

論文内容の要旨

論文題目 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)

氏名 野村 和哉

研究背景と目的

電子スピンの1次元や2次元に規則的に並んだ低次元スピン系は量子効果が顕著に表れ、多く研究がなされている。1次元スピン鎖に関しては、スピン量子数 S が整数か半整数かで物性が異なるという理論的予測がなされ[1]、大きな話題となった。本研究の対象であるスピンラダー系は図1のようにスピン鎖が複数本ならんだ系のことを言う。この系の磁気的な性質は、

1990年代に $S=1/2$ 反強磁性スピンラダー系で、スピン鎖の偶奇で物性が異なるといった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系は基底状態と励起状態の間にエネルギーギャップ（スピンギャップ）を持ち、奇数足スピンラダー系はスピンギャップが存在しないといったことが予測された[2]。その後実験においても2本足スピンラダーと3本足スピンラダーでスピンギャップの有無が確かめられた[3]。

現在に至るまで、 $S=1/2$ スピンラダー系については多くの理論的な研究が行われ、磁化過程に平坦な領域が現れる磁化プラトーなどの磁場誘起相の理論的予測がなされている[4,5]。しかしながら、実際にスピンラダー系が実現している物質は限られており、新たなスピンラダー系物質の出現が求められている。さらに、 $S=1$ のスピンラダー系についての研究はほとんど行われておらず、未開拓の領域である。

本研究では有機磁性体の、3,5'-bis(*N-tert*-butylaminoxyl)-3',5-dibromobiphenyl (BIP-BNO : $C_{20}H_{24}N_2O_2Br_2$) および 3,3',5,5'-tetrakis(*N-tert*-butylaminoxyl)biphenyl(BIP-TENO : $C_{28}H_{42}N_4O_4$)に着目した。これらはそれぞれ $S=1/2$ および $S=1$ の2本足スピンラダー物質として合成された[6]。NO基の π 電子がスピンを持つ有機磁性体は異方性がほとんどなく、完全に近いハイゼンベルグスピンであると期待できる。従って、これらの物質の磁化過程を明らかにすれば、スピンラダー系の理解の深化に大きく貢献できる。しかしながら、BIP-BNO、BIP-TENOともにスピン間相互作用は数十ケルビンと見積もられており[6]、磁化過程の研究には100テスラ(T)ほどの強磁場を必要とするために研究報告は極めて限られている。

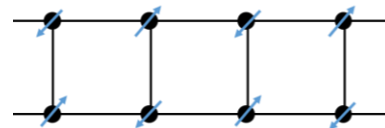


図1. スピンラダー系。青矢印が電子スピンを表している。

本研究の目的は、最近可能になった 100 T 超強磁場中での精密磁化測定技術[7]を用いた BIP-BNO および BIP-TENO の磁化過程の解明と、それによる $S=1/2$ および $S=1$ スピンラダー系の磁性の理解である。

実験手法

本研究では 100 T の磁場を発生させるために、東京大学物性研究所附属国際超強磁場科学研究施設にある破壊型パルス磁場発生手法のひとつである一巻きコイル法を用いた。一巻きコイル法とは、銅製の一巻きのコイルに約 200 万アンペアの大電流を流し、電磁石の原理で磁場を発生させる手法である。コイルは電流と磁場から強い力を受け、約 10 マイクロ秒後に破壊される。磁化測定手法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[7]。

また、BIP-TENO に関しては、後述の磁化の磁場掃引速度依存性について明らかにするために、磁気熱量効果測定と磁歪測定も行った。磁場発生に関しては、磁気熱量効果測定は非破壊型マグネットを用いた。磁歪測定は非破壊型マグネット及び、自ら開発した掃引速度可変型マグネットを用いた。

実験結果

・ BIP-BNO

図 2 に BIP-BNO の磁化測定の結果を示す。図 2 の青丸が一巻きコイル法による結果である。37 T までスピギャップがあり、その後磁化が立ち上がり、76 T で磁化が飽和した。

・ BIP-TENO

図 3 に BIP-TENO の一巻きコイル法で得られた磁化曲線を示す。100 T までの過程において、磁場上昇時、下降時ともに、これまでに報告されていた 1/4 プラトー[9]に加え、新たに 1/3、1/2 プラトーを観測した。

考察

・ BIP-BNO

磁化過程を理解する為に、反強磁性ハイゼンベルグ型スピンラダーモデルを用いて量子モンテカルロ計算を東大理学部藤堂研との共同研究によって行った。図 2 の実線が計算結果である。実験結果と非常に良い一致を示しており、梯子の rung 方向と leg 方向の最近接相互作用をそれぞれ $J_{\perp} = 65.7$ K、 $J_{\parallel} = 14.1$ K と決定した。また、図 4 に示すように磁化の磁場微分 (dM/dB) にはスピンラダー系に特徴的な振る舞いである 2 つのピーク構造が現れている。2 つのピーク高さ値の絶対値は誤差の範囲内で良い一致を示しており、また磁場に対して対照的である。これは、2 本足 $S=1/2$ スピンラダー系で理論的に予測される結果と良く一致する。実際に量子モンテカルロ法の数値計算とも良い一致を示しており、ボンダ交替鎖などの他のスピンモデルの可

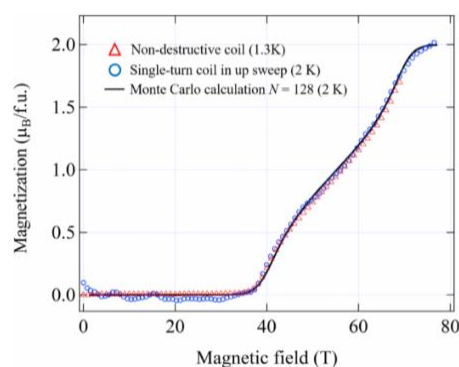


図 2. BIP-BNO の磁化曲線[8]。赤三角は非破壊型マグネット、青丸は一巻きコイル法での結果。実線は量子モンテカルロ法による数値計算の結果。

能性を排除できたと考えている。従って、BIP-BNOは $S=1/2$ ハイゼンベルグ型2本足スピラダー系であると結論した。BIP-BNOは有機物として初めてのスピラダー系物質である。

・ BIP-TENO

先行研究で報告された非破壊型マグネットでの磁化過程では、1/4 プラトーは44 T から66 T まで続いている[8]。しかしながら、一巻きコイル法で得られた磁化過程は、1/4 プラトローは50 T 付近で終わり、55 T 付近からは1/3 プラトローが現れており、非破壊型マグネットのものとは異なっている。非破壊型マグネットと一巻きコイル法の本質的な違いは磁場の発生時間にある。非破壊型マグネットの磁場発生時間は7 ms であるのに対し、一巻きコイル法でのそれは7 μ s と3桁の違いがある。一巻きコイル法におけるマイクロ秒スケールの速い磁場掃引が新たな磁化プラトローを生み出していると考えられる。

BIP-TENOの磁化過程が磁場掃引速度依存性を示す理由として、二つの仮説を立て、検証実験を行った。一つ目の仮説は、『断熱過程による超低温の実現』である。一巻きコイル法の測定では非常に短い時間での測定であるために、測定中に周りと熱交換しない。そのため断熱過程での測定となる。したがって、スピンギャップが磁場により閉じる際には磁気熱量効果により温度が下がると期待される。10 T 以上の磁場でギャップが閉じて温度が超低温になると、1 K 程度では観測されなかった1/3 プラトローが現れるのではないかと考えた。そして、この仮説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。しかしながら、これらの結果からは上に述べた仮説を支持する結果は得られなかった。

二つ目の仮説は、『遅い格子歪み挙動に起因したスピン-格子分離の実現』である。まず、磁化過程には顕著な磁歪が伴うと予想した。さらに、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は追従せず、スピン系のみが磁場に応答し磁化過程が異なる、と

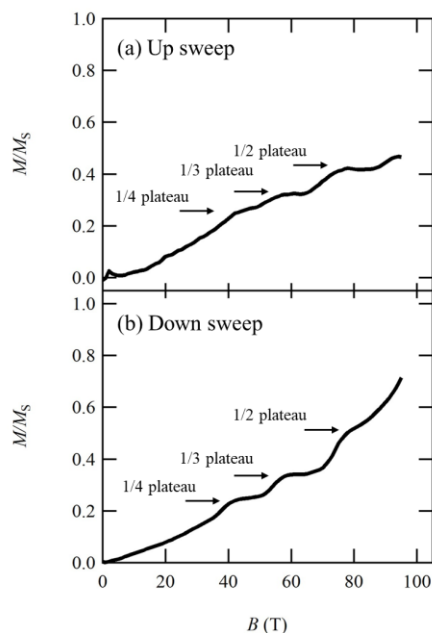


図3. BIP-TENOの一巻きコイル法での磁化曲線。

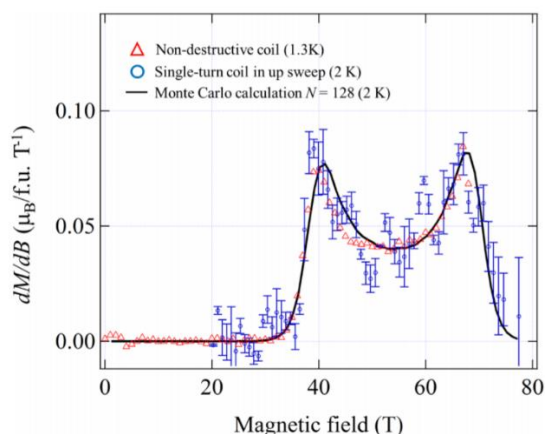


図4. BIP-BNOの磁化の磁場微分[8]。青丸は一巻きコイル法での結果。赤三角は非破壊型マグネットでの結果。実線は数値計算の結果である。

考えた。これを検証するために、磁場の掃引速度を変化させた磁歪測定を行った。結果を図5に示す。図中の磁場掃引速度の値は、0 Tから20 Tまで磁場が上昇するのにかかる時間を Δt (s)として、 $20/\Delta t$ (T/s)で算出した。これを見ると磁場の掃引速度が 2.5×10^4 T/s (パルス幅 0.7 ms の磁場) より速い磁場掃引には格子は追従してこないということが明らかになった。また、磁場の掃引速度が十分に遅い 5.3×10^3 T/s (パルス幅 36 ms の磁場) では45 Tまでの測定を行い10 - 40 Tにかけて格子は梯子のleg方向に縮んでいるということが分かった。

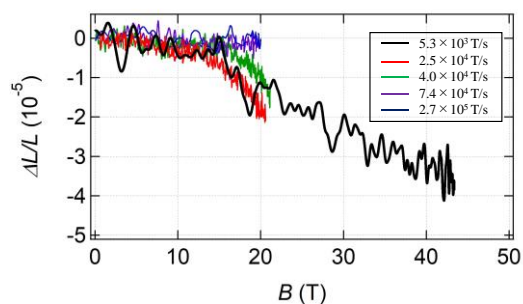


図5. 磁場の掃引速度を変化させたBIP-TENOの磁歪測定の結果。

これまで、数値計算から1/4プラトーはlegの次近接相互作用が強くなると、幅が広がるということが分かっている[10]。本研究で得られた格子変形はleg方向に縮んでいるため、leg方向の次近接相互作用が強くなるように変形していると考えられる。すなわち遅い磁場掃引では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、速い磁場掃引下では格子系が置き去りにされ、スピン系のみが磁場に応答し、異なる磁化過程が実現した。特に、一巻きコイル法で観測された1/3プラトーはこれまでに報告例のない高速磁場誘起磁気秩序であると結論した。

結論

本研究では、一巻きコイル法を用いて有機磁性体BIP-BNOおよびBIP-TENOの100 Tまでの超強磁場磁化測定を行った。BIP-BNOに関しては、飽和までの磁化過程を明らかにし、BIP-BNOは有機物として初の $S=1/2$ ハイゼンベルグ型反強磁性スピンラダー系物質であるということを示した。 $S=1$ のスピンラダー系と考えられているBIP-TENOに関しては、新たに1/3、1/2プラトーを観測した。また、BIP-TENOの磁化過程は磁場の掃引速度により異なるということが分かった。その理由は、速い磁場掃引に格子は追従せず、スピン系のみが磁場に応答するスピン格子-格子分離現象に起因しているということを示した。一巻きコイル法で観測された1/3プラトーは高速磁場誘起磁気秩序である。

参考文献

- [1] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett, **50**, 1153 (1983).
- [2] E. Dagotto and T. M. Rice, Science, **271**, 618 (1996).
- [3] M. Azuma, Z. Hiroi, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 3463 (1994).
- [4] N. Okazaki, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 37 (2000).
- [5] T. Sugimoto, *et al.*, Phys. Rev. B, **97**, 144424 (2018).
- [6] K. Katoh, Y. Hosokoshi, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1008 (2000).
- [7] S. Takeyama, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 014702 (2011).
- [8] K. Nomura, Y. H. Matsuda, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 104713 (2017).
- [9] T. Sakai, K. Okamoto, *et al.*, Physica B, **346-347**, 34 (2004).
- [10] K. Okamoto, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 636 (2001).