鎖と区別ができないということが知られている [26,42]。しかし、磁場中で飽和までの磁化過程を明らかにすることにより、スピラダー系が実現しているかどうかを決定することができる。

本研究では、一巻きコイル法を用いて BIP-BNO の 100 T までの磁化測定を行い、磁化過程から他のスピンモデルを排除し BIP-BNO をスピラダー系と決定することを試みた。

実験手法は 4.4 節に述べた通りである。

5.2 超強磁場磁化過程の実験結果

図 5.1 に典型的な BIP-BNO の磁化測定の結果を示す。実験条件はコイル径 14 mm、充電電圧 40 kV、初期温度 2 K である。図 5.2、5.3 に磁場上昇時と下降時の dM/dt (図 5.1(c)) を積分して得られる磁化曲線と、 dB/dt で割って得られる磁化の磁場微分 (dM/dB) を示す*¹。磁場上昇時の dM/dB には 40、70 T 付近にピークが観測された (図 5.2(b))。そして、磁化曲線は 40 T 付近から磁化が立ち上がり、70 T 付近で磁化が飽和する振る舞いが見られる。

磁場上昇時には、ふたつのピークが観測されたのに対し、磁場下降時の dM/dB には明確なピーク構造は観測されなかった。試料からの信号が非常に小さいために、バックグラウンドを引ききることができなかつたためと考えられる。図 5.3(b) の (b_{C1}^*) および (b_{C2}^*) に若干の盛り上がりが見え、これらが磁場上昇時の b_{C1} および b_{C2} に対応すると考えられる。しかしながら、磁化曲線には試料からの信号に対して大きなバックグラウンド成分がのってきまわっているため、40 T 付近までのスピングャップも明確には観測できていない。

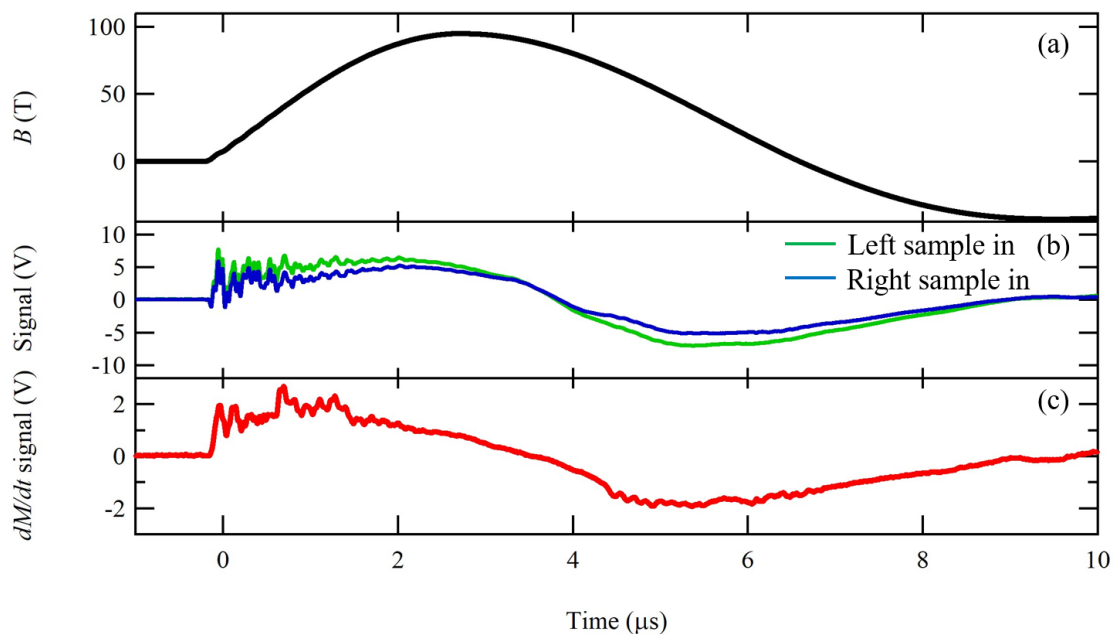


図 5.1 (a) 磁場波形。(b) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合のピックアップコイルからの信号。(c)(b) のデータを引いた値、 dM/dt に比例する信号。

3 回の測定から得られた磁場上昇時の磁化曲線を図 5.4 に示す。そして、図 5.5 に 3 回の測定で得られた磁化曲線を平均したものを示す。37 T から磁化が立ち上がり、74 T で飽和した。

図 5.5 のエラーバーは 3 回の測定での標準誤差である。全範囲に渡り飽和磁化の $2.0 \mu_B/\text{f.u.}$ に対して、誤差は約 3% である。一般的に有機物は無機物質に比べスピンドensityが小さいため、信号が小さく測定は困難であるが、複数回

*¹ 先行研究から約 40 T までは磁化が現れないスピングャップの領域であるということが分かっている [70]。そのため、磁化曲線を求める際には、40 T 付近までの領域がゼロとなるように dM/dt にオフセットをかけて積分している。

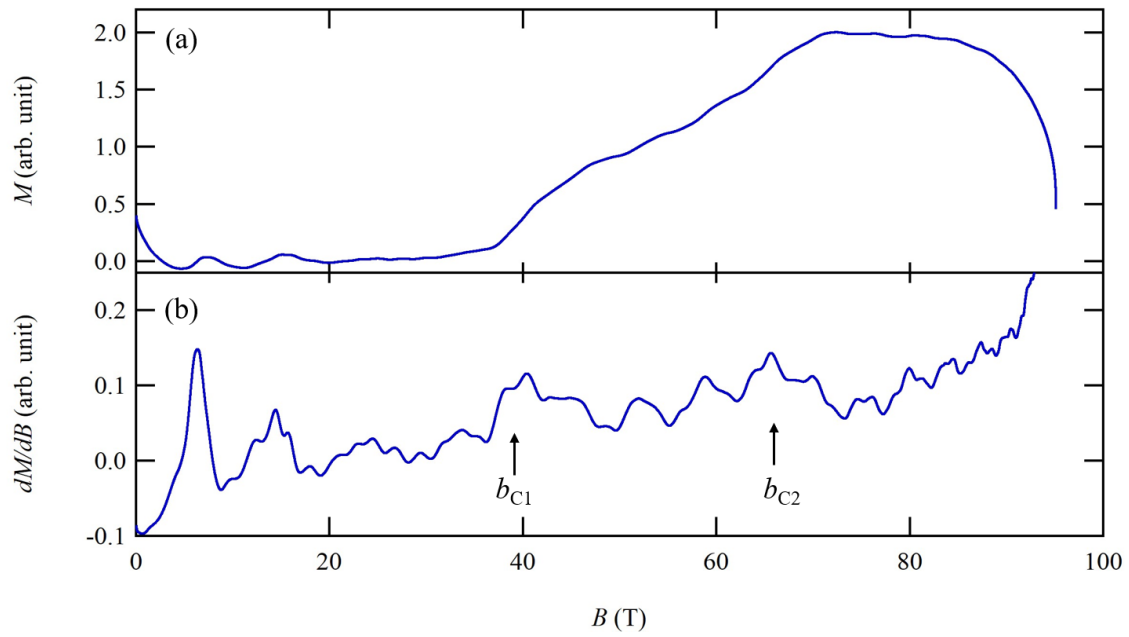


図 5.2 磁場上昇時の (a) 磁化曲線 (b) dM/dB 。

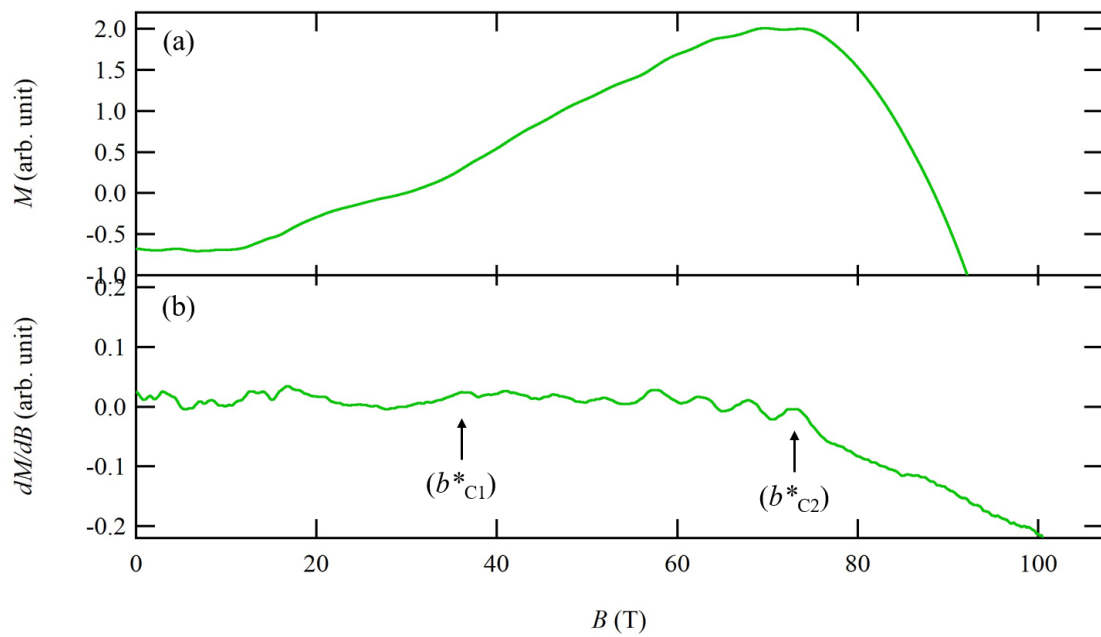


図 5.3 磁場上昇時の (a) 磁化曲線 (b) dM/dB 。

の平均をとることにより、精度の高い磁化曲線を得た。

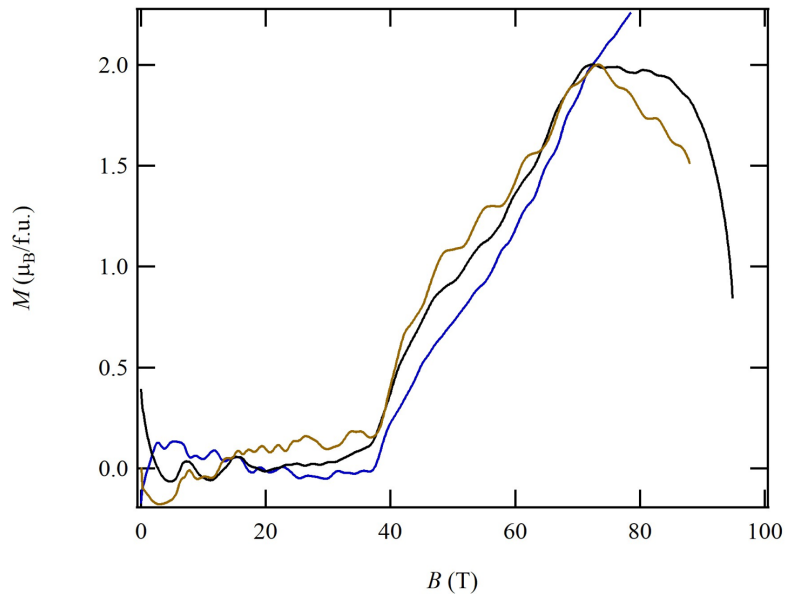


図 5.4 BIP-BNO の磁化曲線の再現性。

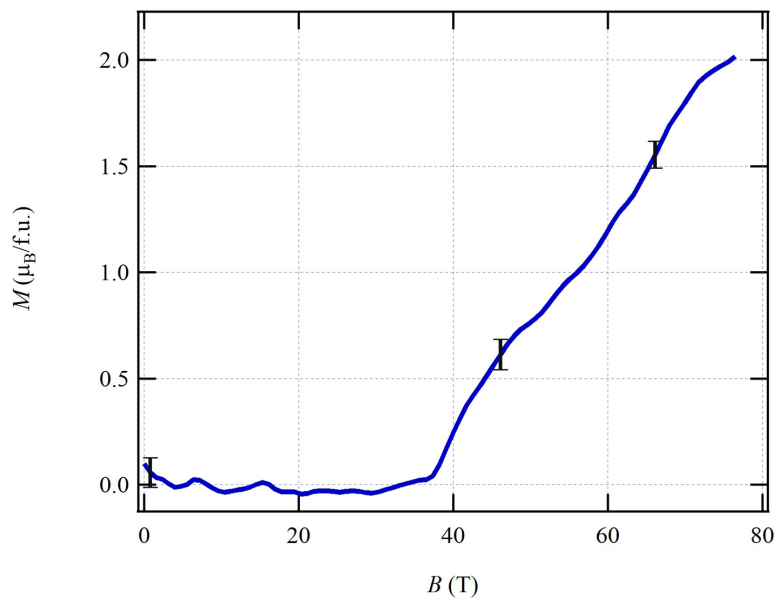


図 5.5 BIP-BNO の磁化曲線。

5.3 考察

BIP-BNO がスピンラダー系であるかどうか検討するために、東京大学理学系研究科、藤堂研究室と共同で、量子モンテカルロ法によるスピンラダーモデルでの解析を行った。 $S = 1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグ型 2 本足スピンラダー系のハミルトニアン

$$H = J_{\parallel} \sum_i (S_{1,i} \cdot S_{1,i+1} + S_{2,i} \cdot S_{2,i+1}) + J_{\perp} \sum_i S_{1,i} \cdot S_{2,i} - \mu_B g B \sum_i (S_{1,i} + S_{2,i}) \quad (5.1)$$

を用いた。ここで、 S はスピン演算子、 S のインデックスの 1、2 は 2 本のスピン鎖の番号、 i はサイトの番号である。 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子である。 g 値は 2.00 とした。解析の結果、 $J_{\perp}/k_B = 65.7$ K、 $J_{\parallel}/k_B = 14.1$ K で実験結果と非常に良い一致を示すことが分かった。また、非破壊型マグネットでの結果は粉末試料での測定であるが、単結晶で c 軸方向に磁場を印加した一巻きコイル法での測定と誤差の範囲内で一致しており、異方性はないと考えられる。

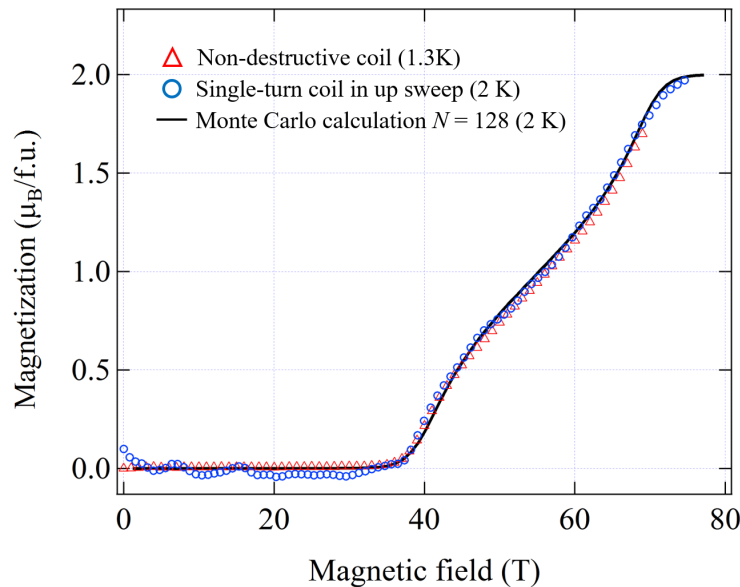


図 5.6 BIP-BNO の磁化曲線。赤三角は非破壊型マグネットでの粉末試料での結果。青丸は一巻きコイル法での単結晶での結果。実線は量子モンテカルロ計算の結果。[103]

すでに述べたように帯磁率の温度依存性からだけでは、スピンラダー系と 1 次元ボンド交替鎖のどちらでもフィットできてしまうということが知られている [26, 42]。しかし、磁化過程には違いが現れ、特に磁化の磁場微分 (dM/dB) からは明確にスピンラダー系とボンド交替鎖が区別できる。 $S = 1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグ型 2 本足スピンラダー系の dM/dB は 2 つのピークの絶対値はほとんど等しく、また磁場に対して対称的な形をしている [42]。図 5.7 に BIP-BNO の dM/dB 曲線を示す。これを見ると観測された 2 つのピークの絶対値は誤差の範囲内で等しく、磁場に対して対称的な振る舞いも見られる。

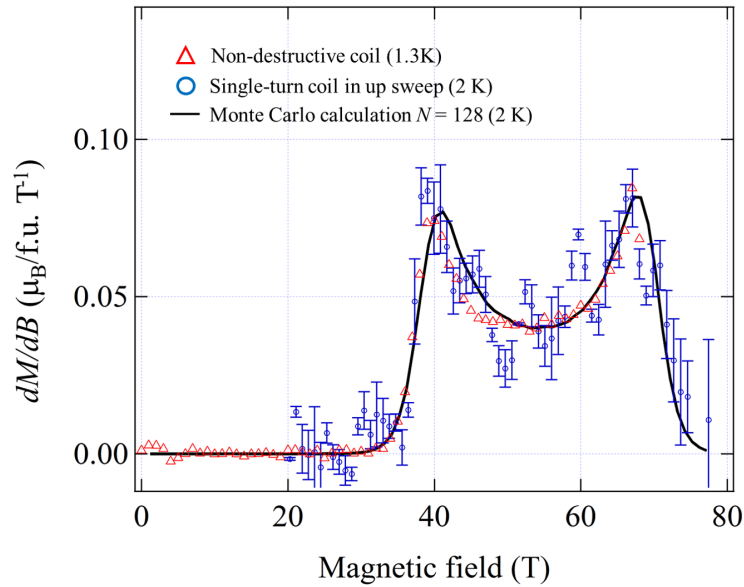


図 5.7 BIP-BNO の磁化の磁場微分。赤三角は非破壊型マグネットでの粉末試料での結果。青丸は一巻きコイル法での単結晶での結果。実線は量子モンテカルロ計算の結果。[103]

また、 $S = 1/2$ ハイゼンベルグ型ボンド交替鎖の、量子モンテカルロ法による磁化曲線と dM/dB の数値計算の結果を図 5.8 に示す [104]。ハミルトニアンは

$$H = J_0 \sum_i (S_{2i-1} \cdot S_{2i} + \alpha S_{2i} \cdot S_{2i+1}) - g\mu_B H \sum_i S_i, \quad (5.2)$$

であり、 α がボンド交替比を表すパラメーターである。磁化曲線は、はじめスピギャップが現れその後磁化が立ち上がり飽和に至る振る舞いが見られ、これはスピンラダー系の磁化過程と定性的に似ている。しかしながら、図 5.8(b) を見ればわかるように、磁化の磁場微分は、2つのピークの絶対値は異なり、磁場に対しても非対称であることがわかる。すなわち、BIP-BNO で観測された dM/dB の振る舞いはボンド交替鎖としてはあり得ない。

以上のようにスピンラダーモデルで数値計算と非常に良い一致を示し、かつ磁化の磁場微分にはスピンラダー系の特徴的な振る舞いを示すことから、BIP-BNO は $S = 1/2$ ハイゼンベルグ型 2 本足スピンラダーであると結論できる。

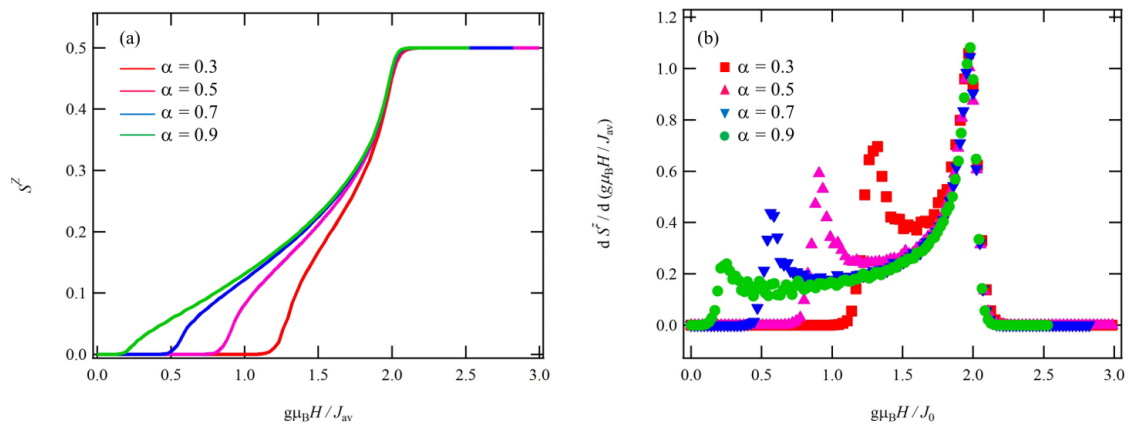


図 5.8 ボンド交替鎖の (a) 磁化曲線と (b) 磁化の磁場微分 [104]。 $k_B T = 0.02 J_0$ での計算。
 $J_{av} = \frac{J_0 + \alpha J_0}{2}$ である。

5.4 まとめ

本研究では一巻きコイル法を用いて BIP-BNO の 100 T までの磁化測定を行い、飽和までの磁化過程を明らかにした。量子モンテカルロ法による数値計算の比較と磁化の磁場微分におけるふるまいから BIP-BNO は $S = 1/2$ ハイゼンベルグ型スピンラダー物質であるということを明らかにした。また、スピン間相互作用は式 5.1 のハミルトニアンで $J_{\perp}/k_{\text{B}} = 65.7$ K、 $J_{\parallel}/k_{\text{B}} = 14.1$ K ($J_{\perp}/J_{\parallel} = 4.7$) と見積もった。特に、BIP-BNO は有機物として初めてのスピンラダー物質である。

また、試料からの信号が小さい $S = 1/2$ の有機磁性体においても、80 T までの磁化過程を誤差約 3% の精度で測定を行うことに成功した。

第 6 章

$S = 1$ 系 BIP-TENO の超強磁場磁化過程

6.1 目的

2 章に述べたように、スピンラダー系は $S = 1/2$ 系に関しては多くの研究がある一方で、 $S = 1$ 系に関してはほとんど研究が行われておらず、未踏の領域であるといえる。BIP-TENO は現在報告されている物質では唯一の $S = 1$ のスピンラダー物質であると考えられている。数値計算においては BIP-TENO で複数の磁化プラトーが現れるといった予測もなされている [99]。

また、 $S = 1/2$ の系では、非自明の $1/3$ 、 $1/2$ 、 $2/3$ プラトールの予測もあり [76–81]、このような磁場誘起相が $S = 1$ の系である BIP-TENO で観測されるかどうか大変興味を持たれている。BIP-TENO の超強磁場での磁化過程を明らかにすることで、低次元スピン系の領域において新たな知見を得ることができると期待できる。

本研究では一巻コイル法を用いた 100 T までの BIP-TENO の超強磁場磁化測定を行った。実験手法は 4.4 節に述べた通りである。

6.2 実験結果と考察

6.2.1 一巻きコイル法での超強磁場磁化測定の結果

一巻きコイル法での、初期温度 4.2 K での測定の典型的な結果を図 6.1 に示す。磁化の時間微分 (dM/dt) (図 6.1(c)) を積分して得た磁化曲線と、磁場の磁化間微分 (dB/dt) で割った dM/dB 曲線を図 6.2 と図 6.3 に示す。この実験の測定条件はコイル径 14ϕ 、充電電圧 38 kV、最高磁場 100 T である。

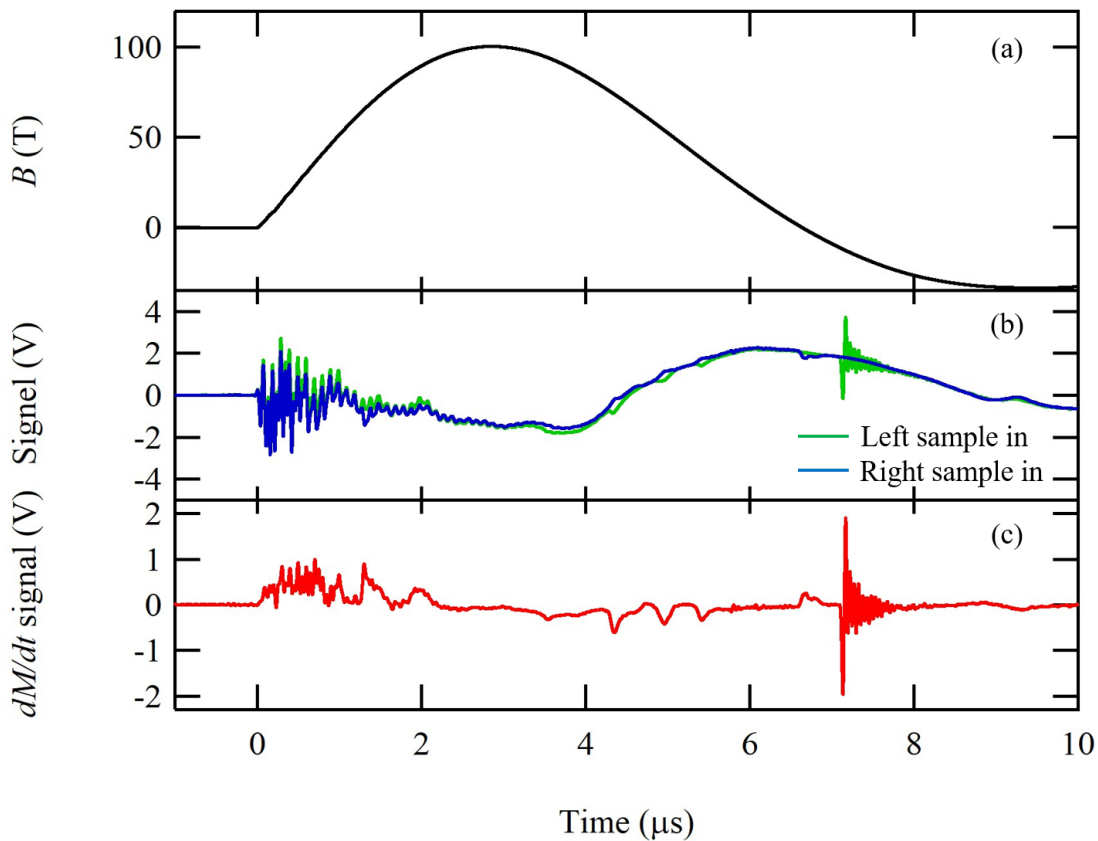


図 6.1 (a) 磁場波形。(b) ピックアップコイルからの信号。(c) 2 回の測定を引いた結果。 dM/dt に比例する信号。

dM/dB には 100 T までの過程において、磁場上昇時、下降時ともに 4 つのピーク B_{C1} , B_{C2} , B_{C3} , B_{C4} (B^*_{C1} , B^*_{C2} , B^*_{C3} , B^*_{C4}) を観測した。磁化曲線では、 B_{C1} , B_{C2} , B_{C3} , B_{C4} (B^*_{C1} , B^*_{C2} , B^*_{C3}) の直後に磁化プラトーの振る舞いが観測された (図 6.2, 図 6.3)。

図 6.4, 6.5 に初期温度 4.2 K での 3~4 回の測定で得られた磁化曲線を示す。40 T 付近からの磁化プラトーは先行研究における 1/4 プラトーと考えられるため、プラトーの入りの磁化が飽和磁化の 1/4 の大きさとなるように絶対

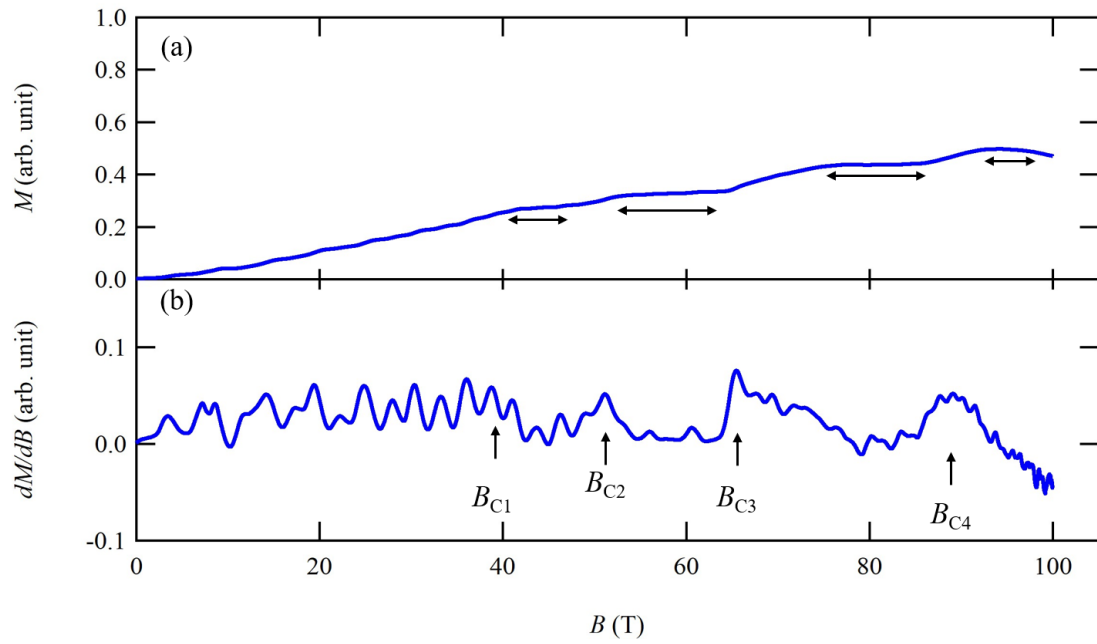


図 6.2 磁場上昇時の (a) 磁化曲線および (b) 磁化の磁場微分 (dM/dB)。

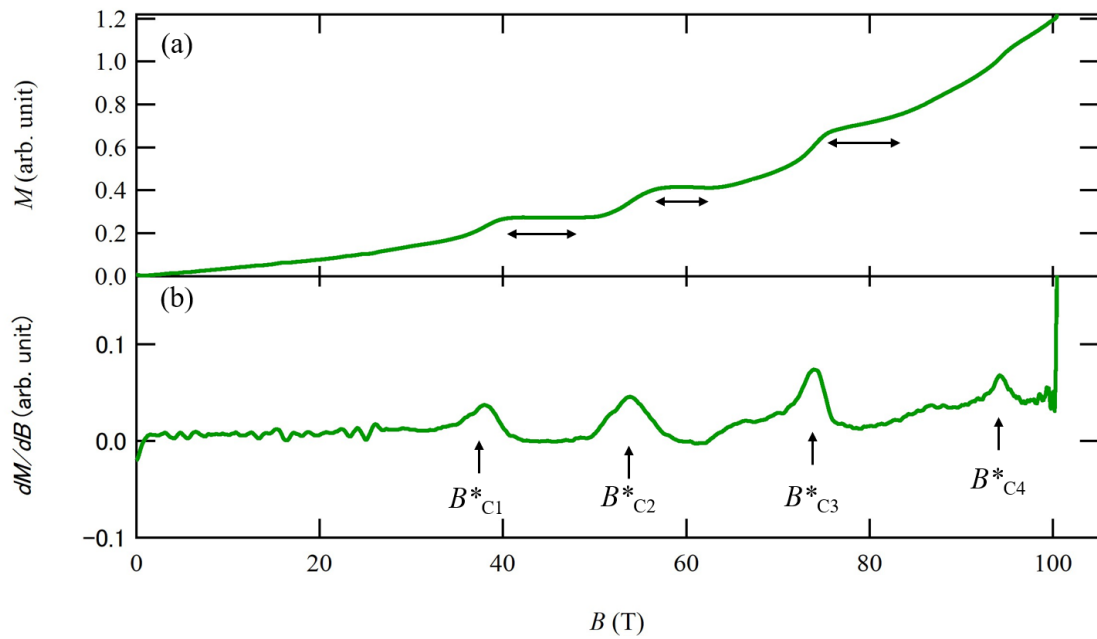


図 6.3 磁場下降時の (a) 磁化曲線および (b) 磁化の磁場微分 (dM/dB)。

値を決定した。

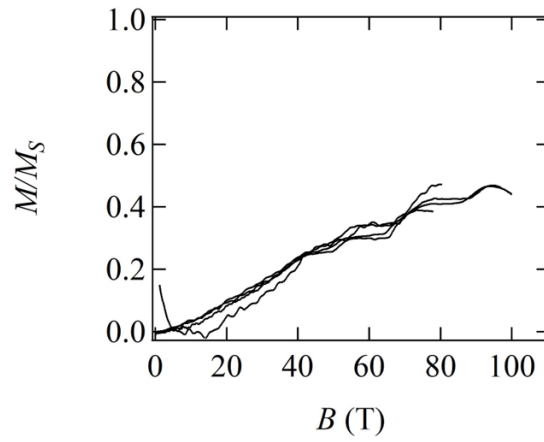


図 6.4 BIP-TENO の 4 回の測定の磁化曲線 (磁場上昇時)。

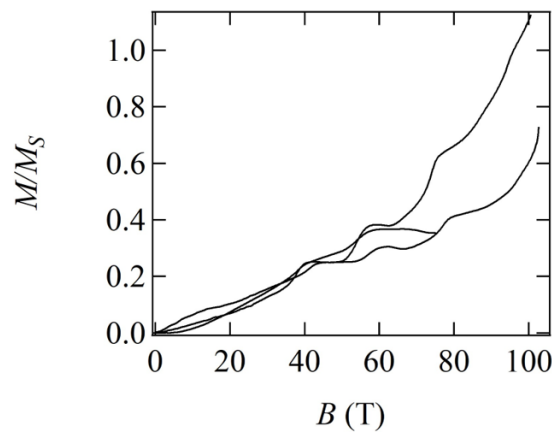


図 6.5 BIP-TENO の 3 回の測定の磁化曲線 (磁場下降時)。

図 6.6 に初期温度 4.2 K での 3~4 回の測定から平均した BIP-TENO の磁化曲線を示す。先行研究で観測された 40 T 付近から始まる 1/4 プラトール [96] に加え、1/3、1/2 プラトールと考えられる磁化プラトールを観測した。

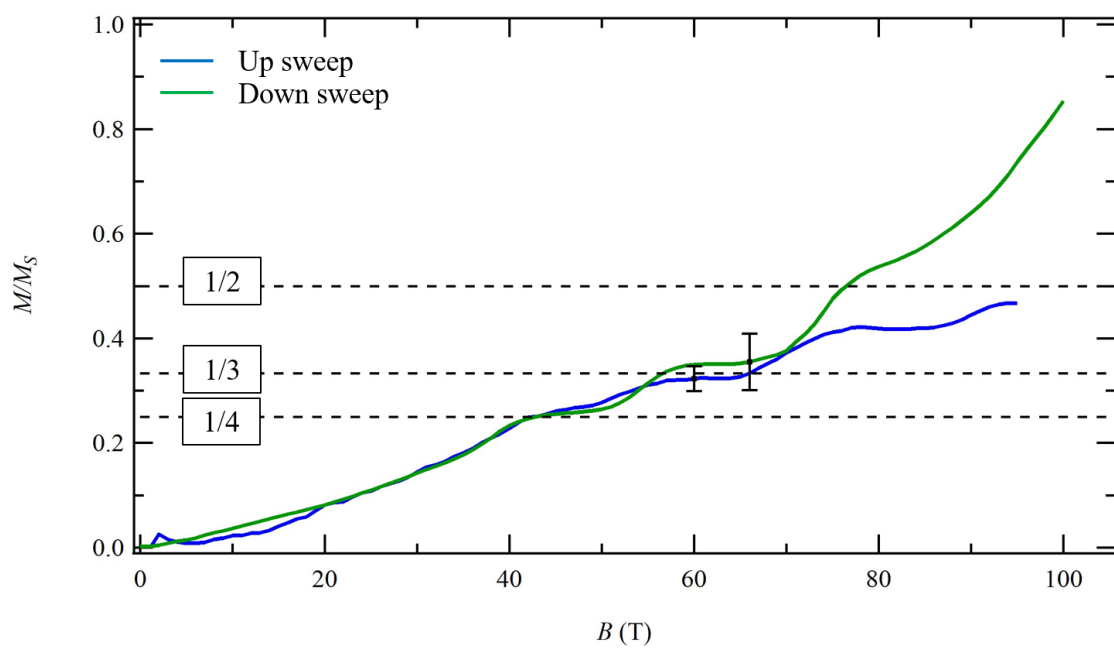


図 6.6 BIP-TENO の磁化曲線。

6.2.2 磁化プラトーの量子状態

一巻きコイル法での 100 T までの磁化測定では、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ プラトーが観測された。先行研究での非破壊型マグネットでの初期温度 1.2 K の測定で観測されている 11 T までのスピギャップは、一巻きコイル法での測定では初期温度が 4.2 K と高いために観測されていない。先行研究においても、4.2 K での測定ではスピギャップの振る舞いは熱励起によりかなり鈍ってしまうことが分かっている [70]。 $1/4$ プラトーは、先行研究で報告されており [96]、3.3.3 節に述べたようにその量子状態も提案されている [97,98]。 $1/2$ プラトーは梯子の Rung 方向と Leg 方向それぞれの最近接相互作用を考慮するだけで現れる磁化プラトーである [87]。その量子状態は $S = 1$ ダイマーのトリプレット状態であると考えられる。 $1/3$ プラトーに関しては、これまで $S = 1$ のスピラダー系で現れるといった理論的な研究はなく、量子状態も明らかではない。しかしながら、 $S = 1/2$ の 2 本足スピラダー系では、次近接相互作用を導入することで $1/3$ プラトーが現れるということも指摘されており [80,81]、今後 $S = 1$ ラダー系に関しても $1/3$ プラトーの出現機構とその量子状態が解明されることを期待する。

6.2.3 非破壊型マグネットとの比較

図 6.7 に本研究で得られた BIP-TENO の一巻きコイル法での結果と、先行研究で得られた非破壊型マグネットでの磁化過程 [96] の比較を示す。これを見ると一巻きコイル法と非破壊型マグネットでは磁化過程が異なっていることが分かる。 $1/4$ プラトーは一巻きコイル法では非破壊型マグネットより 5 T ほど低磁場から始まっている。さらに、非破壊型マグネットでは $1/4$ プラトーは 44-66 T の領域で現れるが、一巻きコイル法では 50 T 付近で終わり、55 T 付近からは $1/3$ プラトーが出現している。

一巻きコイル法と非破壊型マグネットでの本質的な違いは、その磁場発生時間にある。一巻きコイル法では磁場発生時間は 7 μ s であるが、先行研究で用いられた非破壊型マグネットでは 7 ms と 3 桁の違いがある。すなわち、BIP-TENO の磁化過程は磁場の掃引速度により異なる磁化過程が現れていると考えられる。

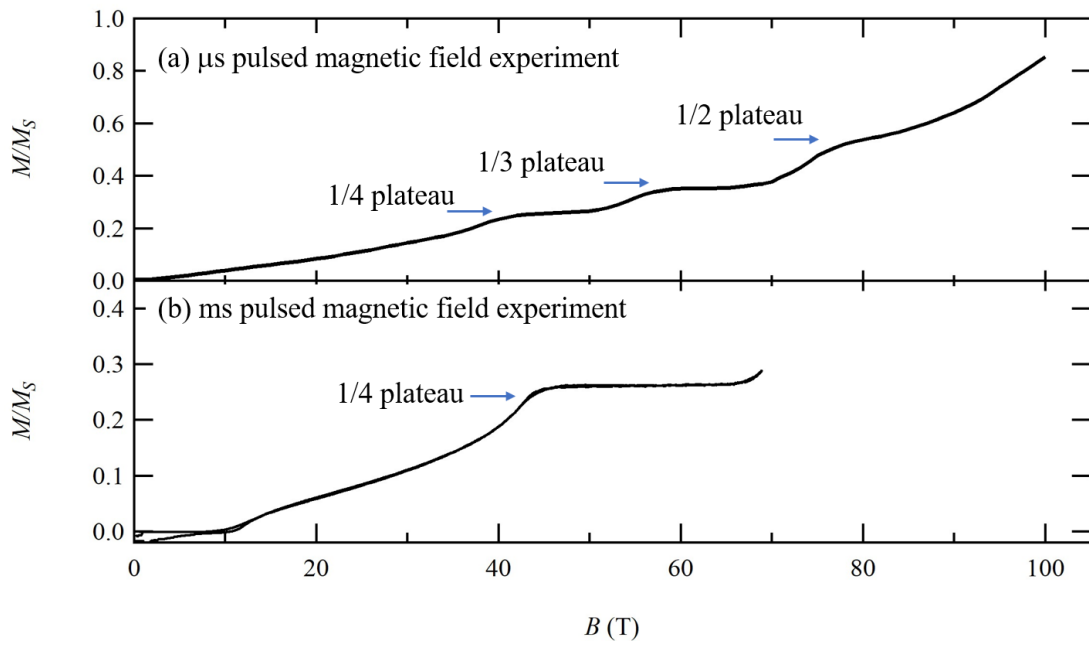


図 6.7 (a) 一巻きコイル法 4.2 K での (磁場下降時) の磁化曲線。(b) 非破壊型マグネット 1.2 K での磁化曲線 [96]。

6.2.4 一巻きコイル法での磁場掃引速度を変えた測定

一巻きコイル法では、充電電圧やコイル径を変えることにより、磁場の掃引速度を変化させることができる。一巻きコイル法で磁場の掃引速度を変えた磁化測定を行った。表 6.1 に一巻きコイル法での 56 T での磁場の掃引速度と、非破壊型マグネットの磁場掃引速度を示す*1。図 6.8(a) に条件を変えた時の磁場波形、(b)-(e) にそれぞれの条件下で得られた磁場下降時の dM/dB を示す。一巻きコイル法での測定では、これらすべての条件下において $56 \text{ T} \pm 1 \text{ T}$ に $1/3$ プラトローの入りを示す B_{C2}^* のピークが観測された。

表 6.1 をみると分かる通り、一巻きコイル法では数十 $\text{T}/\mu\text{s}$ の範囲で約 2 倍程度磁場掃引速度を制御することができるが、非破壊型マグネットとは 4 桁ほどの違いがあり本質的なアプローチとはなっていない。

表 6.1 一巻きコイル法と非破壊型マグネットの磁場掃引速度

コイル径	充電電圧 (kV)	56 T での磁場掃引速度 (磁場下降時) ($\text{T}/\mu\text{s}$)
14 ϕ	38	-37
16 ϕ	40	-30
18 ϕ	38	-22
14 ϕ	26	-20
非破壊型マグネット		-1.5×10^{-2}

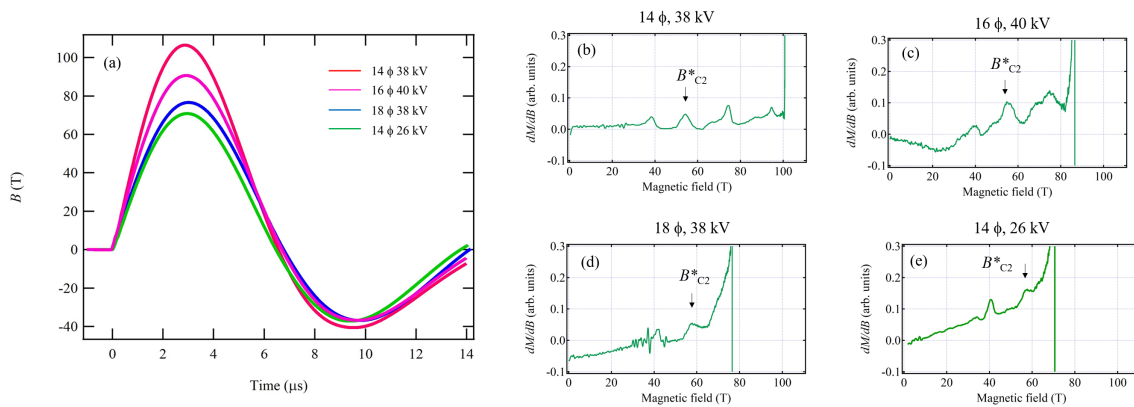


図 6.8 (a) 様々な条件での一巻きコイル法での磁場波形。(b) コイル径 14 ϕ 、38 kV(c)16 ϕ 、40kV(d)18 ϕ 、38 kV(e)14 ϕ 、26 kV での磁場下降時の磁化の磁場微分 dM/dB 。

*1 ここでは、56 T での磁場波形の傾きを磁場の掃引速度とした。

6.3 まとめ

本章では、 $S = 1$ スピンラダー物質と考えられている BIP-TENO の 100 T までの磁化測定を一巻きコイル法を用いて行った。その結果、100 T までの過程において、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ プラトーを観測した。特に $1/3$ 、 $1/2$ プラトーはこれまでに観測されていない新規磁化プラトーである。また、磁場発生時間 $7 \mu\text{s}$ の一巻きコイル法で得られた磁化曲線は、磁場発生時間 7 ms の非破壊型マグネットでの磁化過程とは異なっており、BIP-TENO は磁場掃引速度の違いにより異なる磁化過程を示すということがわかった。なぜこのような現象が起こるかについては次章で議論する。

第7章

BIP-TENO におけるスピン-格子分離現象

6章での一巻きコイル法での磁化測定から BIP-TENO は磁場の掃引速度により異なる磁化過程が現れるということが明らかになった。特に一巻きコイルで 1/3 プラトーが観測された領域は磁場掃引速度の遅い非破壊型マグネットでの測定では 1/4 プラトーが続いている領域である。すなわち、一巻きコイルで観測された 1/3 プラトーは速い磁場によって生み出されたと考えられる。これまでに速い磁場掃引によって磁気秩序が誘起されたといった報告例はない。この現象を解明することで、速い磁場掃引が生み出す新しい物理現象の開拓につながる可能性がある。この現象の解明にはパルス幅を連続的に変化させた磁化測定を行うことが最も有効であるように思われる。しかし、パルス磁場でしか発生することのできない 50 T 以上の強磁場を発生できる施設は世界でも数えるほどしかない上、磁場のパルス幅は \sqrt{LC} に比例するが、これらの施設では磁場発生には大型の電源装置と、ほとんど型の決まっているコイルを用いているため、パルス幅を桁で変化させることは容易ではない。そこで、別の視点からのアプローチが必要である。

本研究では、なぜ BIP-TENO の磁化過程は掃引速度に依存するのかについて以下の 2 つの仮説を立てた。

仮説 A：断熱過程による超低温の実現

仮説 B：遅い格子歪み挙動に起因したスピン-格子分離現象

本研究ではこの 2 つの仮説に対する検証実験を行った。

7章前半部：仮説 A の検証

7.1 仮説 A：断熱過程による超低温の実現

まず、仮説 A について説明する。非破壊型マグネットでは、磁場発生時間が数ミリ秒と長いため、その間、周りと熱交換し等温過程に近い条件での磁化過程となる。一方で、磁場発生時間が数マイクロ秒の一巻きコイル法では、磁場発生時間は非常に短いため周りと熱交換する前に測定が完了する。したがって断熱過程下での測定となる。スピンギャップ系は断熱過程下では、磁気熱量効果によりスピンギャップの終わる磁場で温度が極小値となることが知られている。BIP-TENO も 10 T 付近までスピンギャップが存在するため、一巻きコイル法での測定ではスピンギャップの終わる磁場でスピン系温度が極低温となり、55 T 付近で 1/3 プラトーが出現する可能性があると考えた。これを検証するために、初期温度を変えた一巻きコイル法での磁化測定と、非破壊型マグネットを用いた磁気熱量効果測定を行った。

7.2 量子スピン系における磁気熱量効果

この節では磁気熱量効果の一般論を述べる。磁気熱量効果とは物質に磁場を印加することで、物質の温度、エントロピーが変化する現象のことである。図 7.1 に典型的な常磁性体の異なる磁場 ($H_1 < H_2$) での温度とエントロピーの関係を示す。断熱過程は系のエントロピーが保存する過程であるので、磁場を H_1 から H_2 に変化させると、温度は T_1 から T_2 へと変化する。また、温度を一定にして磁場を H_1 から H_2 と変化させるとエントロピーが S_2 から S_1 へと変化する。

熱力学の関係式から、熱量を q として、

$$\begin{aligned} \delta q &= TdS \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \end{aligned} \quad (7.1)$$

が得られるが、断熱過程においては、

$$\delta q = 0 \quad (7.2)$$

が要求される。常磁性体に磁場を印加した場合を考えると、磁場を印加しスピンの向きが揃うとスピンエントロピーは減少するため、式 7.1 の第 2 項は負となる。しかし、断熱条件では式 7.2 を満たそうとし、式 7.1 の第 1 項は正となる。つまり、断熱過程下で磁場を印加することにより温度は上昇する。

特に、常磁性体に強い磁場を印加し磁化を飽和させ、十分に冷却した後に断熱下で磁場を下げ試料の温度が下がる現象を断熱消磁という。W. F. Giauque は常磁性体である $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ において 0.25 K の低温を実現し [105]、1949 年にノーベル化学賞を受賞した。現代においても極低温を得る方法として、磁気熱量効果の原理が広く用いられている。さらに、近年では室温付近で巨大な磁気熱量効果を示す物質も報告され [106–109]、応用の面からも注目されている。

量子スピン系においても、様々な系で相転移点近傍で大きな磁気熱量効果が報告されており、盛んに研究されている [110–113]。

図 7.3 にスピンギャップ系の例として、1 次元スピン系である $S = 1/2$ ボンド交替鎖 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化と等エントロピー曲線を示す [114]。この物質は 2.87 T でスピンギャップが閉じるが、等エントロピー曲線は 2.87 T に向かって温度が下がる。これは、磁場印加により上のエネルギー準位がゼーマン分裂により下りてくるためにスピンエントロピーは上がるが、断熱過程では外部と熱交換しないため、格子の温度を下げても系のエントロピーを一定に保つためである。このように一般的にスピンギャップ系ではスピンギャップの終わる磁場で温度は極小値となる。

BIP-TENO では、一巻きコイル法により作られる断熱過程のために、スピンギャップの終わる 10 T 付近で磁気熱量効果により温度が極低温に下がり、1/3 プラトーが現れたのではないかと考えた。

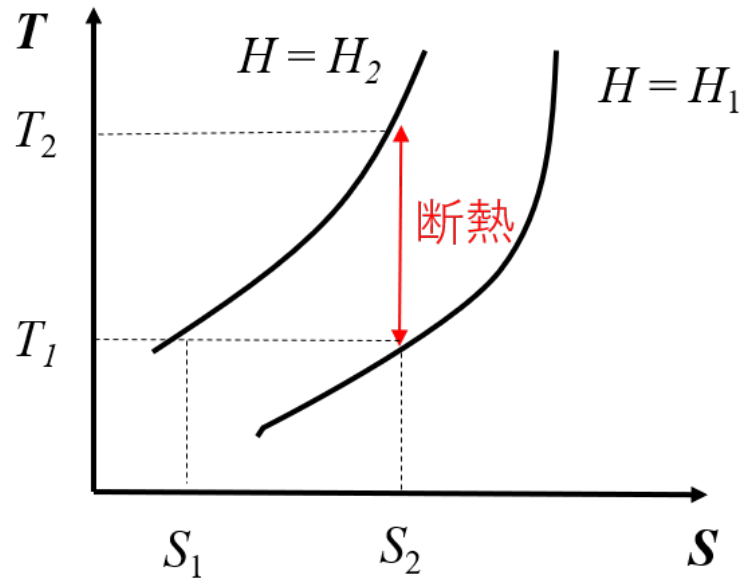


図 7.1 強磁性体の異なる磁場 ($H_1 < H_2$) での温度とエントロピーの関係。

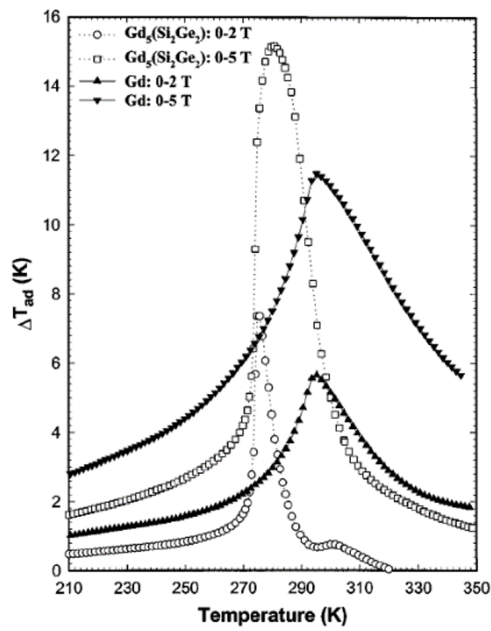


図 7.2 $Gd_5(Si_2Ge_2)$ の磁気熱量効果による温度変化 [106]。室温付近で大きな温度変化を示す。

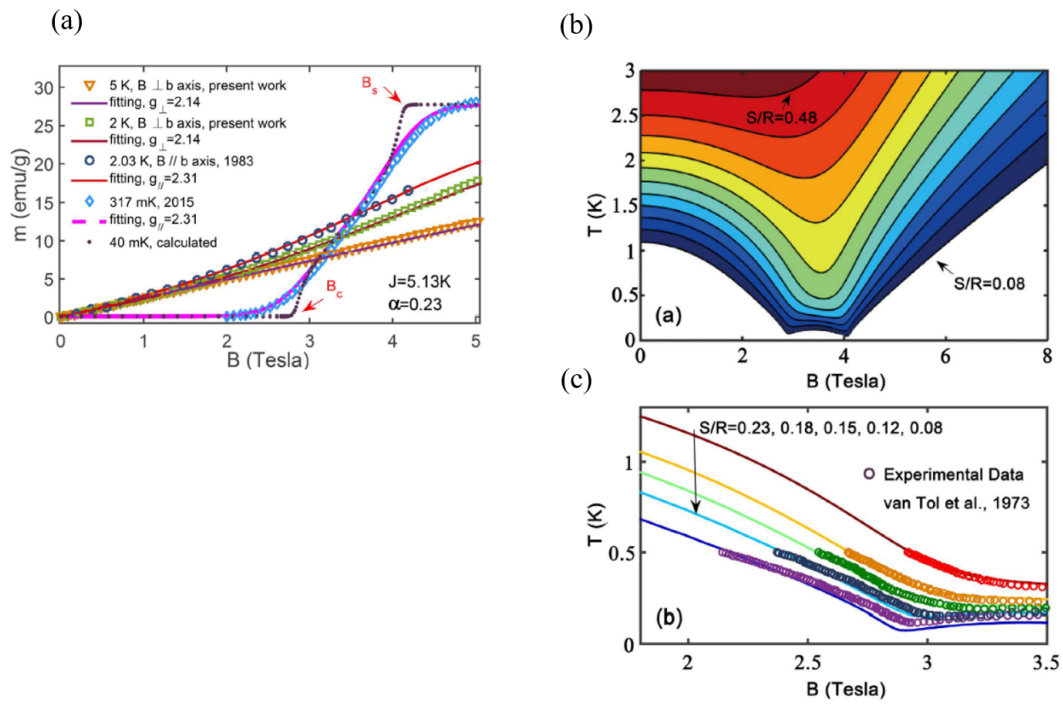


図 7.3 (a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化曲線。(b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の等エントロピー曲線。(c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の等エントロピー曲線と磁気熱量効果測定の結果。[114]

7.3 実験手法：仮説 A の検証

7.3.1 初期温度を温度変化させた一巻きコイル法での磁化測定

磁化過程の初期温度依存性を調べるため、様々な初期温度で一巻きコイルによる磁化測定を行った。ある程度の高温においては、磁気熱量効果による低温化によっても 2~4 K 程度の測定となり、高温磁場下でもミリ秒パルスと同様の 1/4 プラトーが 66 T 付近まで続く磁化過程が観測されるのではないかと考えたためである。

縦型一巻きコイルでの低温下の実験は、クライオスタットのサンプル空間は液体ヘリウム層となっており、サンプルを直接液体ヘリウムに浸け測定を行う手法が主流である。近年、サンプル層をヘリウムガス空間にし、その外側の液体ヘリウム層の液体ヘリウムの流量を調節することで温度調節が可能なクライオスタットが開発された [115]。本研究では、これを用いて BIP-TENO の初期温度を変化させた一巻きコイルでの磁化測定を行った。

一巻きコイルにおける磁場発生手法と、磁化測定手法は 4.4 節に述べた通りである。

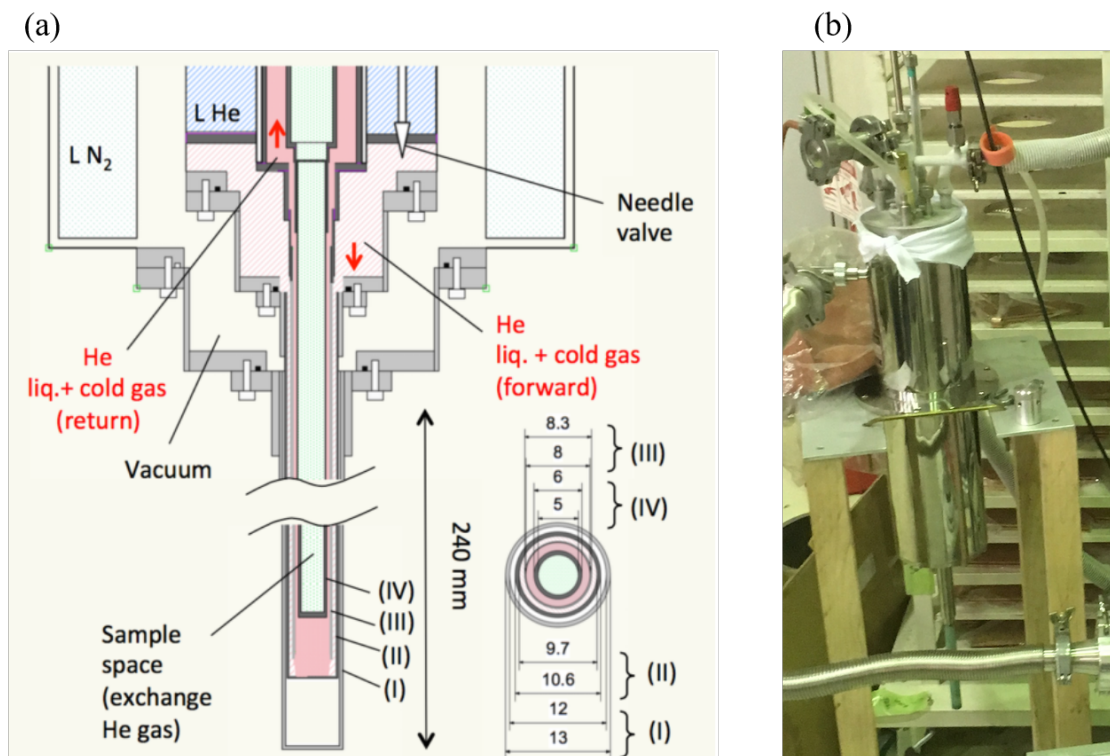


図 7.4 縦型一巻きコイル用温度調節クライオスタットの (a) 概略図と (b) 写真 [115]。

7.3.2 磁気熱量効果測定効果測定

本研究で行った磁気熱量効果測定の概略図を図 7.5 に示す [116]。サンプルの温度測定には、抵抗温度計のひとつであるセルノックス温度計を用いた。セルノックス温度計は低温で抵抗が指数関数的に増大する (図 7.6)。そのため、低温下での測定に広く使用されている。図 7.7 に本研究でのセットアップの写真を示す。セルノックス温度計をサンプルに銀エポキシで温度計に貼り付けた。抵抗の測定は 4 端子測定により行い、抵抗測定のためのワイヤーは熱伝導率の低いコンスタンタン線 (直径 25 μm 、長さ 2 mm) を用いた。試料台には熱伝導率の小さいパイレックスガラスを用いた。磁場を印加し温度計の抵抗測定を行うことで、試料の温度に換算する。実際には磁場中のセルノックス温度計の抵抗値は図 7.6 からのずれが生じる。そこで、事前に等温条件下で磁場掃引を複数回行い、温度計を校正した。

サンプル空間は高真空状態となっており、外部との熱接触は熱伝導率の低いコンスタンタン線のみである。図 7.5 のセットアップでの外部との熱緩和時間は 5.6 s と見積もられており [116]、パルス幅 36 ms の磁場発生に対して十分長く準断熱過程での測定が実現している。

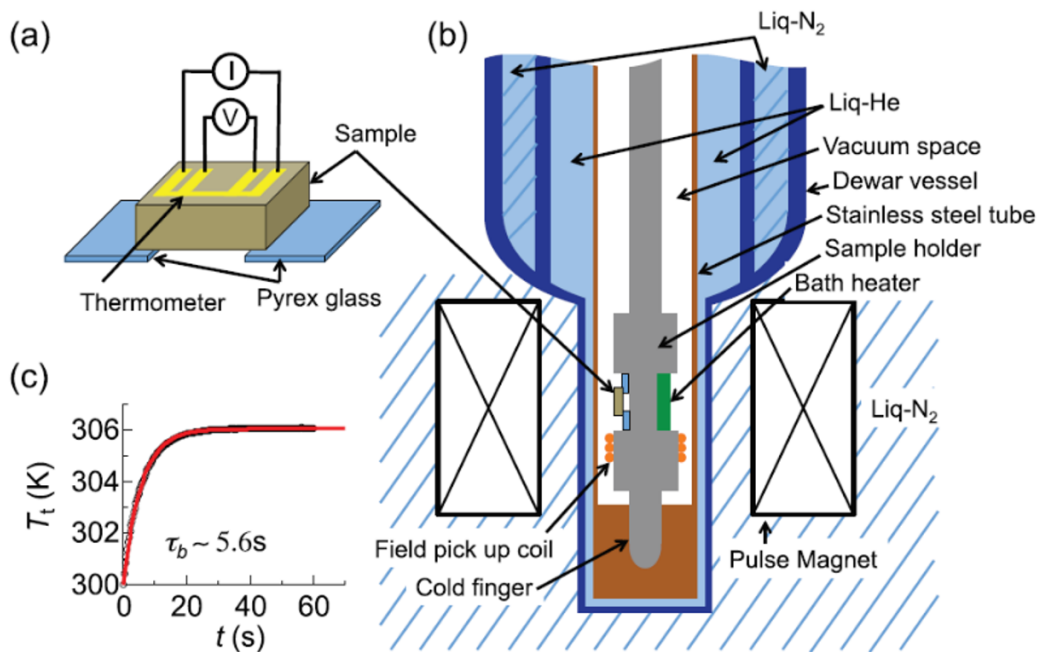


図 7.5 (a) 磁気熱量効果測定におけるサンプル周りのセットアップの概念図。(b) 磁気熱量効果測定の概念図。(c) 測定系と外部との熱緩和曲線。[116]

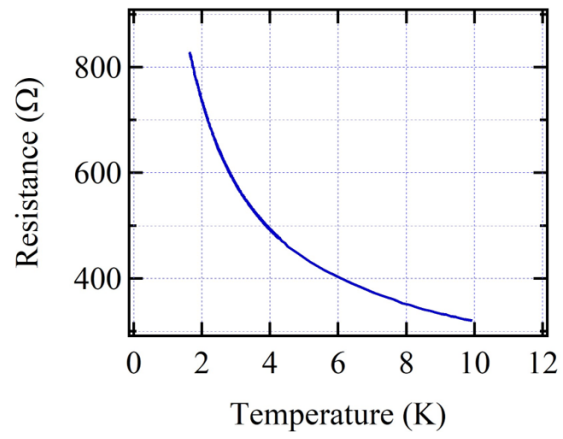


図 7.6 セルノックス温度計の抵抗の温度依存性

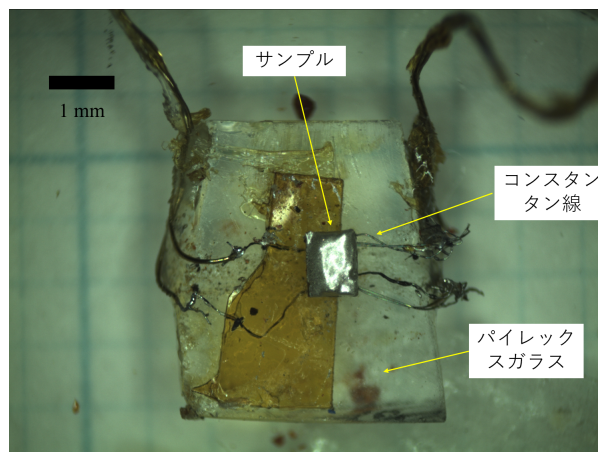


図 7.7 磁気熱量効果測定の設定アップ

7.4 実験結果と考察：仮説 A の検証

7.4.1 一巻きコイル法温度変化磁化測定

図 7.8 と図 7.9 に初期温度 3.3 K での結果を示す。図 7.8(b) を見ればわかるように、2 回の測定でバックグラウンドの形が異なっており、バックグラウンドを引くことができなかった。そのため、図 7.8(c) の dM/dt にもバックグラウンドが残ってしまい、それを積分して得られる磁化曲線（図 7.9(a) と図 7.9(c)）も信頼性の低いものである。

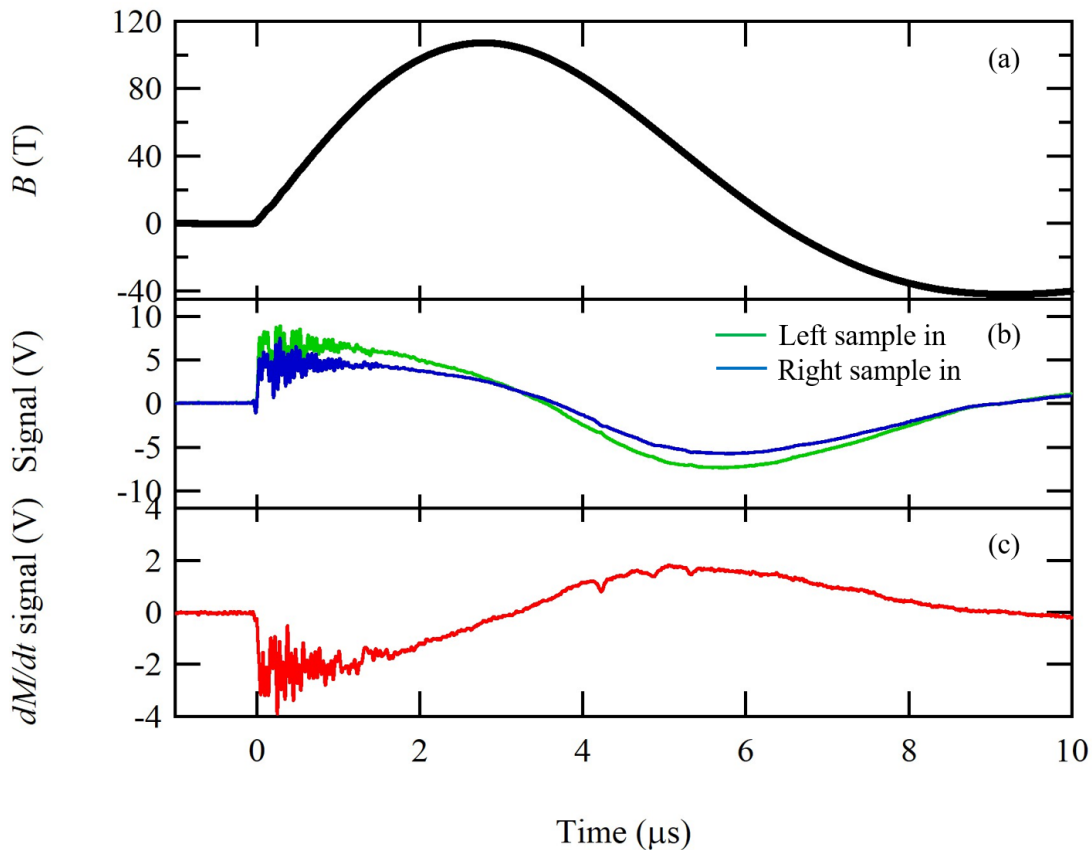


図 7.8 初期温度 3.3 K での結果。(a) 磁場波形。(b) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れたときの信号。(c) (b) の 2 回の測定を差し引いた値。

図 7.10～7.14 に初期温度を様々に変えた磁化測定の結果を示す。これらには (a) 磁場波形、(b) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号、(c)(b) の 2 回の測定を引き算したもの、(d) 磁場上昇時の磁化の磁場微分 (dM/dB)、(e) 磁場下降時の磁化の磁場微分 (dM/dB) を示す。

これら一連の実験では測定によってバックグラウンドが大きく残ってしまうものもあり、正確な磁化曲線で比較することは難しい。しかし、図 7.9(d) の矢印で示したピークは、6 章で観測された、 B_{C1}^* 、 B_{C2}^* 、 B_{C3}^* とほとんど同じ

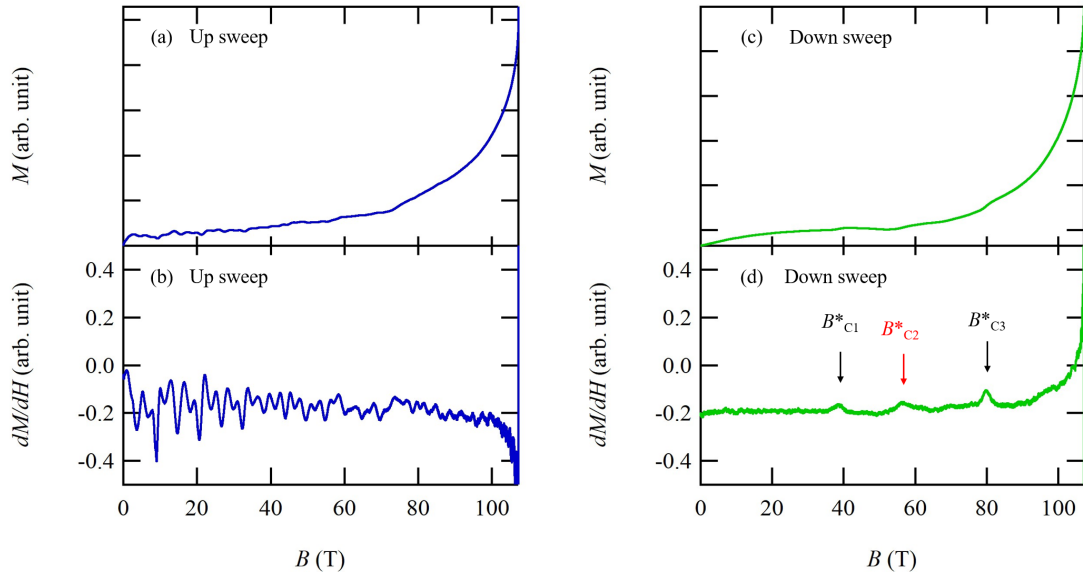


図 7.9 初期温度 3.3 K での結果。(a) 磁場上昇時の磁化曲線。(b) 磁場上昇時の dM/dB の値。(c) 磁場下降時の磁化曲線。(d) 磁場下降時の dM/dB

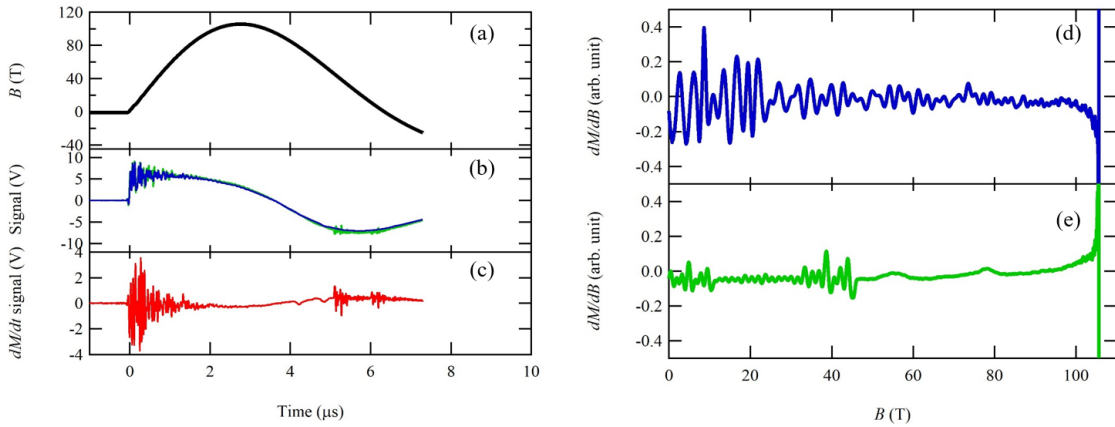


図 7.10 初期温度 7 K での測定結果。

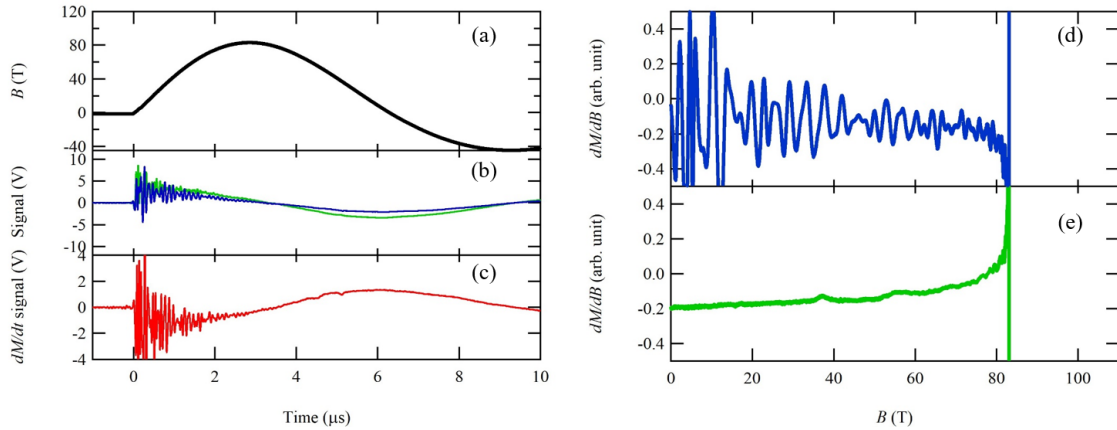


図 7.11 初期温度 9 K での測定結果。

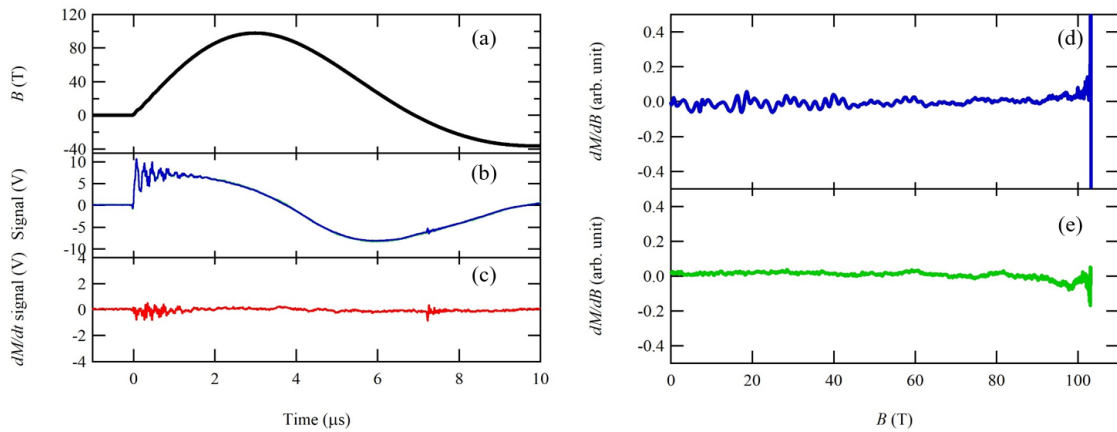


図 7.12 初期温度 15 K での測定結果。

磁場値に観測されている。すなわちこれらは、それぞれ $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ プラトーの始まりに対応していると考えられる。したがって磁場下降時の dM/dB のピークの有無で比較を行うことが可能である。図 7.15 にさまざまな初期温度での磁場下降時の dM/dB の結果を示す。これを見ると、初期温度 3.3、7、9 K では $1/4$ プラトーの始まりを示す B_{C1}^* と $1/3$ プラトーの始まりを示す B_{C2}^* が観測されている。そして 15 K でどちらのピークも同時に消えている。

もし一巻きコイル法で、スピン系の温度が極低温に下がり $1/3$ プラトーが現れるという仮説 A が正しいのであれば、一巻きコイル法で初期温度を上げていくにつれ非破壊型マグネットでの結果と一致すると期待される。すなわち、 $1/4$ プラトーの始まりを示す B_{C1}^* はそのまま残り、 B_{C2}^* だけが消失すると考えられる。しかし、そのような条件は見つからなかった。

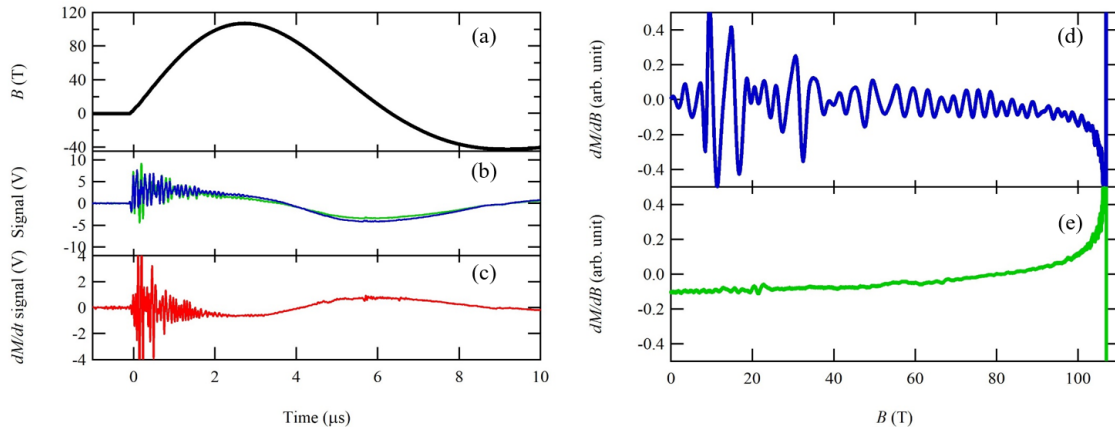


図 7.13 初期温度 20 K での測定結果。

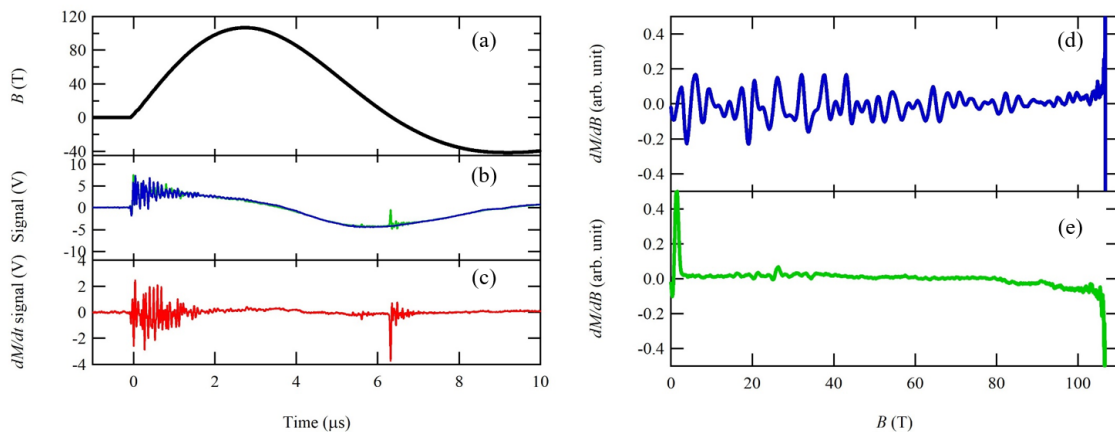


図 7.14 初期温度 30 K での測定結果。

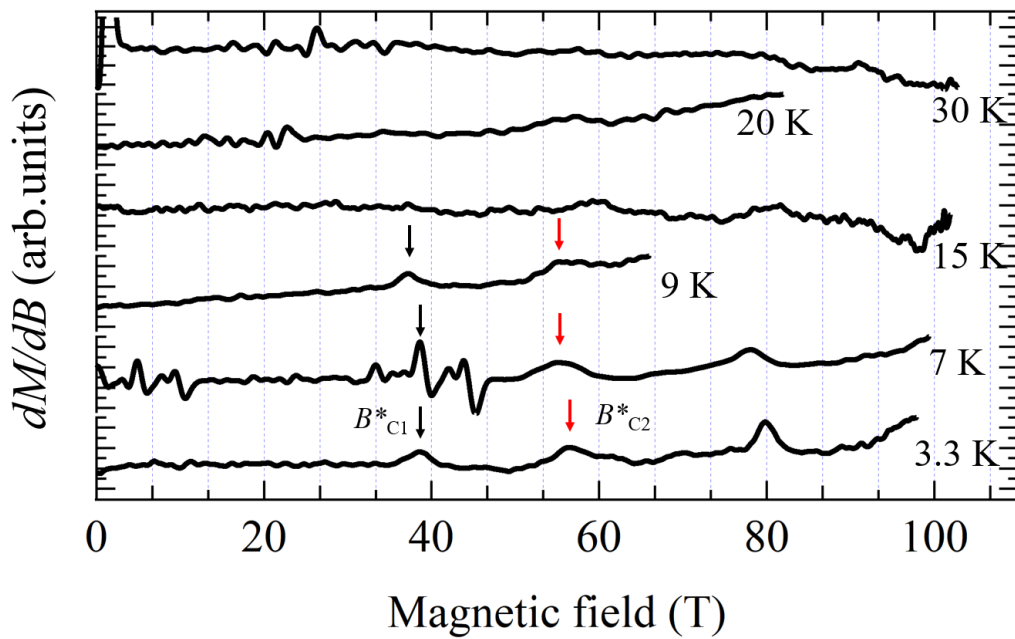


図 7.15 初期温度を変えた一巻きコイル法での磁場下降時の dM/dB の比較。それぞれの線の右側の文字は測定の初期温度を表している。黒矢印は B^*_{C1} 、赤矢印は B^*_{C2} 。

7.4.2 磁気熱量効果測定

図 7.16 に初期温度 2 K の磁気熱量効果測定の結果を示す。ゼロ磁場から数 T にかけては小さな温度上昇が見られるが、不純物の影響と考えられる。そして、スピングャップの終わる 11 T 付近にかけてスピングャップ系に特徴的な温度の減少が観測された。11 T 以降は、42 T までほとんど一定の領域が続き、42 T 付近から 1/4 プラトーが現れたことによる温度の増大が見られる。そして、57 T 付近で極大となる。

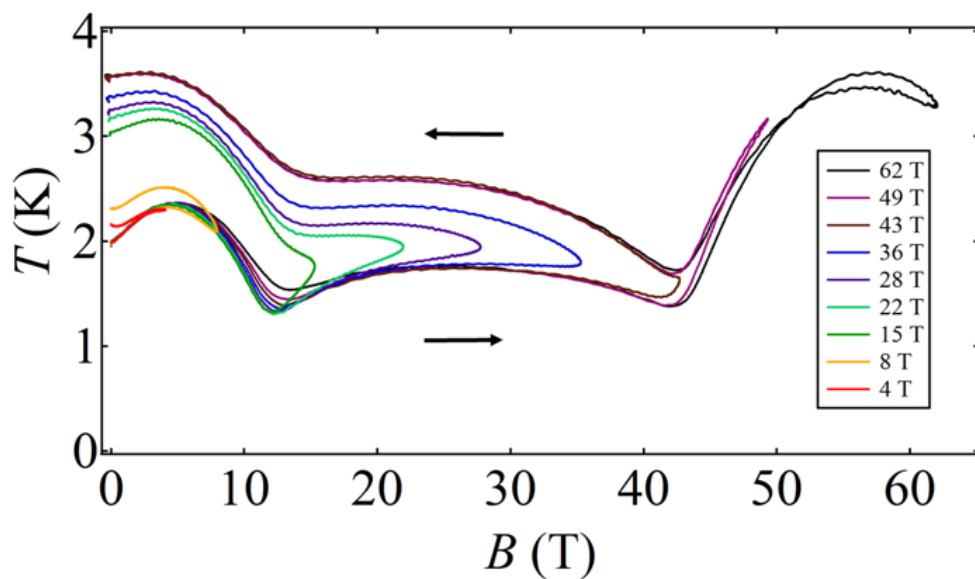


図 7.16 BIP-TENO の磁気熱量効果測定の結果。右側の磁場の値は測定の最大磁場を表している

この測定は、磁場発生には遅い磁場掃引であるパルス幅 36 ms の非破壊型マグネットを用いているが、温度条件は準断熱過程となっているため、一卷きコイルでのそれと近い環境となっている。したがって、速い磁場掃引掃引によって作られる断熱過程が新しい磁気秩序を生み出すという仮説 A が正しいのであれば、スピングャップの終わる 10 T 付近で温度は極低温となり、56 T 付近では新たな磁化プラトーが現れる振る舞いを示すはずである。しかしながら、11 T までの温度の減少は 1 K 以下と期待より小さかった。そして、等エントロピー曲線は一般的にひとつの磁化プラトーではひとつのドーム状の形を描くが [117]、得られた実験結果は 57 T 付近では極大となっている。これは 1/4 プラトーは 57 T ではプラトーのほぼ中心で、62 T 以降も 1/4 プラトーが続くことを示唆している。すなわち、この結果は先行研究での非破壊型マグネットで得られた磁化過程を支持している。以上のことから、非破壊型マグネットで断熱過程としても、一卷きコイルで得られた 55 T で 1/3 プラトーが現れる磁化過程は説明できない。

7章後半部：仮説 B の検証

7.5 仮説 B：遅い格子歪み挙動に起因したスピン-格子分離現象

仮説 B は格子変形に関するものである。BIP-TENO が磁場の発生時間によって異なる磁化過程を示す理由として、遅い磁場掃引では磁化過程に格子変形が伴うが、速い磁場掃引には格子系は追随せずスピン系のみが磁場に応答するために異なる磁化過程が現れるのではないかと考えた。これまでに BIP-TENO において磁気歪みの報告例はないが、強いスピン-格子結合があると予想し、顕著な磁歪が起こると仮定した。さらに、この仮説を検証するために、磁歪測定を高速パルス磁場中で行い、磁歪の有無とそのダイナミクスを調べた。実験技術的には、パルス幅可変マグネットを開発し、その下で Fiber Bragg Grating (FBG) による磁歪測定を行った。

7.6 パルス幅可変マグネットの開発

7.6.1 マグネットの作成

先に述べたように、既存の強磁場発生施設には一巻きコイル法の数マイクロ秒と非破壊型マグネットの数ミリから数十ミリ秒の間の磁場発生時間を連続的に変化できる装置はない。そこで、本研究では最大 20 T でパルス幅を数ミリ秒～数百マイクロ秒で数段階で制御できるマグネットを開発した。

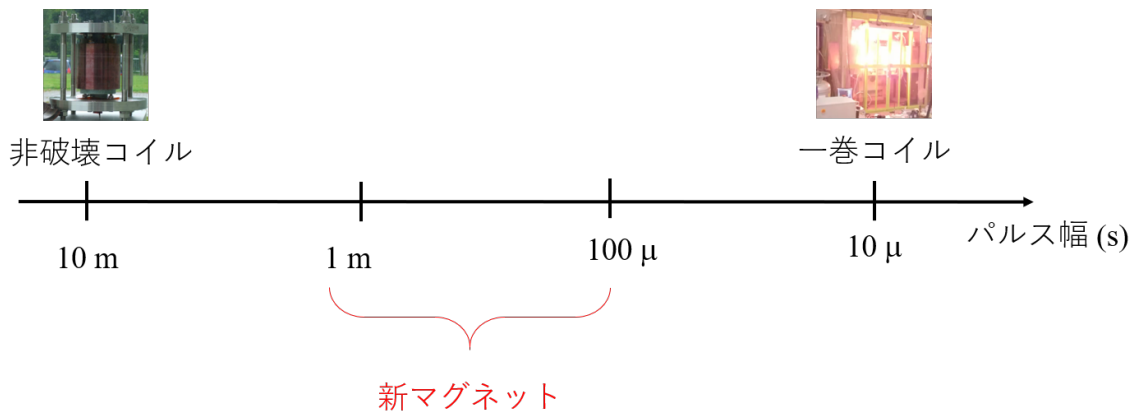


図 7.17 磁場発生装置とパルス幅。

図 7.18 に開発したパルス幅可変マグネットの模式図を示す。コイルは 1 本目の導線で 1~3 層 (コイル A)、2 本目の導線で 4~11 層 (コイル B)、3 本目の導線で 12~21 層 (コイル C) を巻く。これらの導線を様々な配線で電源につなげることで、コイルの合成インダクタンスを変化させ、パルス幅を変えることができる。導線には 1 φ の Ag-Cu 線を用いた。以下に作成の手順を示す。

まず、コイルを巻くための土台を繊維強化プラスチック FRP で作成した (図 7.19、図 7.20)。また、中心には 5 φ のステンレスの芯をエポキシ系接着剤スタイキャスト 1266 で固定した。このときステンレスロッドの表面はスプレー状のテフロンコート剤でテフロン処理しておく。

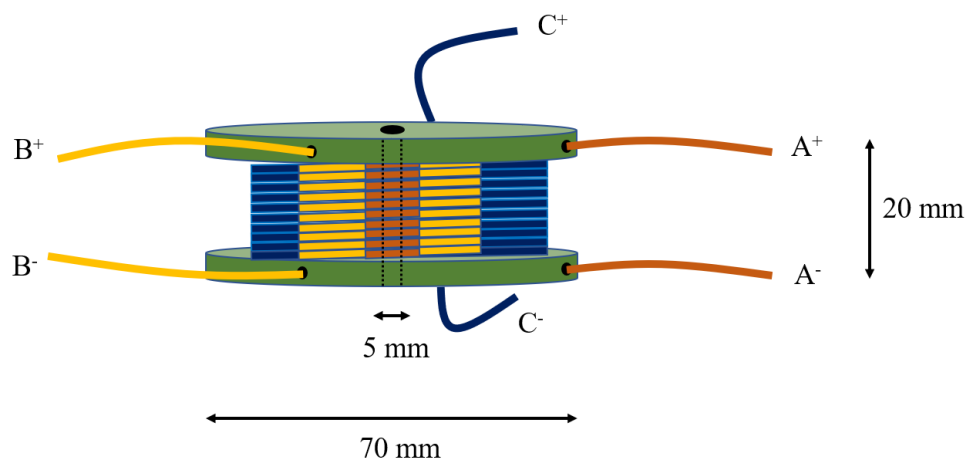


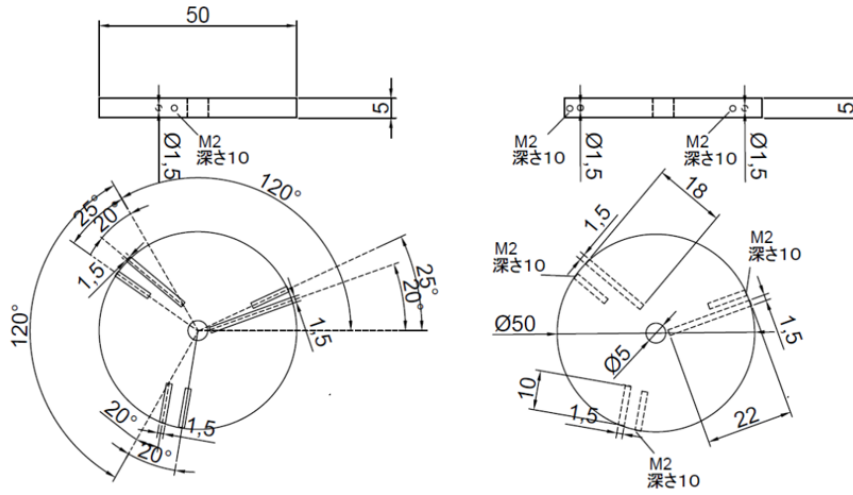
図 7.18 パルス幅可変マグネットの概念図。コイル A の高電圧側を A^+ 、低電圧側を A^- と表す。コイル B、コイル C についても同様に B^+ 、 B^- 、 C^+ 、 C^- と表す。

図 7.21 にマグネット作成の手順を、図 7.22 に実際のマグネット作成の様子を示す。最後にマグネット補強のためガラス繊維を外側に巻き、スタイキャスト 1266 で固めた。その後、プレス機でステンレス芯を抜いた。

次に、コイルと電源をつなぐ 3 本の同軸ケーブルを作製した。同軸ケーブルは内側から、銅線 (1.4φ)、テフロンチューブ (内径 1.5 mm、外径 2.5 mm)、銅管 (内径 3 mm、外径 4 mm)、FRP 筒 (内径 4.2 mm、外径 6 mm) とした。内側の銅線をコイルの高電圧側、外側の銅管をコイルの低電圧側に圧着端子で接続した (図 7.23)。

さらに、FRP 製の電極支えとステンレス製フランジを設計し (図 7.24)、エポキシ系接着剤ニトフィックス SK-299 でマグネットに接着した (図 7.25)。

(a) 材質 FRP



(b) 材質 FRP

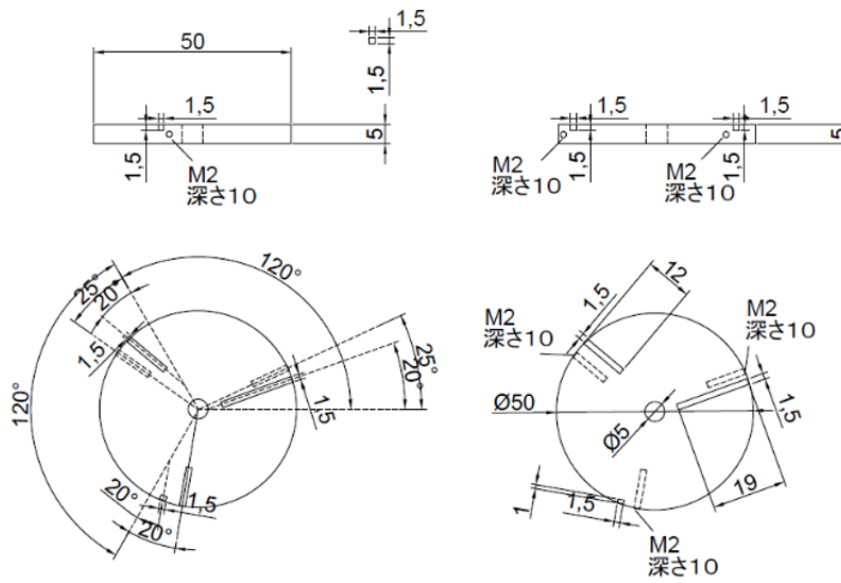


図 7.19 (a) 土台上部の設計図。(b) 土台下部の設計図。

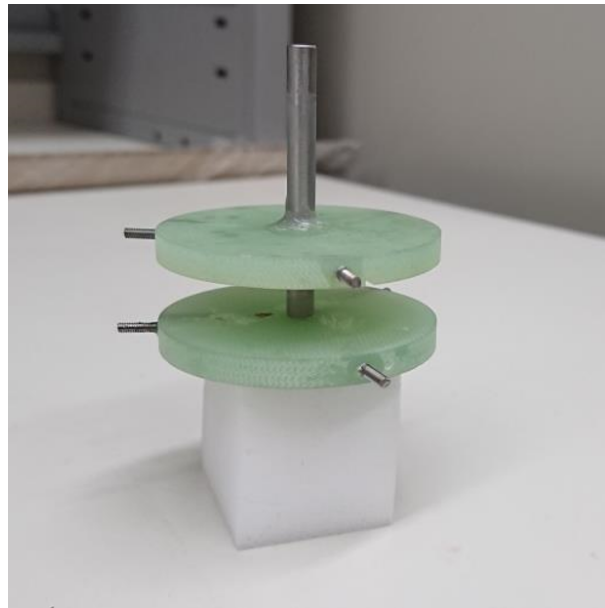


図 7.20 土台の写真。

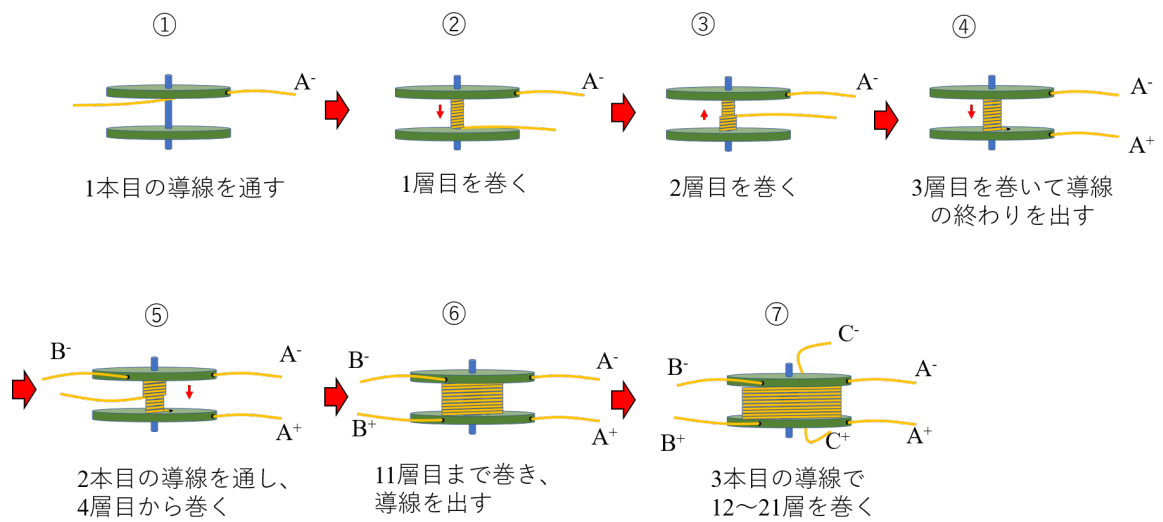


図 7.21 マグネット作成の手順。

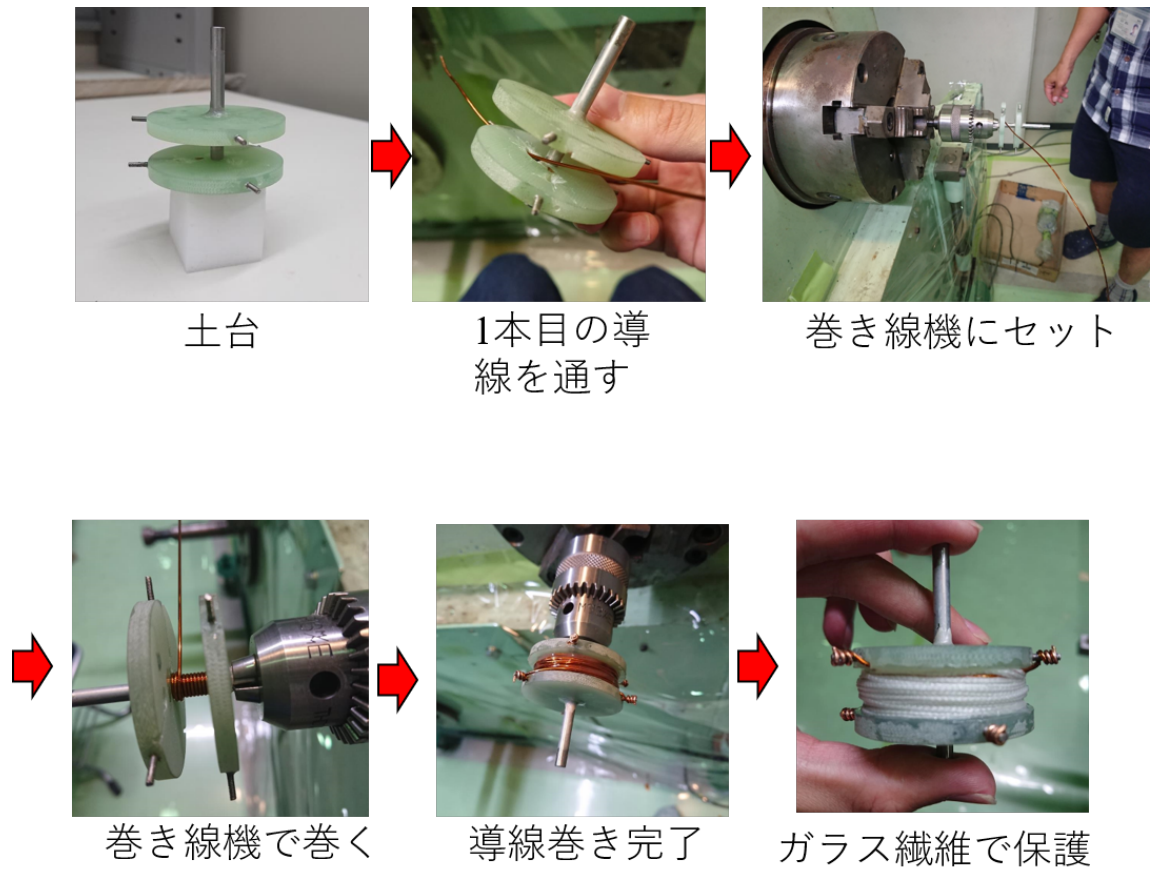


図 7.22 マグネット作成の様子。

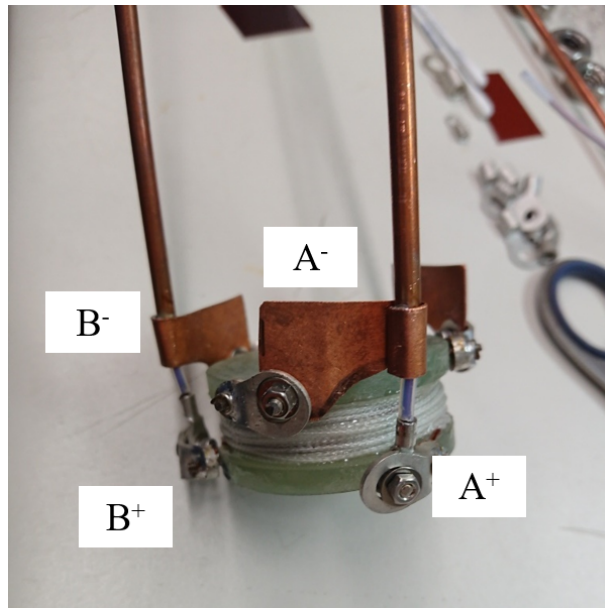
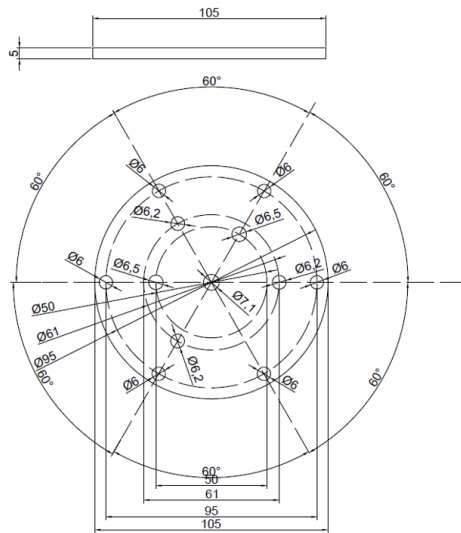


図 7.23 コイルと同軸線の接続。

(a)

材質:SUS



(b)

材質
FRP

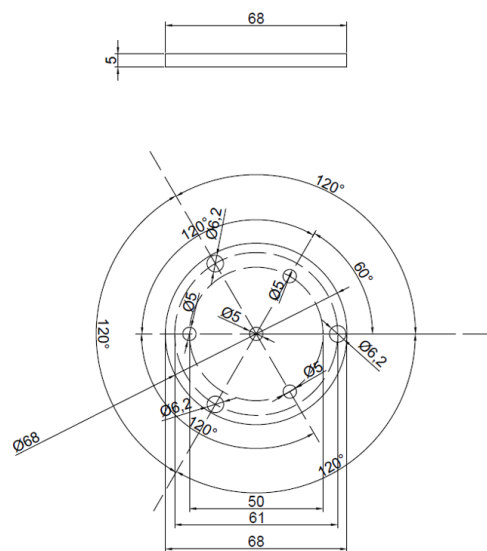


図 7.24 (a) マグネット上部フランジの設計図。(b) 電極支えの設計図。

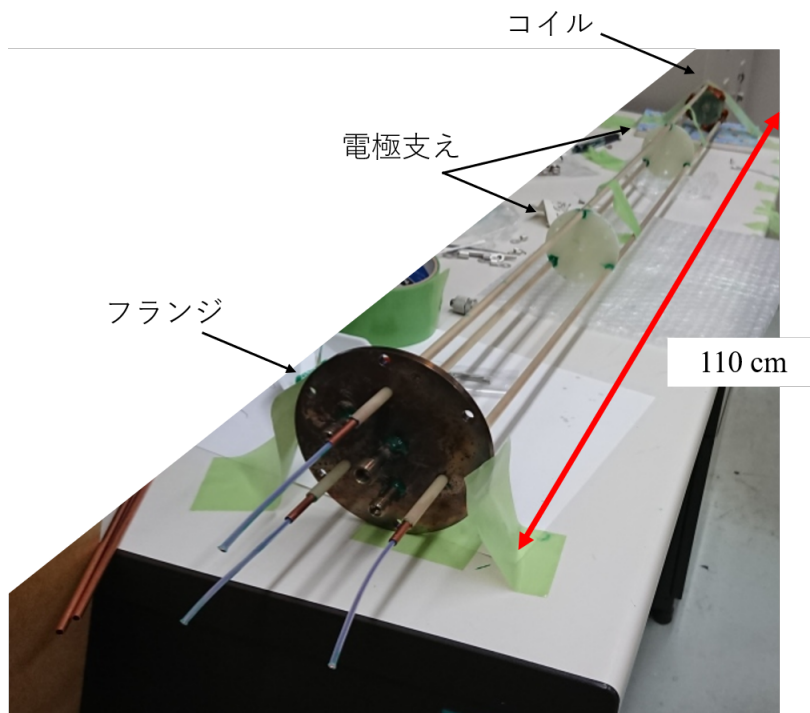


図 7.25 マグネットの全体

7.6.2 パルス幅可変マグネットにおける磁場発生

作成したマグネットの上部は図 7.26(a) のようになっており、3つのコイルを様々な配線することが可能である。ひとつの例として、A、B、Cを並列につないだ場合を図 7.26(b) に示す。コイル A、B、C と、これらを様々な組み合わせで配線したときの合成インダクタンスを表 7.1 に示す。

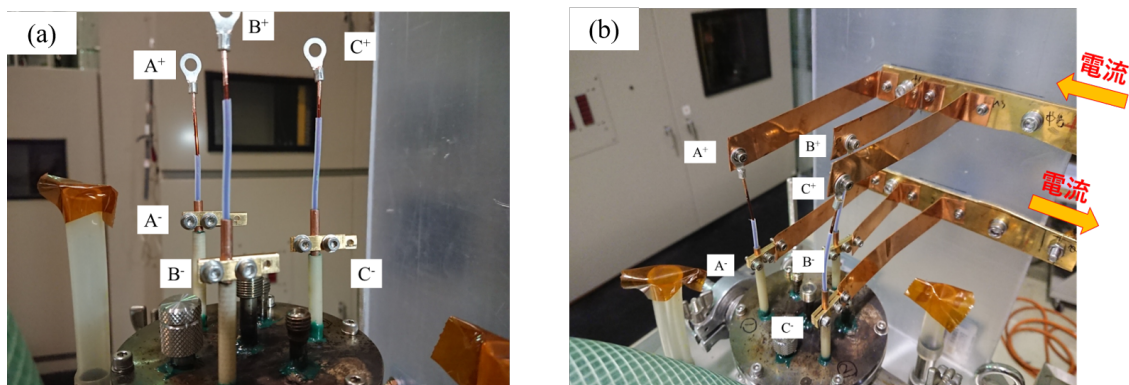


図 7.26 (a) マグネットの上部。(b)3つのコイルを並列につないだ場合。

表 7.1 コイルの組み合わせと合成インダクタンス

コイル	L (μH)
A	3.1
B	44.9
C	165.1
ABC 並列	4.1
AB 直列	58.4
ABC 直列	320.5

電気容量 0.8 mF、または 1.6 mF のコンデンサーに数百~1500 V 充電し磁場発生を行った。得られた磁場波形を図 7.27 に示す。パルス幅が最短で 200 μs 、最長で 2.2 ms、そしてその間を数段階で制御することのできる磁場発生を実現している。

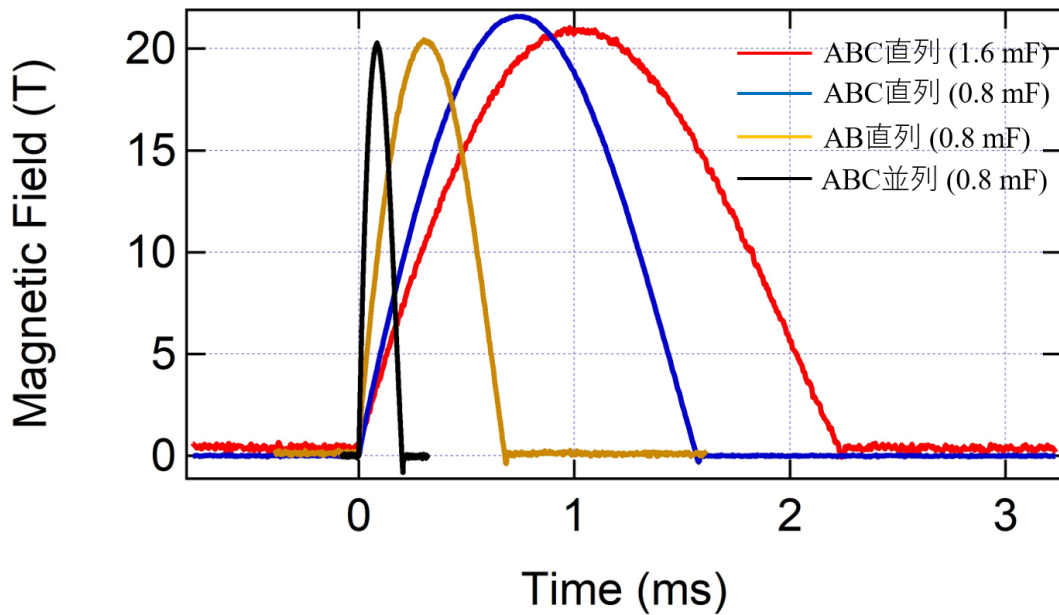


図 7.27 パルス幅可変マグネットによる磁場波形。

7.7 実験手法：仮説 B の検証

本研究では、先に述べた仮説 B の検証のために、BIP-TENO の磁歪の掃引速度依存性を調べた。具体的には、パルス幅可変マグネット（最大磁場 20 T）およびパルス幅 36 ms（最大磁場 45 T）の非破壊型マグネットを用いて、Fiber Bragg Grating (FBG) による磁歪測定を行った。ここでは、FBG によるパルス磁場中での磁歪測定について説明する。

FBG とは光ファイバーの内部に回折格子を形成したものである。回折格子の間隔を d とすると、 $\lambda = 2nd$ (n は整数) の条件を満たす波長の光が反射する。FBG にサンプルを接着し、FBG 内部の回折格子が Δd 伸び縮みしたとすると、反射光の波長も $\lambda = 2n(d + \Delta d)$ と変化する。この波長の変化 $\Delta\lambda = 2n\Delta d$ を検出することにより磁歪をとらえることができる。

FBG は定常磁場下では、 $\Delta L/L \sim 10^{-8}$ ほどの分解能があるが [118]、パルス磁場中においては、測定時間の短さから、高周波の測定周波数が要求され、さらに電氣的ノイズなどの影響から難易度の高い測定となる。パルス磁場中での FBG による磁歪測定は、測定周波数 47 kHz、 $\Delta L/L \sim 10^{-7}$ の精度での測定が可能であり [119]、非破壊型パルスマグネットを用いた報告もされている [120–122]。

近年、Ikeda らによって、さらに高速の測定周波数 100 MHz のパルス磁場中での FBG 磁歪測定システムが開発され、パルス幅の短い 7 μ s の一巻きコイル法で 150 T までの磁歪測定が報告された [123]。本研究においてはこの測定システムを適用し、磁歪測定を行った。

図 7.29 に測定系の概略図を示す。レーザー光源である Mode-locked Er-doped fiber laser からは 100 MHz の周波

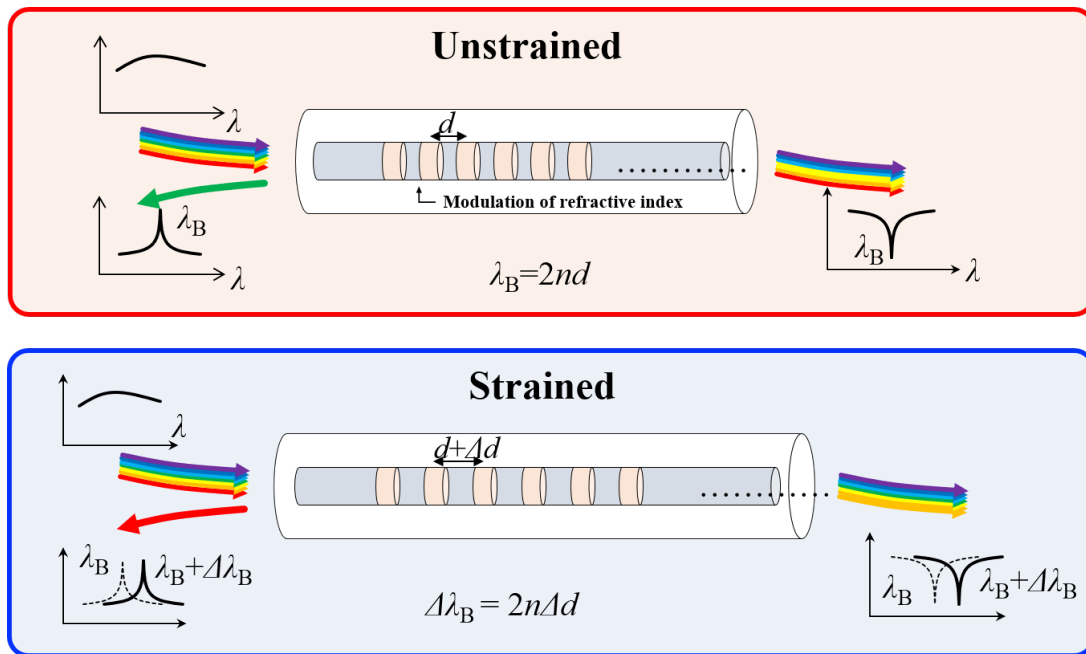


図 7.28 Fiber Bragg Grating(FBG) の仕組み。

数で 1550 nm を波長中心とし 60 nm の波長幅を持つ光が出る。Tunable Optical Filter Module で図 7.29(b) のように特定の波長以上の光をカットする。このとき、ゼロ磁場での反射光のピークの中心でフィルターをかける。実際の測定で用いたフィルターは図 7.29(b) の (B) である。そして、光はサンプルが張り付いた FBG に入射し、回折格子の間隔によって決まった、特定の波長が反射する。InGaAs avalanche photodetector (APD) により光が電気信号に変換され、最後にオシロスコープで光の強度を検出する。

もしサンプルが伸び FBG 内部の回折格子の間隔も伸びると、反射光の波長は高波長側にずれる。サンプルに入射する光は特定の周波数以上の光をカットしているので、検出される光の強度が減る。逆に、サンプルが縮むと検出される光の強度が増える。検出された光の強度変化をサンプルの磁歪 $\Delta L/L$ に変換する。

図 7.31 は実験に使用した BIP-TENO と FBG の写真、図 7.32 は掃引速度可変マグネットを用いた磁歪測定の際の実験室の写真である。FBG とサンプルの接着にはスタイキャスト 1266 およびニトフィックスを用いた。サンプルはクライオスタットの液体 He 層に直接浸け、4.2 K で測定を行った。また、磁場印加および磁歪は c 軸方向（梯子の Leg 方向）での測定を行った。

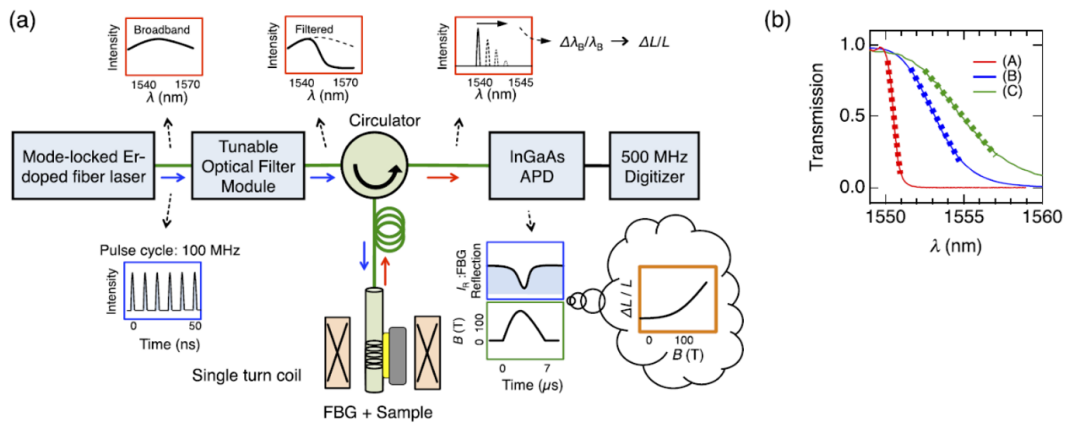


図 7.29 (a)FBG による磁歪測定システム。(b)Optical Filter を通した透過スペクトル。[123]

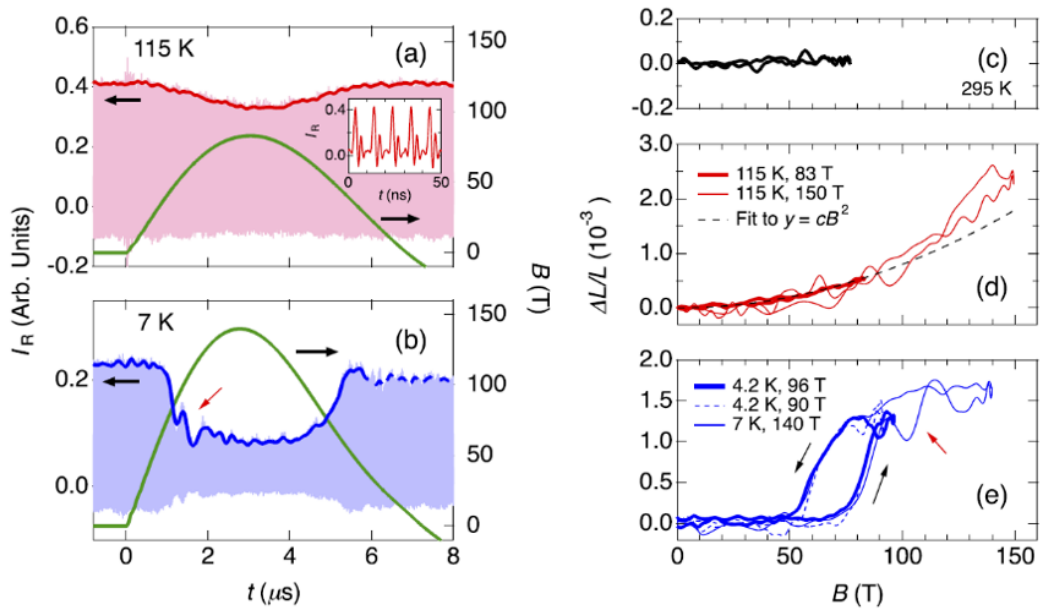


図 7.30 LaCoO₃ の一卷きコイルでの磁歪測定 [123]。(a)115 K での磁場と検出光の時間依存性。(b)7 K での磁場と検出光の時間依存性。(c)295 K での磁歪測定の結果。(d)115 K での磁歪測定の結果。(e)4.2 K および 7 K での磁歪測定の結果。

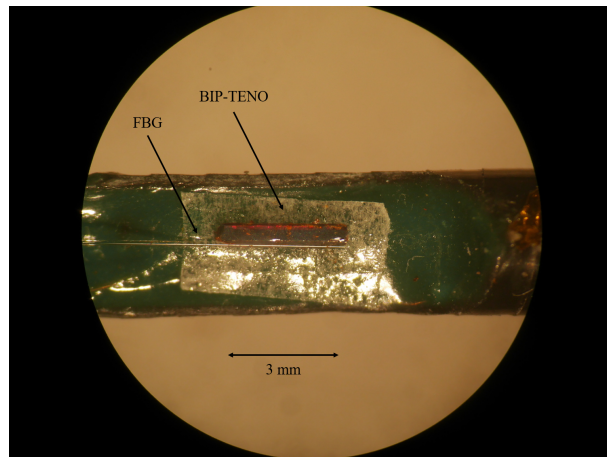


図 7.31 磁歪測定を行った FBG と BIP-TENO の写真。

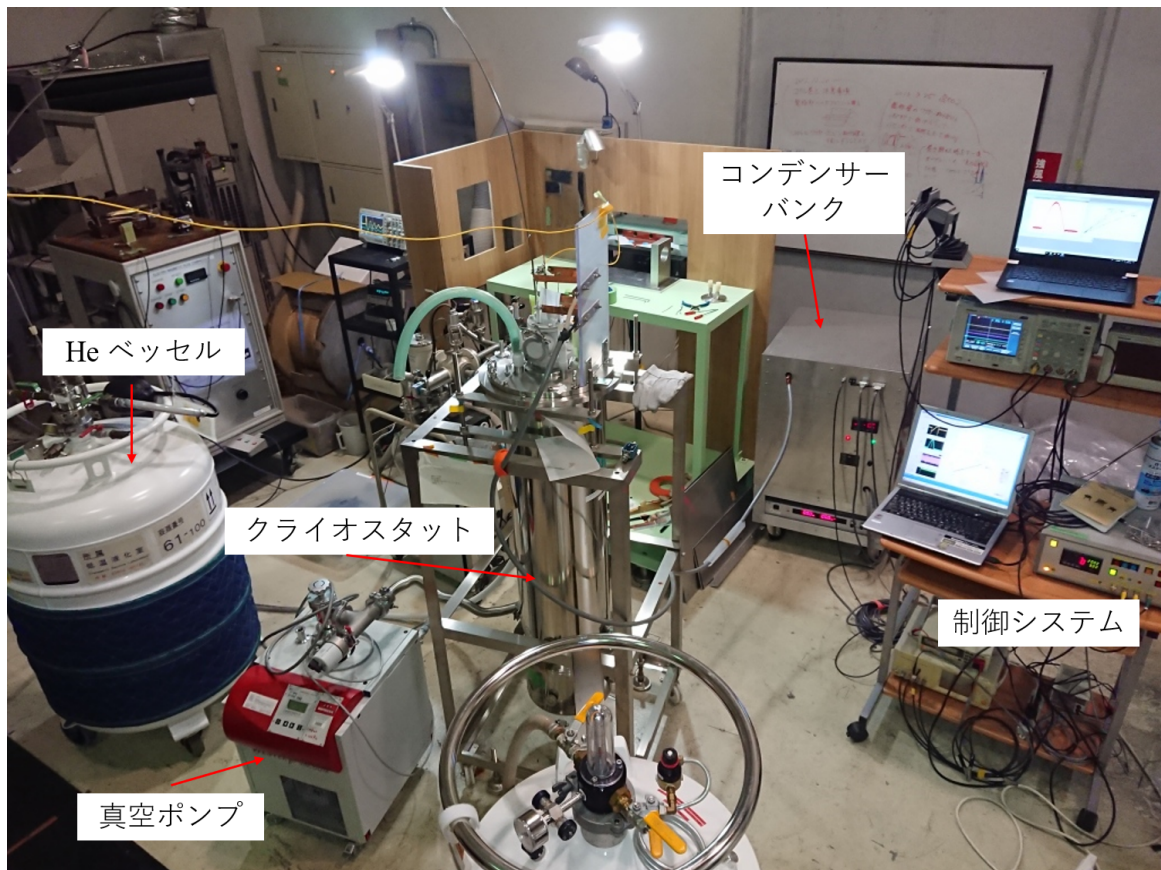


図 7.32 掃引速度可変マグネットを用いた磁歪測定の実験室の様子。

7.8 実験結果：仮説 B の検証

まず、掃引速度を定義する。20 T までの到達時間から磁場/時間 (T/s) を求め、これを磁場の掃引速度として定義する。発生した磁場のパルス幅と磁場の掃引速度の関係を表 7.2 に示す。

表 7.2 磁場の発生時間と掃引速度の関係

磁場発生時間 (ms)	掃引速度 (T/s)
36 (非破壊型マグネット)	5.3×10^3
2.2	2.5×10^4
1.6	4.0×10^4
0.7	7.4×10^4
0.2	2.7×10^5
7×10^{-3} (一巻きコイル)	5.0×10^7

図 7.33 および図 7.34 にパルス幅可変マグネットでの磁歪測定の結果を示す。図 7.33 はそれぞれの測定での磁場波形と FBG から反射した光の強度変化である。磁場掃引速度の最も遅い 2.5×10^4 T/s および 4.0×10^4 T/s の測定では磁場印加に伴い、光の強度が増大している。これは、格子が Leg 方向に縮んでいることを表している。そして、磁場掃引速度 7.4×10^4 、 2.7×10^5 T/s では磁場印加に対して光の強度変化は見られない。

図 7.33 の結果を磁歪 $\Delta L/L$ に変換したものを図 7.34 に示す。磁場掃引が 2.5×10^4 T/s および 4.0×10^4 T/s の測定では磁場上昇時に 10 T 付近から格子が縮んでいる振る舞いが観測された。磁場下降時の 10 T 以下では磁歪の値が正となっているが、放電時のパルスマグネットの機械振動がまわりの支持構造物を介して伝達したために生じた信号で、本質的なものではないと考えている。そして、磁場掃引速度 7.4×10^4 T/s および 2.7×10^5 T/s の測定では磁場印加による磁歪の変化は見られない。

図 7.35 に磁場掃引速度 5.3×10^3 T/s、パルス幅 36 ms の非破壊型マグネットでの 45 T までの磁歪測定の結果を示す。図 7.35(a) から、磁場印加による検出光の強度の増大が見られる。図 7.35(b) は図 7.35(a) の結果を磁歪 $\Delta L/L$ に変換したものである。10 T まではほとんど変化していない。これは約 10 T までのスピンギャップを反映していると考えられる。その後、10-40 T にかけて磁化の増大に伴う梯子の Leg 方向への縮みを観測した。

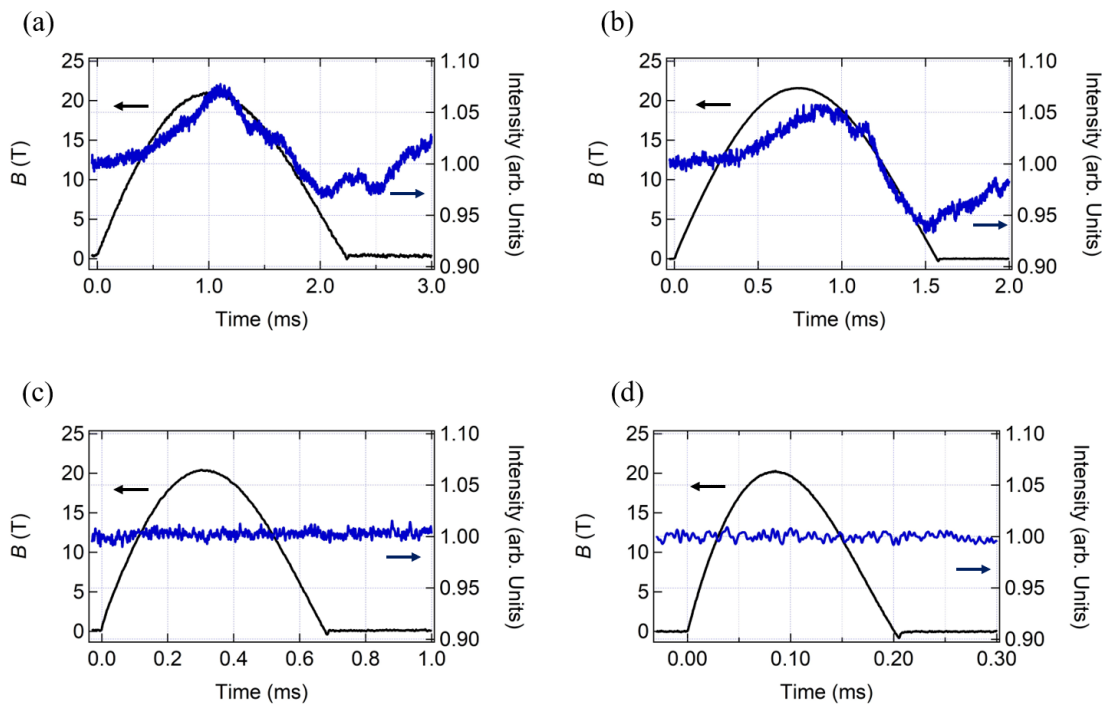


図 7.33 パルス幅可変マグネットでの磁歪測定の結果。磁場と検出した光の強度。(a)-(d) は磁場掃引速度 (T/s) がそれぞれ、 2.5×10^4 、 4.0×10^4 、 7.4×10^4 、 2.7×10^5 の結果。

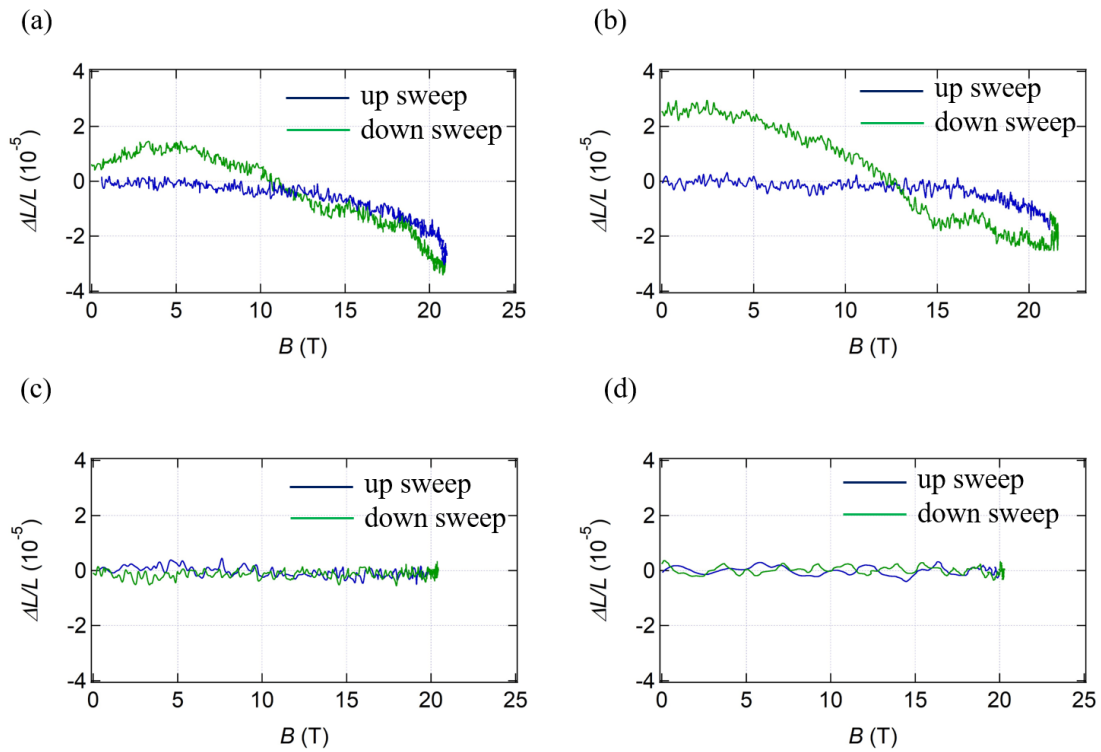


図 7.34 パルス幅可変マグネットでの磁歪測定の結果。(a)-(d) は磁場掃引速度 (T/s) がそれぞれ、 2.5×10^4 、 4.0×10^4 、 7.4×10^4 、 2.7×10^5 の結果。

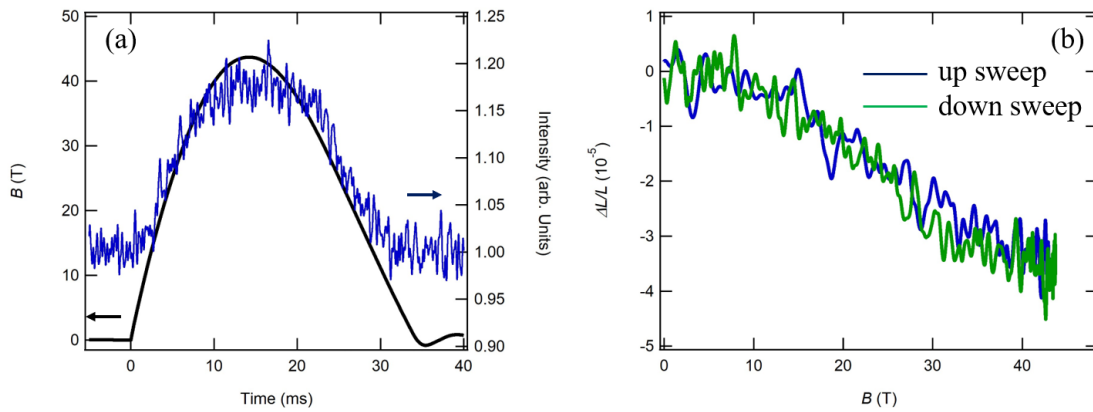


図 7.35 磁場掃引速度 5.3×10^3 T/s、パルス幅 36 ms の非破壊型マグネットでの磁歪測定の結果。(a) 磁場と検出光の時間依存性。(b) 磁歪の磁場依存性。

7.9 考察：仮説 B の検証

磁場掃引速度の最も遅い、磁場掃引速度 5.3×10^3 T/s(パルス幅 36 ms) の非破壊型マグネットでの結果 (図 7.35(a)) を見ると、観測された光の強度は最高磁場で時間を対して対照的であり、磁歪 $\Delta L/L$ の変化を見ても磁場上昇時と下降時で一致している。しかしながら、磁場掃引速度 2.5×10^4 T/s の実験では検出した光の強度のピークは最高磁場より 0.12 ms ほどの遅れが見られる (図 7.33(a))。さらに 4.0×10^4 T/s の測定ではその遅れは 0.15 ms とさらに遅れている (7.33(b))。図 7.36 にすべての測定での磁場上昇時の磁歪の比較を示す。これを見ると、 4.0×10^4 T/s では磁歪変化はあるものの、その変化は鈍っている。そして、 7.4×10^4 T/ 以上では格子は速い磁場に追随していない。

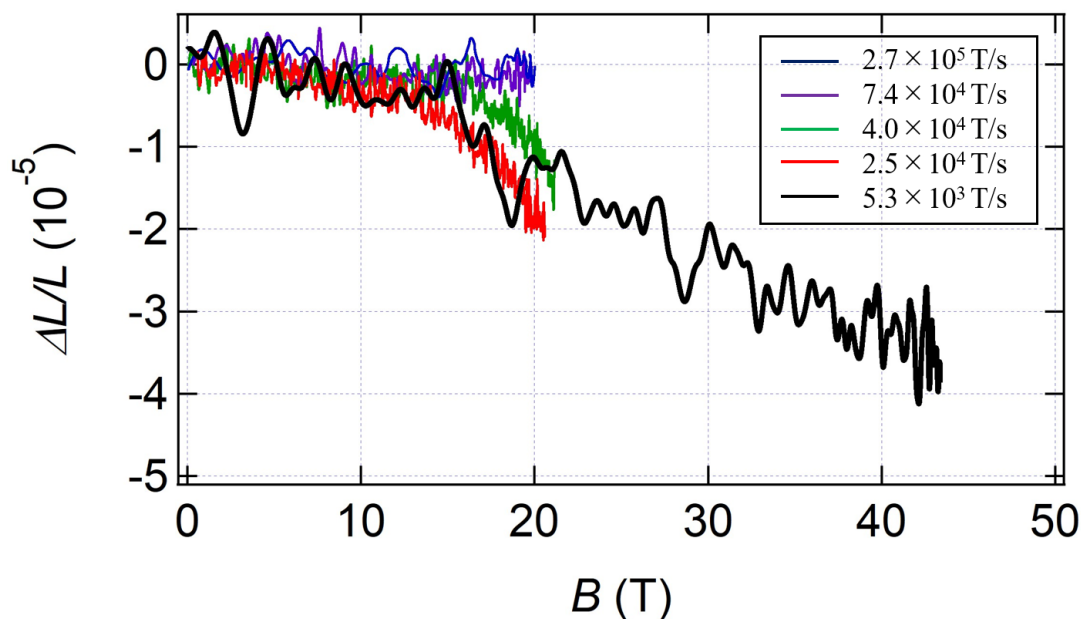


図 7.36 磁場掃引速度を変えた磁歪測定の結果の比較 (磁場上昇時)。

次に、格子が梯子の Leg 方向に縮んでいるということに関する考察を行う。非自明の磁化プラトーである $S = 1$ スピラダー系における $1/4$ プラトーは梯子の Leg 方向の次近接相互作用 J_3 によって現れる。そして、数値計算においては J_3 を大きくしていくことで、 $1/4$ プラトーの幅は長くなるということが分かっている (図 7.37) [98]。

磁歪測定では磁場掃引速度が遅い磁場では、格子は磁場印加により梯子の Leg 方向に縮んでいるため、図 7.37 の J_3 は強くなっていると考えることができる。つまり、 $1/4$ プラトーを安定化するように格子変形している。

そして、マイクロ秒磁場発生の一巻きコイル法の速い磁場掃引では格子は追随できないために、 $1/4$ プラトーは長く続かず非破壊型マグネットでの磁化過程とは異なる磁化過程が現れた。さらに、その結果、磁化プラトーまでが出現した。一巻きコイルで観測された $1/3$ プラトーはこれまでに報告例のない高速磁場掃引誘起磁化プラトーである。

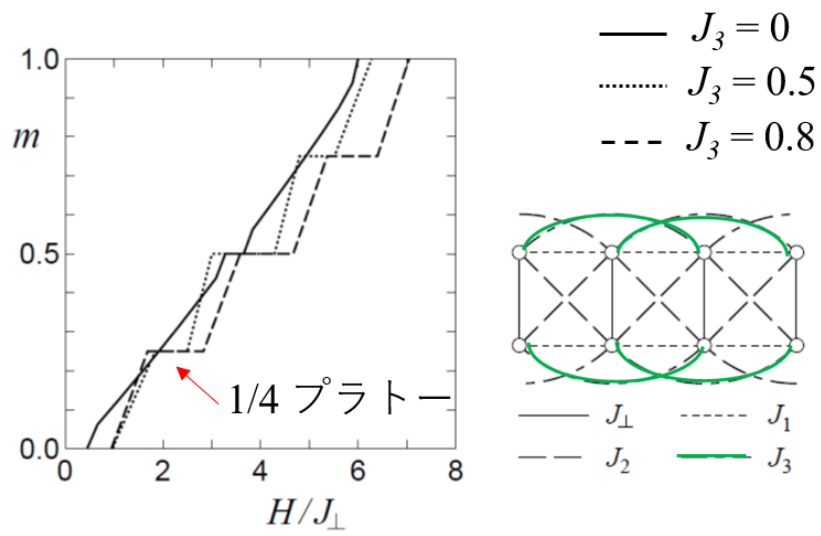


図 7.37 厳密対角化による $S = 1$ ラダーの計算結果。 $J_{\perp} = J_1 = 1.0$, $J_2 = 0$ とし、 $J_3 = 0, 0.5, 0.8$ と変化させた磁化曲線。 [98]

7.10 まとめ

6章での一巻きコイル法での磁化測定から明らかになった BIP-TENO の磁化過程の掃引速度依存性を明らかにするために、2つの仮説を立て、検証する実験を行った。

仮説 A：断熱過程による超低温の実現、を明らかにするために、パルス幅 $7 \mu\text{s}$ の一巻きコイル法での初期温度を変えた磁化測定とパルス幅 36 ms の非破壊型マグネットを用いた磁気熱量効果測定を行った。仮説 A が正しいのであれば、一巻きコイル法での初期温度を変えた測定では、初期温度を上げていくといずれ非破壊型マグネットで得られる磁化過程と一致することが期待される。また、磁気熱量効果測定では、スピングャップの終わる磁場で極低温となり、 55 T 付近では新たな磁気秩序が現れる振る舞いが観測されると期待される。しかしながら、どちらの実験も期待された結果とは異なり、仮説 A から BIP-TENO の磁化過程の掃引速度依存性を説明することはできないということがわかった。

仮説 B：遅い格子歪み挙動に起因したスピン-格子分離現象、を明らかにするために、パルス幅 36 ms （磁場掃引速度 $5.3 \times 10^3 \text{ T/s}$ ）の非破壊型マグネットを用いて 45 T まで、また本研究で開発したパルス幅可変マグネットを用いて 20 T までの磁歪測定を行った。パルス幅可変マグネットは磁場の掃引速度を一巻きコイル法の $5.0 \times 10^7 \text{ T/s}$ と非破壊型マグネットの $5.3 \times 10^3 \text{ T/s}$ の間である $2.7 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^4 \text{ T/s}$ で段階的に制御できるマグネットである。磁歪測定の結果から、掃引速度の遅い $5.3 \times 10^3 \text{ T/s}$ では格子は磁場に応答し、 $10 \sim 40 \text{ T}$ まで梯子の Leg 方向に縮んでいることが分かった。そして、この磁歪変化は $4.0 \sim 7.4 \times 10^4 \text{ T/s}$ を境に、速い磁場掃引には格子は磁場に追従できないということが明らかとなった。これは仮説 B を支持している。

先行研究における数値計算 [98] から、格子の Leg 方向への縮みは $1/4$ プラトールを安定化するように変形していると考えることができる。BIP-TENO は速い磁場掃引に格子系は置き去りにされスピン系のみが磁場に応答し（スピン-格子分離現象）、磁場の掃引速度により異なる磁化過程が現れた。特に一巻きコイル法で観測された $1/3$ プラトールは高速磁場誘起磁気秩序であると結論した。

第 8 章

本研究の結論

本章では本研究の結論を述べる。

- BIP-BNO の超強磁場磁化過程

BIP-BNO に関して、100 T までの磁化測定を行い、飽和までの磁化過程を明らかにした。その結果、BIP-BNO は有機物として初の反強磁性 $S = 1/2$ ハイゼンベルグ型スピラダー系物質であるということを明らかにした。また、量子モンテカルロ法による数値計算でフィットすることにより、スピン間の相互作用を $J_{\perp}/k_B = 65.7$ K、 $J_{\parallel}/k_B = 14.1$ K と見積もった。

測定に関しても、試料からの信号が極めて小さい有機物において、誤差 3 % 程度での精度の高い磁化曲線を得た。本研究において一巻きコイル法での磁化測定が有機磁性体においても可能であるということを示した。

- BIP-TENO の超強磁場磁化過程

$S = 1$ スピラダー物質 BIP-TENO に関して、100 T までの磁化測定を行い、新たに $1/3$ 、 $1/2$ プラトリーの 2 つの磁場誘起相を発見した。現段階では $1/3$ プラトリーに関してはその量子状態は未解明であり、今後の理論的研究の発展を期待する。

また、BIP-TENO の磁化過程は磁場のパルス幅 7 ms の非破壊型マグネットと、7 μ s の一巻きコイル法では異なっており、磁化過程に磁場の掃引速度依存性があるということを明らかにした。特に一巻きコイル法で観測された $1/3$ プラトリーは、非破壊型マグネットの測定では $1/4$ プラトリーが続いている磁場領域で現れ、速い磁場掃引が $1/3$ プラトリーを誘起していることを見出した。

- BIP-TENO におけるスピン-格子分離現象

BIP-TENO で見られる磁化過程の掃引速度依存性について以下に示す 2 つの仮説を立てアプローチした。

仮説 A : 断熱過程による超低温の実現

仮説 B : 遅い格子歪み挙動に起因したスピン-格子分離現象

仮説 A を検証するために、非破壊型マグネットを用いた磁気熱量効果測定と一巻きコイル法での初期温度を変えた磁化測定を行った。これら 2 つの実験から、仮説 A は否定された。

仮説 B を検証するために、磁場の発生時間を一巻きコイル法と非破壊型マグネットの間で段階的に変化させることのできるマグネットを開発し、それを用いて 20 T までの磁歪測定を行った。その結果、BIP-TENO は磁場掃引速度 $4.0 \sim 7.4 \times 10^4$ T/s 付近を境にそれよりも速い磁場掃引には格子は追随してこないということが分かった。また、パルス幅が十分に長い 36 ms の非破壊型マグネット (20 T までの磁場掃引速度 5.3×10^3 T/s) においては 40 T までの磁歪測定を行い、格子は 10-40 T にかけて梯子の Leg 方向に縮んでいるということを明らかにした。これらの結果は、仮説 B を支持する。

本研究において、速い磁場掃引には格子が追随せずスピン系のみが磁場に応答する「スピン-格子分離現象」と、その結果、磁化プラトーが誘起される「高速磁場掃引誘起磁気秩序」という 2 つの新しい現象を発見した。

- スピンラダー系の理解

本研究において $S = 1/2$ 系 BIP-BNO と $S = 1$ 系 BIP-TENO の 2 つの類似した物質について磁化過程を明らかにし、BIP-TENO においては従来報告のある $1/4$ プラトーに加えて、新規な $1/3$ 、 $1/2$ プラトーが現れることから、 $S = 1$ の 2 本足スピンラダーが $S = 1/2$ と本質的に異なる振る舞いをする可能性を示した。さらに、高速磁場によるスピン-格子分離現象から、磁歪の重要性を指摘した。これらのことは、スピンラダー系および有機量子スピン系の理解の深化に大きく貢献する。

参考文献

- [1] Y. M. Yeomans: [Oxford University Press](#) (1992).
- [2] H. Bethe: [Zeitschrift für Physik](#) **71** (1931) 205.
- [3] J. C. Bonner, M. E. Fisher: [Phys. Rev.](#) **135** (1964) A640.
- [4] F. Haldane: [Physics Letters A](#) **93** (1983) 464 .
- [5] F. D. M. Haldane: [Phys. Rev. Lett.](#) **50** (1983) 1153.
- [6] K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, M. Date, A. Yamagishi, J. P. Renard: [Phys. Rev. Lett.](#) **63** (1989) 86.
- [7] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, H. Tasaki: [Phys. Rev. Lett.](#) **59** (1987) 799.
- [8] T. Tonegawa, T. Nakao, M. Kaburagi: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **65** (1996) 3317.
- [9] Y. Narumi, M. Hagiwara, R. Sato, K. Kindo, H. Nakano, M. Takahashi: [Physica B: Condensed Matter](#) **246-247** (1998) 509 .
- [10] 萩原政幸: [日本物理学会誌](#) **54** (1999) 210.
- [11] Y. H. Matsuda, N. Abe, S. Takeyama, H. Kageyama, P. Corboz, A. Honecker, S. R. Manmana, G. R. Foltin, K. P. Schmidt, F. Mila: [Phys. Rev. Lett.](#) **111** (2013) 137204.
- [12] E. Dagotto, T. M. Rice: [Science](#) **271** (1996) 618.
- [13] E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino: [Phys. Rev. B](#) **45** (1992) 5744.
- [14] T. Rice, S. Gopalan, M. Sigrist: [Physica B: Condensed Matter](#) **199-200** (1994) 378 .
- [15] S. Gopalan, T. M. Rice, M. Sigrist: [Phys. Rev. B](#) **49** (1994) 8901.
- [16] T. Hiroi, M. Takano: [Nature](#) **377** (1995) 41.
- [17] R. Kadono, H. Okajima, A. Yamashita, K. Ishii, T. Yokoo, J. Akimitsu, N. Kobayashi, Z. Hiroi, M. Takano, K. Nagamine: [Phys. Rev. B](#) **54** (1996) R9628.
- [18] S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, Z. Hiroi, N. Kobayashi, M. Takano: [Phys. Rev. B](#) **53** (1996) R11942.
- [19] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K. Kinoshita: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **65** (1996) 2764.
- [20] E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino: [Phys. Rev. B](#) **45** (1992) 5744.
- [21] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, Y. Kitaoka: [Phys. Rev. Lett.](#) **73** (1994) 3463.
- [22] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **63** (1994) 3222.

- [23] M. Troyer, H. Tsunetsugu, D. Würtz: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 13515.
- [24] D. C. Johnston: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 13009.
- [25] D. C. Johnston, J. W. Johnson, D. P. Goshorn, A. J. Jacobson: *Phys. Rev. B* **35** (1987) 219.
- [26] T. Barnes, J. Riera: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 6817.
- [27] A. W. Garrett, S. E. Nagler, D. A. Tennant, B. C. Sales, T. Barnes: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 745.
- [28] A. W. Garrett, S. E. Nagler, T. Barnes, B. C. Sales: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 3631.
- [29] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi: *Inorganic Chemistry* **29** (1990) 1172.
- [30] C. A. Hayward, D. Poilblanc, L. P. Lévy: *Phys. Rev. B* **54** (1996) R12649.
- [31] G. Chaboussant, M.-H. Julien, Y. Fagot-Revurat, L. P. Lévy, C. Berthier, M. Horvatić, O. Piovesana: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 925.
- [32] G. Chaboussant, P. A. Crowell, L. P. Lévy, O. Piovesana, A. Madouri, D. Mailly: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 3046.
- [33] P. R. Hammar, D. H. Reich, C. Broholm, F. Trouw: *Phys. Rev. B* **57** (1998) 7846.
- [34] G. Chaboussant, Y. Fagot-Revurat, M.-H. Julien, M. E. Hanson, C. Berthier, M. Horvatić, L. P. Lévy, O. Piovesana: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2713.
- [35] N. Elstner, R. R. P. Singh: *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11484.
- [36] Chaboussant, G., Julien, M.-H., Fagot-Revurat, Y., Hanson, M., Lévy, L. P., Berthier, C., Horvatić, M., Piovesana, O.: *Eur. Phys. J. B* **6** (1998) 167.
- [37] T. Giamarchi, A. M. Tsvelik: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 11398.
- [38] B. Normand, J. Kyriakidis, D. Loss: *Annalen der Physik* **9** (2000) 133.
- [39] M. B. Stone, Y. Chen, J. Rittner, H. Yardimci, D. H. Reich, C. Broholm, D. V. Ferraris, T. Lectka: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064423.
- [40] M. Clémancey, H. Mayaffre, M.-H. Julien, C. Berthier, P. Ségransan, A. Hassan, A. Jansen, I. Sheikin, B. Chiari, A. Cinti, O. Piovesana: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276** (2004) 962 .
Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003).
- [41] B. R. Patyal, B. L. Scott, R. D. Willett: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1657.
- [42] B. C. Watson, V. N. Kotov, M. W. Meisel, D. W. Hall, G. E. Granroth, W. T. Montfrooij, S. E. Nagler, D. A. Jensen, R. Backov, M. A. Petruska, G. E. Fanucci, D. R. Talham: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5168.
- [43] C. Rüegg, K. Kiefer, B. Thielemann, D. F. McMorrow, V. Zapf, B. Normand, M. B. Zvonarev, P. Bouillot, C. Kollath, T. Giamarchi, S. Capponi, D. Poilblanc, D. Biner, K. W. Krämer: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 247202.
- [44] F. Anfuso, M. Garst, A. Rosch, O. Heyer, T. Lorenz, C. Rüegg, K. Krämer: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 235113.
- [45] M. Klanjšek, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvatić, B. Chiari, O. Piovesana, P. Bouillot, C. Kollath, E. Orignac, R. Citro, T. Giamarchi: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 137207.
- [46] B. Thielemann, C. Rüegg, K. Kiefer, H. M. Rønnow, B. Normand, P. Bouillot, C. Kollath, E. Orignac, R. Citro, T. Giamarchi, A. M. Läuchli, D. Biner, K. W. Krämer, F. Wolff-Fabris, V. S. Zapf, M. Jaime,

- J. Stahn, N. B. Christensen, B. Grenier, D. F. McMorrow, J. Mesot: [Phys. Rev. B](#) **79** (2009) 020408.
- [47] E. Čížmár, M. Ozerov, J. Wosnitza, B. Thielemann, K. W. Krämer, C. Rüegg, O. Piovesana, M. Klanjšek, M. Horvatić, C. Berthier, S. A. Zvyagin: [Phys. Rev. B](#) **82** (2010) 054431.
- [48] A. Shapiro, C. P. Landee, M. M. Turnbull, J. Jornet, M. Deumal, J. J. Novoa, M. A. Robb, W. Lewis: [Journal of the American Chemical Society](#) **129** (2007) 952. PMID: 17243832.
- [49] J. L. White, C. Lee, O. Günaydin-Şen, L. C. Tung, H. M. Christen, Y. J. Wang, M. M. Turnbull, C. P. Landee, R. D. McDonald, S. A. Crooker, J. Singleton, M.-H. Whangbo, J. L. Musfeldt: [Phys. Rev. B](#) **81** (2010) 052407.
- [50] T. Hong, Y. H. Kim, C. Hotta, Y. Takano, G. Tremelling, M. M. Turnbull, C. P. Landee, H.-J. Kang, N. B. Christensen, K. Lefmann, K. P. Schmidt, G. S. Uhrig, C. Broholm: [Phys. Rev. Lett.](#) **105** (2010) 137207.
- [51] K. Ninios, T. Hong, T. Manabe, C. Hotta, S. N. Herringer, M. M. Turnbull, C. P. Landee, Y. Takano, H. B. Chan: [Phys. Rev. Lett.](#) **108** (2012) 097201.
- [52] D. Schmidiger, P. Bouillot, S. Mühlbauer, S. Gvasaliya, C. Kollath, T. Giamarchi, A. Zheludev: [Phys. Rev. Lett.](#) **108** (2012) 167201.
- [53] M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, D. Schmidiger, A. Zheludev, M. Horvatić: [Phys. Rev. Lett.](#) **111** (2013) 106404.
- [54] M. Ozerov, M. Maksymenko, J. Wosnitza, A. Honecker, C. P. Landee, M. M. Turnbull, S. C. Furuya, T. Giamarchi, S. A. Zvyagin: [Phys. Rev. B](#) **92** (2015) 241113.
- [55] C. P. Landee, M. M. Turnbull, C. Galeriu, J. Giantsidis, F. M. Woodward: [Phys. Rev. B](#) **63** (2001) 100402.
- [56] Z. Honda, Y. Nonomura, K. Katsumata: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **66** (1997) 3689.
- [57] J. Jornet-Somoza, N. Codina-Castillo, M. Deumal, F. Mota, J. J. Novoa, R. T. Butcher, M. M. Turnbull, B. Keith, C. P. Landee, J. L. Wikaira: [Inorganic Chemistry](#) **51** (2012) 6315. PMID: 22620715.
- [58] C. Landee, A. Delcheva, C. Galeriu, G. Pena, M. Turnbull, R. Willett: [Polyhedron](#) **22** (2003) 2325 . Proceedings of the 8th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2002).
- [59] T. Hong, M. Kenzelmann, M. M. Turnbull, C. P. Landee, B. D. Lewis, K. P. Schmidt, G. S. Uhrig, Y. Qiu, C. Broholm, D. Reich: [Phys. Rev. B](#) **74** (2006) 094434.
- [60] K. Povarov, W. Lorenz, F. Xiao, C. Landee, Y. Krasnikova, A. Zheludev: [Journal of Magnetism and Magnetic Materials](#) **370** (2014) 62 .
- [61] G. Simutis, S. Gvasaliya, F. Xiao, C. P. Landee, A. Zheludev: [Phys. Rev. B](#) **93** (2016) 094412.
- [62] C. Rovira, J. Veciana, E. Ribera, J. Tarrés, E. Canadell, R. Rousseau, M. Mas, E. Molins, M. Almeida, R. T. Henriques, J. Morgado, J.-P. Schoeffel, J.-P. Pouget: [Angewandte Chemie International Edition in English](#) **36** 2324.
- [63] R. A. L. Silva, A. I. S. Neves, E. B. Lopes, I. C. Santos, J. T. Coutinho, L. C. J. Pereira, C. Rovira, M. Almeida, D. Belo: [Inorganic Chemistry](#) **52** (2013) 5300. PMID: 23560593.
- [64] D. Arçon, A. Lappas, S. Margadonna, K. Prassides, E. Ribera, J. Veciana, C. Rovira, R. T. Henriques,

- M. Almeida: [Phys. Rev. B](#) **60** (1999) 4191.
- [65] X. Zhang, S. Nishihara, Y. Nakano, E. Yoshida, C. Kato, X.-M. Ren, K. Y. Maryunina, K. Inoue: [Dalton Trans.](#) **43** (2014) 12974.
- [66] B. Koteswararao, S. Salunke, A. V. Mahajan, I. Dasgupta, J. Bobroff: [Phys. Rev. B](#) **76** (2007) 052402.
- [67] O. Mentré, E. Janod, P. Rabu, M. Hennion, F. Leclercq-Hugeux, J. Kang, C. Lee, M.-H. Whangbo, S. Petit: [Phys. Rev. B](#) **80** (2009) 180413.
- [68] Y. Kohama, K. Mochidzuki, T. Terashima, A. Miyata, A. DeMuer, T. Klein, C. Marcenat, Z. L. Dun, H. Zhou, G. Li, L. Balicas, N. Abe, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo: [Phys. Rev. B](#) **90** (2014) 060408.
- [69] K. Katoh, Y. Hosokoshi, K. Inoue, T. Goto: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **69** (2000) 1008.
- [70] K. Katoh, Y. Hosokoshi, K. Inoue, M. Bartashevich, H. Nakano, T. Goto: [Journal of Physics and Chemistry of Solids](#) **63** (2002) 1277 . Proceedings of the 8th ISSP International Symposium.
- [71] T. Giamarchi, C. Rüegg, O. Tchernyshyov: [Nature Physics](#) **4** (2008) 198 EP . Review Article.
- [72] Y. Yoshida, N. Tateiwa, M. Mito, T. Kawae, K. Takeda, Y. Hosokoshi, K. Inoue: [Phys. Rev. Lett.](#) **94** (2005) 037203.
- [73] M. Hagiwara, H. Tsujii, C. R. Rotundu, B. Andraka, Y. Takano, N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, T. Suzuki, S. Suga: [Phys. Rev. Lett.](#) **96** (2006) 147203.
- [74] Z. Honda, K. Katsumata, Y. Nishiyama, I. Harada: [Phys. Rev. B](#) **63** (2001) 064420.
- [75] Y. Chen, Z. Honda, A. Zheludev, C. Broholm, K. Katsumata, S. M. Shapiro: [Phys. Rev. Lett.](#) **86** (2001) 1618.
- [76] T. Sakai, Y. Hasegawa: [Phys. Rev. B](#) **60** (1999) 48.
- [77] T. Sakai, N. Okazaki, J. Miyoshi: [Physica B: Condensed Matter](#) **284-288** (2000) 1603 .
- [78] N. Okazaki, J. Miyoshi, T. Sakai: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **69** (2000) 37.
- [79] N. Okazaki, K. Okamoto, T. Sakai: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **69** (2000) 2419.
- [80] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, S. Maekawa: [Phys. Rev. B](#) **92** (2015) 125114.
- [81] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, S. Maekawa: [Phys. Rev. B](#) **97** (2018) 144424.
- [82] A. A. Tsirlin, I. Rousochatzakis, D. Kasinathan, O. Janson, R. Nath, F. Weickert, C. Geibel, A. M. Läuchli, H. Rosner: [Phys. Rev. B](#) **82** (2010) 144426.
- [83] D. Sénéchal: [Phys. Rev. B](#) **52** (1995) 15319.
- [84] D. Allen, D. Sénéchal: [Phys. Rev. B](#) **61** (2000) 12134.
- [85] S. Todo, M. Matsumoto, C. Yasuda, H. Takayama: [Phys. Rev. B](#) **64** (2001) 224412.
- [86] M. Sato: [Phys. Rev. B](#) **71** (2005) 024402.
- [87] T. Sakai, K. Okamoto, K. Okunishi, M. Sato: [Journal of Physics: Condensed Matter](#) **16** (2004) S785.
- [88] C. Mennerich, H.-H. Klauss, M. Broekelmann, F. J. Litterst, C. Golze, R. Klingeler, V. Kataev, B. Büchner, S.-N. Grossjohann, W. Brenig, M. Goiran, H. Rakoto, J.-M. Broto, O. Kataeva, D. J. Price: [Phys. Rev. B](#) **73** (2006) 174415.
- [89] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita:

- [Chemical Physics Letters](#) **186** (1991) 401 .
- [90] M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, M. Kinoshita: [Phys. Rev. Lett.](#) **67** (1991) 746.
- [91] 細越裕子: [物性研究](#) **96** (2011).
- [92] Y. Hosokoshi, M. Tamura, D. Shiomi, N. Iwasawa, K. Nozawa, M. Kinoshita, H. A. Katori, T. Goto: [Physica B: Condensed Matter](#) **201** (1994) 497 .
- [93] K. Mukai, H. Nagai, K. Ishizu: [Bulletin of the Chemical Society of Japan](#) **48** (1975) 2381.
- [94] Y. Hosokoshi, K. Katoh, Y. Nakazawa, H. Nakano, K. Inoue: [Journal of the American Chemical Society](#) **123** (2001) 7921. PMID: 11493072.
- [95] 長谷川直哉: [大阪府立大学大学院理学系研究科物理学専攻修士論文](#) (2011).
- [96] T. Sakai, K. Okamoto, K. Okunishi, K. Kindo, Y. Narumi, Y. Hosokoshi, K. Katoh, K. Inoue, T. Goto: [Physica B: Condensed Matter](#) **346-347** (2004) 34 . Proceedings of the 7th International Symposium on Research in High Magnetic Fields.
- [97] N. Okazaki, K. Okamoto, T. Sakai: [Journal of Physics and Chemistry of Solids](#) **63** (2002) 1455 . Proceedings of the 8th ISSP International Symposium.
- [98] K. Okamoto, N. Okazaki, T. Sakai: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **70** (2001) 636.
- [99] T. Sakai, N. Okazaki, K. Okamoto, K. Kindo, Y. Narumi, Y. Hosokoshi, K. Kato, K. Inoue, T. Goto: [Physica B: Condensed Matter](#) **329-333** (2003) 1203 . Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics.
- [100] D. Nakamura, A. Ikeda, H. Sawabe, Y. H. Matsuda, S. Takeyama: [Review of Scientific Instruments](#) **89** (2018) 095106.
- [101] N. Miura: [Physica B: Condensed Matter](#) **201** (1994) 40 .
- [102] S. Takeyama, R. Sakakura, Y. H. Matsuda, A. Miyata, M. Tokunaga: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **81** (2012) 014702.
- [103] K. Nomura, Y. H. Matsuda, Y. Narumi, K. Kindo, S. Takeyama, Y. Hosokoshi, T. Ono, N. Hasegawa, H. Suwa, S. Todo: [Journal of the Physical Society of Japan](#) **86** (2017) 104713.
- [104] 小野俊雄准教授: (大阪府立大学) に計算を行って頂いた。
- [105] W. F. Giaque, D. P. MacDougall: [Phys. Rev.](#) **43** (1933) 768.
- [106] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr.: [Phys. Rev. Lett.](#) **78** (1997) 4494.
- [107] H. Wada, Y. Tanabe: [Applied Physics Letters](#) **79** (2001) 3302.
- [108] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer: [Nature](#) **415** (2002) 150 EP .
- [109] G. V. Brown: [Journal of Applied Physics](#) **47** (1976) 3673.
- [110] J. W. Sharples, D. Collison, E. J. L. McInnes, J. Schnack, E. Palacios, M. Evangelisti: [Nature Communications](#) **5** (2014) 5321 EP . Article.
- [111] A. W. Rost, R. S. Perry, J.-F. Mercure, A. P. Mackenzie, S. A. Grigera: [Science](#) **325** (2009) 1360.
- [112] H. Ryll, K. Kiefer, C. Rüegg, S. Ward, K. W. Krämer, D. Biner, P. Bouillot, E. Coira, T. Giamarchi, C. Kollath: [Phys. Rev. B](#) **89** (2014) 144416.

- [113] B. Wolf, Y. Tsui, D. Jaiswal-Nagar, U. Tutsch, A. Honecker, K. Remović-Langer, G. Hofmann, A. Prokofiev, W. Assmus, G. Donath, M. Lang: [Proceedings of the National Academy of Sciences](#) **108** (2011) 6862.
- [114] J.-S. Xiang, C. Chen, W. Li, X.-L. Sheng, N. Su, Z.-H. Cheng, Q. Chen, Z.-Y. Chen: [Scientific Reports](#) **7** (2017) 44643 EP . Article.
- [115] 松田康弘, 池田暁彦, 寺島拓, 野村和哉: [日本物理学会第 72 回年次大会](#) (2017) 17pC.
- [116] T. Kihara, Y. Kohama, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, M. Tokunaga: [Review of Scientific Instruments](#) **84** (2013) 074901.
- [117] Y. Qi, A. Du, Y. Ma: [Physics Letters A](#) **377** (2012) 27 .
- [118] A. Ikeda, Y. H. Matsuda, H. Tsuda: [Review of Scientific Instruments](#) **89** (2018) 096103.
- [119] R. Daou, F. Weickert, M. Nicklas, F. Steglich, A. Haase, M. Doerr: [Review of Scientific Instruments](#) **81** (2010) 033909.
- [120] M. Jaime, R. Daou, S. A. Crooker, F. Weickert, A. Uchida, A. E. Feiguin, C. D. Batista, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin: [Proceedings of the National Academy of Sciences](#) **109** (2012) 12404.
- [121] M. M. Altarawneh, G.-W. Chern, N. Harrison, C. D. Batista, A. Uchida, M. Jaime, D. G. Rickel, S. A. Crooker, C. H. Mielke, J. B. Betts, J. F. Mitchell, M. J. R. Hoch: [Phys. Rev. Lett.](#) **109** (2012) 037201.
- [122] M. Rotter, Z.-S. Wang, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, A. Tanaka, M. Doerr: [Scientific Reports](#) **4** (2014) 7003 EP . Article.
- [123] A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Tani, Y. Kobayashi, H. Watanabe, K. Sato: [Review of Scientific Instruments](#) **88** (2017) 083906.

謝辞

本研究を進めるにあたり多くの方々にお世話になりました。ここに感謝の言葉を述べさせていただきます。

指導教員の松田康弘准教授には、非常にやりがいのある研究テーマを与えて頂きました。何も考えずに強磁場の世界に踏み入れた私に強磁場の魅力をその姿勢でもって教えて頂きました。松田先生自ら実験を1から教えて下さいました。覚えの悪い私を見捨てることなく根気強く指導して下さり感謝の言葉も見つかりません。松田研究室に入ってよかったと心から思っています。本当にお世話になりました。ありがとうございました。

本研究を進めるにあたり池田暁彦助教にもご指導して頂きました。本研究は池田さんが開発されたFBGの磁歪測定のおかげで大きく進展しました。また、本研究以外でも多く共同研究させて頂きました。池田さんと一緒に研究していた日々は本当に楽しかったです。

木村剛教授、川島直輝教授、山下穰准教授、岡本敏宏准教授にはお忙しい中、本論文の副査を引き受けて頂きました。様々なアドバイス、ご指摘をして頂きありがとうございました。

大阪府立大学の細越裕子教授、小野俊雄准教授には、BIP-BNOとBIP-TENOの試料を提供して頂きました。また、本研究を進めるにあたり、様々なアドバイスをして頂きました。博士課程1年次には大阪府立大学への滞在も受け入れて頂き、そこでも大変お世話になりました。ありがとうございました。

大阪大学の鳴海康雄准教授にはBIP-BNOの非破壊型マグネットでの磁化測定でお世話になりました。

理学系研究科の藤堂眞治教授、諏訪秀磨助教には本研究での量子モンテカルロ計算でお世話になりました。

嶽山正二郎教授には多くのアドバイスを頂きました。修士過程のころは、嶽山先生直々にクライオスタットの修理や磁化測定を教えてくださいました。嶽山先生と実験していたときに、学会の準備するといってUSJに遊びに行ってみませんでした。時々怒られていましたが、基本的にはかわいがっていただきました。

小濱芳允准教授には、磁気熱量効果測定でお世話になりました。また、研究において様々なアドバイスを頂きました。

兵庫県立大学の坂井徹教授、新潟大学の奥西巧一准教授、芝浦工業大学の岡本清美先生には $S = 1$ ラダーの量子状態について議論して頂きました。理論家の方々の洞察力の高さには感服しました。

嶽山研究室の中村大輔助教には、研究、研究室生活の様々なところでお世話になりました。中村さんに様々なところに気遣って頂いているのおかげで破壊型での実験が行えているのだと思います。ありがとうございました。

破壊型グループ松田研究室の秋元昴さん、周旭光さん、柿田頼輝さん、三田航平さん、鈴木悠太さん、山田宗孝さ

ん、Septian Firza さん、嶽山研究室の澤部博信技術職員、青木孝晶さん、下起敬史さん、小濱研究室の Yang Zhuo 特任助教、松井一樹博士、厳正輝さん、Dong Chao さんには、研究室生活において大変お世話になりました。

非破壊グループ、金道研究室の金道浩一教授、今城周作特任助教、川口孝志技術専門員、松尾晶技術専門職員、徳永研究室の徳永将史准教授、三宅厚志助教、三田村裕幸助教、木下雄斗特任助教、栗原綾佑博士、肥塚遼さんにも大変お世話になりました。金道浩一教授は施設長として様々なところで気を使って頂きました。川口孝志技術専門員には工作機械の使い方を教えて頂きました。本研究で開発した磁場掃引速度可変マグネットの部品の一部は川口孝志技術専門員に加工して頂いたものです。松尾晶技術専門職員には非破壊での磁化測定等でお世話になりました。MPMS、PPMS の使い方も親切に教えて下さいました。

卒業された Lee Suyeon 博士、野村肇宏博士、寺島拓博士、西晃弘さん、市川俊和さん、清水歩実さん、都築崇さん、望月健生博士、河智史朗博士、沼田拓也さん、山下知大さん、渋谷純平さんには大変お世話になりました。野村肇宏博士には、博士 1 年次にヘルムホルツ研究所に滞在した際には、自分の研究の時間を割いて面倒を見て頂きました。ありがとうございました。

秘書の大島香織さん大野亜沙子さん、元秘書の河野智恵美さん、荒木和代さんには、研究室生活の事務的な手続等で大変お世話になりました。普段の研究室生活を快適に過ごせているのは、秘書の方々に気を配って頂いているおかげです。物質系専攻事務、物性研事務の皆様方にも事務的な手続等でお世話になりました。ありがとうございました。

ドレスデン（ドイツ）、ヘルムホルツ研究所の Sergei Zherlitsyn 博士には、博士過程 1 年次に 1 か月間の滞在接受入れて頂きました。残念ながら実験は失敗に終わってしまいましたが、貴重な経験をさせて頂きました。スーパーマーケットに何度も連れて行って下さりありがとうございました。

吉見一慶博士にはスーパーコンピューターを用いた数値計算を教えて頂きました。素人の私に親切に教えて下さりありがとうございました。

大阪府立大学、理学系研究科分子磁性研究室の方々には、大阪府立大学の滞在時に大変お世話になりました。磁性研の皆様のおかげで本当に楽しい滞在となりました。特に奥田恭平さん、向野恭平さんは自分の研究が忙しい時期にもかかわらず私の合成の面倒を見て下さいました。大塚怜さんは大阪の街を教えてくださいました。

木村薫教授には東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム（MERIT）の副指導教官として 5 年間の研究を見守って頂きました。3 か月に一度行く木村先生への進捗報告は毎回楽しみにしていました。私が研究をしていたのは木村先生に進捗報告に行くためと言っても過言ではありません。

研究室外では朝倉芳一氏には学部生の頃から多くの場面で支えて頂きました。ありがとうございました。

また、ここには書ききれなかった多くの方々に支えられて博士論文を完成させることができました。強磁場施設に同期ゼロで入った私が日々楽しく過ごすことができたのは、ひとえに周りの皆様方のおかげです。本当にありがとうございました。

最後に、陰ながら支えてくれた両親への感謝をもって結びの言葉とさせて頂きます。