

# 論文の要旨

氏名 伊藤 和博

論文題目 : Theoretical Study of the Phase Transition and Low-Temperature Property in Two-Dimensional Coupled Antiferromagnets  
(二次元複合磁性体における相転移と低温物性の理論的研究)

準2次元有機反強磁性体  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> では、BETS 分子上の  $\pi$  電子系の層と FeCl<sub>4</sub> アニオン上の 3d スピン系の層が交互に積み重なり、これらが互いに影響しあうことによって、多彩な物性が織り成されている。ここで、BETS は bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene を表す。この系において、我々は転移温度 8.3 K 以下の反強磁性絶縁相に注目し、理論的に調べた。この相では、伝導  $\pi$  電子は局在化し、磁性を担う自由度は局在化  $\pi$  スピン ( $s = 1/2$ ) と 3d スピン ( $S = 5/2$ ) になる。反強磁性長距離秩序の形成は、従来 3d スピンが主導すると考えられてきた。その理由は、(1) スピンが大きく ( $S = 5/2$ )、(2) 類似物質  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>、 $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> の磁気秩序では 3d スピンが主導的であり、(3) Fe を Ga で置換した  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> では磁気秩序が生じないためである。しかし、近年、秋葉らの比熱測定の実験により、 $\pi$  スピンが主導的であることが明らかになった。そのため、一見、反強磁性長距離秩序は、Fe の 3d スピンの有無にかかわらず、 $\pi$  スピンによって維持されると推測されるかもしれない。しかし、Fe を Ga に置換した  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> 系は磁気転移を示さないことがわかっており、そのため、3d スピンは反強磁性秩序の安定化に必要な不可欠な役割を担っていると考えられる。そもそも  $\pi$  スピンのみで磁気秩序がない理由は、実空間における2次元性とスピン空間における等方性による。なぜなら、Mermin-Wagner の定理によれば、2次元等方的ハイゼンベルグモデルでは有限温度で反強磁性秩序が生じないためである。したがって、Fe の 3d スピンは、異方性が3次元性もしくはその両方を系に導入することによって反強磁性秩序を安定化していると考えられる。 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> 系では、異方性は磁化率と磁気トルクの測定で確かめられ、3次元性は結晶構造から示唆されている。本研究では異方性の効果を調べた。

従来、この反強磁性相はショットキー模型で説明されてきた。この模型では、 $\pi$  スピン系の副格子磁化は温度に依存せず常に飽和している。3d スピンは、 $\pi$  スピンのつくる一定の交換場に自由に従う。しかし、この描像は、低温の極限においてのみ正確であり、温度が高くなるに従って理論曲線は実験結果から離れていく。また、この模型は、自由スピン模型であるため、磁気相転移そのものを説明することはできない。そこで、我々はショットキー模型を超える、より微視的な模型として、結合したハイゼンベルグ模型を提案する。この模型は $\pi$  スピンと 3d スピンからなる系の 3 種類の交換相互作用を記述し、それらの結合定数  $J_\pi, J_d, J_{\pi d}$  をあらわに含む。この模型は反強磁性相転移温度以下の絶縁相のみを対象とし、 $\pi$  スピンが局在的であることを前提としている。さらに、 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> と  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> における磁気転移の有無を再現するため、 $\pi$  スピンはスピン空間で等方的、3d スピンは異方的とした。

本研究の目的は、準古典的異方的スピンによる 2 次元量子スピン系の反強磁性安定化機構を記述する微視的な理論を構築し、その特徴を明らかにすること、そして、この理論を  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> に適用し、その磁気秩序安定化機構を明らかにすることである。

我々はまず、この模型を低温領域の  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> に適用し、模型の妥当性を確認すると同時に、モデルパラメーターの値を見積もった。3d スピンは異方的であり、 $S = 5/2$  とスピンの大きいため、秩序がよく発達する低温では、平均場近似による定量的な解析が有効である。そこで、この近似を適用し、秋葉らの比熱と磁化率の実験結果を解析した。このとき、単純なパラメーターフィッティングではなく、低温ほどスピンの揺らぎが小さいこと、ならびに 2 種類のスピンの大きさが異なり、揺らぎの様子も異なることを考慮した独自の解析方法を考案し、適用した。この方法は、模型と近似の信頼性の高い低温の極限から出発し、近似の妥当性を確認しながら温度領域を徐々に高温に拡張して近似を改善し、モデルパラメーターを一つ一つ求めていくというものである。その結果、結合定数  $z_d J_d = 0.384$  K,  $z_{\pi d} J_{\pi d} = 9.3$  K,  $60$  K  $\leq z_\pi J_\pi \leq 80$  K が得られた。これらの値は、単純なパラメーターフィッティングによるものよりも信頼性の高いものである。磁化率の解析では、比熱で得られた結合定数の値を用い、磁化容易軸の角度  $\theta = 26.6^\circ$  が得られた。これらのパラメーターは実験結果をよく再現し、この模型は妥当であることが確かめられた。また、磁気異方性の起源が 3d スピン間の相互作用よりむしろ  $\pi$  スピンと 3d スピンの間の相互作用の異方性にあることが示唆された。

次に、我々は相転移について調べた。この問題に対しては平均場近似では不十分であるため、チャブリコフ近似と呼ばれるグリーン関数理論を拡張して適用した。この近似はスピン波近似の一種で、Mermin-Wagnerの定理に矛盾しないという特長をもつ。その結果、 $J_{\pi d}=0$ のときには、当初の期待通り転移温度は0になるが、非常に興味深いことに、 $J_{\pi d}$ を0からわずかでも増せば、転移温度は急激に増加し、わずかな値の $J_{\pi d}$ でも、 $\pi$ スピン系単独の平均場近似による転移温度と同程度になることがわかった。これは、2次元系の相転移に対するmarginalityに由来すると考えられる。以上は理論的な結果であるが、 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>への適用では、転移温度8.3 Kを再現する結合定数として $z_{\pi}J_{\pi}=40$  K、 $z_{\pi d}J_{\pi d}=4$  Kが得られた。これは、平均場近似による低温物性の解析による結合定数の値と同じオーダーである。さらに、副格子磁化の温度依存性については、 $\pi$ 系の反強磁性秩序に3dスピンの受動的に従うという、比熱の実験事実と一致する結果が得られた。また、 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>と $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>において磁気転移の有無を統一的な描像で再現することができた。

以上の研究によって、我々の提案した結合したハイゼンベルグモデルは、 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>系の反強磁性絶縁相における低温物性ならびに磁気秩序安定化機構をよく説明し、再現することが明らかになった。