

学 位 論 文 題 名

Nuclear Magnetic Relaxation
in Low-Dimensional Quantum Ferrimagnets

(低次元量子フェリ磁性体における核磁気緩和)

学位論文内容の要旨

近年、合成化学の分野において、様々な低次元量子フェリ磁性体が合成されている。当初、典型的な1次元フェリ磁性体として、複核フェリ磁性鎖が合成されたが、最近では金属とラジカルの混晶、ラジカルのみから構成されるもの、さらには結晶構造に起因するフェリ磁性体といった、様々な種類のものが合成されている。このような背景の下、フェリ磁性体の熱力学的性質は、量子モンテカルロ法のような数値計算手法や修正スピン波理論のような解析的手法によって、理論的に詳しく研究されてきた。しかし、ダイナミクスの研究は、未だそれほど多くはない。特に核磁気共鳴は、現代の磁性体のダイナミクスを研究する上で、主要な実験手法の一つになっており、電子スピンの詳細な運動の情報を有しているため、ミクロな観点から理論的にその解明を行う事は非常に興味深い。そこで、本論文では、1次元量子磁性体の核磁気緩和率について包括的に議論をし、実験研究と比較しながら研究を行った。

また一方で、0次元的な性質を持つクラスター磁性体にも注目し、0次元と1次元系の対比という観点からも研究を行った。クラスター磁性体は、少数の磁性原子から構成されている分子であるため、非常に強い量子効果を示す物質となっており、磁化のトンネル現象のような量子力学特有の現象を発現する。そのため、代表的物質であるMn₁₂やFe₈は、現在非常に盛んに研究されている。しかし、これらの物質はミクロなスピン構造が複雑であるために、1次元系との比較と言う観点からは適した物質とはいえない。そこで本論文では、スピン構造の単純なフェリ・リング・クラスター[Mn(hfac)₂NIT-Ph]₆に注目し、0次元と1次元の対比という観点からも核磁気緩和率の研究を行った。

このような状況の下で、本論文は既存の物質を意識しながら、クラスター磁性体と1次元フェリ磁性体の核磁気緩和率に注目し、低次元量子フェリ磁性体の包括的な理論研究を行った。解析手法として、現在1次元フェリ磁性体で特に効力を発揮している修正スピン波理論を用いた。

・修正スピン波理論

従来のスピン波理論は3次元系で、秩序の存在する低温にのみ効果を発揮する手法であり、低次元量子系では磁化の赤外発散の問題により、熱力学的性質を評価することができなかった。そこで高橋らは、従来のスピン波理論を修正することによって、低次元強磁性体において、熱力学量の解析を行うことが出来るように改良した理論を提案した。さらに、低次元フェリ磁性体に関しては、山本によって、より良い修正スピン波理論が構築され、非常に定量性の高い解析を行うことが出来るようになった。本論文の2章では、この修正スピン波理論と量子モンテカルロ法によって計算された熱力学量を比較することにより、修正スピン波理論が1次元量子フェリ磁性体の物性を定量的に再現できるという事を示している。

・ナノ・クラスター磁性体の核磁気緩和率

3章では、Caneschiらによって合成された、結晶構造のよく似ているクラスター磁性体 $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{NIT-Ph}]_6$ と 1次元フェリ磁性体 $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{NIT-R}]_n$ を意識して、核磁気緩和率の比較研究を行った。核磁気緩和率は1次過程（1次摂動）の範囲で最も支配的なラマン過程（ボソン2つの散乱過程）のみを考える。クラスター磁性体では、1次元フェリ磁性体と異なり、帯磁率と同様に核磁気緩和率も低温での発散傾向が鈍いこと、さらには低磁場領域で有限の値に収束していく振る舞いが観られた。これはエネルギー・スペクトルが離散的であるために起こることを突きとめた。

・Bimetallic chain の核磁気緩和率

4章において、1次元フェリ磁性体について2次過程（2次摂動）まで系統的に考慮し、ラマン過程を越えて、より詳しい核磁気緩和率の解析を行った。これによって、高温・低磁場領域では、2次過程によってエンハンスされた3・マグノン過程（ボソン3つの散乱過程）が支配的になるという新奇な結果を得た。この3・マグノン過程はエネルギー保存則を考えると、離散的なエネルギー・スペクトルを持ったクラスター磁性体では起こりえず、1次元以上の系に特有な性質であるという事がわかる。さらに、2次の3・マグノン過程を考慮することで初めて、モデル物質 $\text{NiCu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン NMR の実験結果を良く再現することが出来た（図1）。特に強い磁場依存性は3・マグノン過程によって説明され得るものであり、実際に3・マグノン過程が起こっているという可能性を指摘した。

・結晶構造に起因したフェリ磁性鎖の核磁気緩和率

5章では、核磁気緩和率を2次過程まで系統的に考慮し、結晶構造に起因したフェリ磁性鎖、 $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ の ^{31}P NMR の実験結果と理論計算を比較した。この物質はスピン1/2のみから成るため、原理的にシングルのイオン異方性はなく、比較的フェリ磁性体特有の物性を調べることに適している。また、非等価なリン・サイトは2つのみであり、低温を除いて、2つのリン・サイトに起因する NMR スペクトルは分離するため、特定のリンにおける核磁気緩和率を測定することが出来る。よって、フェリ磁性体特有の緩和過程を、より広範な温度・磁場領域で、精度良く理論計算と比較することができる格好の物質となっている。この物質でも、核磁気緩和率の理論計算は、実験結果と非常に良く一致することがわかる（図2）。また、低磁場領域に観られる強い磁場依存性は3・マグノン過程によってのみ説明されるものであり、実際に3・マグノン過程が起こっているという強い証拠を示した。

この結果は、低次元量子磁性体で、多重マグノン散乱過程が実際に観えているということ、初めて示したものである。

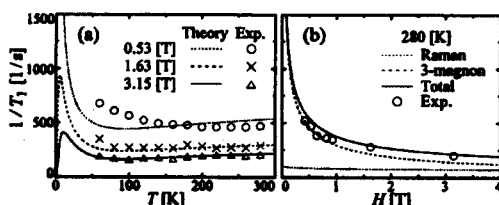


図1： $\text{NiCu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の核磁気緩和率の温度依存性(a)と磁場依存性(b)。シンボルは実験データ。ラインは理論計算。

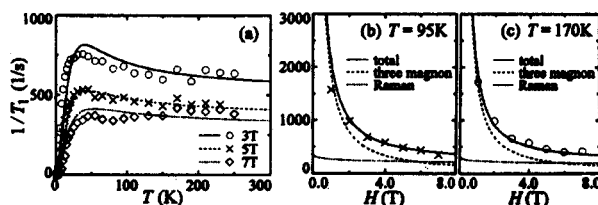


図2： $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ の核磁気緩和率の温度依存性(a)と磁場依存性(b),(c)。シンボルは実験データ。ラインは理論計算。

学位論文審査の要旨

主査	教授	山本昌司
副査	教授	熊谷健一
副査	助教授	北孝文
副査	助教授	引原俊哉

学位論文題名

Nuclear Magnetic Relaxation in Low-Dimensional Quantum Ferrimagnets

(低次元量子フェリ磁性体における核磁気緩和)

本論文は、さまざまな低次元量子フェリ磁性体の核スピン・格子緩和過程について、修正スピン波理論を駆使して深い洞察を行うものです。近年の物質合成技術の向上は目覚しく、1次元はもとより、0次元すなわちナノスケールのクラスターさえ、有効的に実現できるようになりました。次元の低下は量子揺らぎを増幅し、磁化の輸送・緩和現象は、通常の3次元とは趣を異にします。こうした低次元ダイナミクスの解明は、ナノ磁性やスピントロニクスといった現代物理学の最先端トピックスの中心課題です。

業績の中でも特筆すべきことは、擬1次元量子フェリ磁性体の核スピン・格子緩和率解算において、交換相互作用を介した多重マグノン散乱の重要性を指摘したことです。超微細相互作用を介した核スピンと電子スピンの直接的散乱過程—1次過程—を考慮しただけでは理解できない、複数の実験観測データにこの新しい理論を適用し、1次元量子スピン・ダイナミクスに新境地を開拓しました。関連物質に対するさらなる検証実験研究も期待され、今後の低次元量子物理学研究にも大きな波及効果が期待されます。

よって申請者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認めます。