

PDF issue: 2025-07-17

### サブミリ波ESRによるHaldane系とS=1反強磁性ボン ド交替系の研究

木村, 尚次郎

<mark>(Degree)</mark> 博士(理学)

(Date of Degree) 1998-03-31

(Date of Publication) 2012-07-09

(Resource Type) doctoral thesis

(Report Number) 甲1762

(JaLCDOI) https://doi.org/10.11501/3141107

(URL) https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001762

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



## 博士論文

# サブミリ波ESRによるHaldane系と S=1反強磁性ボンド交替系の研究

### 平成10年1月

神戸大学大学院自然科学研究科

木村尚次郎

## 博士論文

# サブミリ波ESRによるHaldane系と S=1反強磁性ボンド交替系の研究

### 平成10年1月

神戸大学大学院自然科学研究科

木村尚次郎

# 目次

第一章	序論	1
1-1)	はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
1-2)	S=1/2ハイゼンベルグ型反強磁性体・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
1-3)	スピン波理論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6
1-4)	S=1ハイゼンベルグ型反強磁性体 - Haldane系 · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7
1-4	-1 S=1ハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態・・・・・・・・・・・・・	7
1-4	2 S=1ハイゼンベルグ型反強磁性体の励起状態・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	20
1-4	-3 Haldane系のESR ······	26
1-5)	$Y_2BaNiO_5 \cdots \cdots$	33
1-5	-1 結晶構造 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	33
1-5	-2 帯磁率及び、比熱・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	33
1-5	5-3 NMR	37
1-5	5-4 μSR · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	38
1-5	5-5 中性子散乱 ······	39
1-5	5-6 ESR · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	42
1-5	5-7 不純物ドーピング・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	45
1-6)	S=1反強磁性ボンド交替系	47
1-6	5-1 Affleck-Haldaneの予想 ·····	47
1-6	5-2 S=1反強磁性ボンド交替系のモデル物質 ・・・・・・・・・・・・・・・	52
1-7)	本研究の目的	63
第二章	実験装置及び、試料	64
2-1)	サブミリ波ESR ·····	64
2-2)	試料	67
2-2	2-1 Y <sub>2</sub> BaNiO <sub>5</sub> · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	67

2-2-1	Y <sub>2</sub> BaNiO <sub>5</sub> · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	67
2-2-2	S=1反強磁性ボンド交替系物質 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	67

第三章 Haldane系 Y <sub>2</sub> BaNiO <sub>5</sub> に関する実験結果と解析	68
3-1) ESRの吸収波形の温度変化 ······	68
3-2) 不純物スピンからのESR信号	72
3-2-1 実験結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	72
3-2-2 解析結果	77
3-3) 励起準位間の遷移	98
3-3-1 実験結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	98
3-3-2 解析結果	98
第四章 S=1反強磁性ボンド交替系に関する実験結果と解析	102
4-1) $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(dpt)_2(PF_6)$	102
4-1-1 実験結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	102
4-1-2 解析結果	120
4-2) $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(Medpt)_2(ClO_4)$	148
4-2-1 実験結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	148
4-2-2 解析結果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	160
第五章 結論	162
謝辞 ····································	164
参考文献一覧	165
Appendix	170

Appendix 1	シングルイオン型異方性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	170
Appendix 2	VBS状態に基づく現象論的ハミルトニアン ・・・・・・・・・・	173
Appendix 3	Y <sub>2</sub> BaNiO <sub>5</sub> の結晶場ポテンシャル	178

### 1. 序論

#### 1-1 はじめに

ー次元ハイゼンベルグ型反強磁性体は、量子効果が顕著に現われる系として古く から研究されてきた。一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体とは、一次元鎖上になら んだスピン間に以下に示したハミルトニアンで表わされる相互作用がはたらく系を 指す。

$$H = J \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} = J \sum_{i=1}^{N-1} \left\{ S_i^z S_{i+1}^z + \frac{1}{2} \left( S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+ \right) \right\}$$
(J > 0) (1-1-1)

ここで、Jは交換積分、Nは全スピン数、S<sub>i</sub>はi番目のサイトのスピンを示す。スピン をベクトルとみなす古典スピン系では、図1-1-1(a)に示したスピン上向きと下向きが 交互に並ぶNéel状態が一般のハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態となる。この Néel状態からの素励起はスピン波で表現される。図1-1-1(b), (c)にそれぞれスピン波 の模式図とそのエネルギーの分散関係を示す。スピン波とは、スピンが平衡位置の 周りで歳差運動し、その位相の変化が波としてスピン系を伝わって行くものである が、波長を長くすればいくらでもNéel状態に近づくことができるためスピン波の励 起エネルギーは波数k=0とπとでゼロになる。これに対して、スピンを演算子とする 量子スピン系では、上記のNéel状態はハミルトニアン(1.1)の基底状態にはなり得な い。S=1/2の系を考えた場合、Néel状態l个↓↑↓↑↓↑↓↑↓↓↓↓↓↓↓↓↓

1







図1-1-1 Néel状態とスピン波励起

以下のような重要な予想をした[1]。その予想によると一次元ハイゼンベルグ型反強 磁性体の性質は、スピン量子数Sが半整数の場合と整数の場合とで本質的に異なって おり、半整数の場合は、次のような性質を持つが、

1. 基底状態は唯一つである

2. 基底状態と励起状態との間にエネルギーギャップはない。

3. 基底状態での相関関数は、べき的に減衰する。

一方、整数の場合は、

1. 基底状態は唯一つである

2. 基底状態と励起状態との間にエネルギーギャップが存在する。

3. 基底状態での相関関数は、指数関数的にすばやく減衰する。

という性質を持つ。それまでの研究から、S=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体 が、上記のスピンが半整数の場合の性質を持つということは知られていた。しかし、 整数スピンの場合にエネルギーギャップが存在することや、スピン量子数のちがい によって系の性質が異なるということは、古典スピン系からの類推では考えられな かったためHaldaneの予想は大きな論議を引き起こすこととなり、この予想を検証す る上で、Haldane系と呼ばれるS=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の研究が盛ん に行われるようになった。また最近、Haldane系の議論を拡張したAffleck-Haldaneの 予想[2]と呼ばれるボンド交替を持つ一次元反強磁性体に関する興味深い性質が注目 されている。S=1の系においてボンド交替比 $\alpha$ が $\alpha$ =1のuniformチェーンは、これまで のHaldane系に関する精力的な研究からエネルギーギャップを持つことが確かめられ てきた。また $\alpha$ =0の反強磁性ダイマーがエネルギーギャップを持つことは自明であ る。しかし、最近の理論計算によるとボンド交替比 $\alpha_c$ -0.6のときにS=1反強磁性交替 ボンド系のエネルギーギャップは消失し、更に $\alpha_c$ を境にその基底状態はHaldane相か らSinglet Dimer相への相転移を示すようになる[3-6]。

我々はHaldane系の最も理想的なモデル物質の一つとして知られるY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>及び、 最近発見されたS=1反強磁性交替ボンド系のモデル物質について、この様な量子ス ピン系の基底状態と低エネルギー励起状態を明らかにする上で最も有効な測定手段 の一つであるサブミリ波ESRを行うことにより、S=1一次元量子スピン系の電子状態 を系統的に明らかにすることを目的として研究を行った。以下では、まず厳密な固 有状態が知られているS=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の性質と、スピン波 近似によって得られた結果について述べる。それらとHaldaneの予想以降明らかにさ れたS=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の性質を比較し、S=1一次元ハイゼンベ ルグ型反強磁性体の特質を述べることにする。次いで我々が測定を行ったHaldane系 Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>に関する性質について述べ、さらに最近の研究から明らかになりつつある S=1反強磁性交替ボンド系の性質について述べる。この章の最後に本研究の目的について述べることにする。

#### 1-2 S=1/2-次元ハイゼンベルグ型反強磁性体

ー次元ハイゼンベルグ型反強磁性体は、S=1/2の場合についてのみその正確な固有 関数が求められている。S=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の固有関数は1931 年にBetheによって求められた[7]。この固有関数を用いてHulthénが基底状態のエネ ルギーを  $E_g = -\frac{NJ}{4}[1+2(2\log 2-1)] = -0.443NJ$ と求めた[8]。この値は、Néel状態を 仮定した場合のハミルトニアン(1.1)の期待値 $E = -\frac{NJ}{4} = -0.25NJ$ よりも、量子効果に よって低い値となっている[8]。S=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の第一励起 状態はS=1のスピントリプレット状態であるが、その励起スペクトルはDes Cloizeaux とPearsonによって以下のように求められた[9]。

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2}\pi J |\sin k| \tag{1-2-1}$$

ここで、最近接スピン間距離aをa=1とおいた。得られた結果は、古典スピン波の場合と同様に波数k=0と $\pi$ とでギャップレスとなっている。しかしそのエネルギーは、古典スピン波の結果より $\pi/2$ だけ大きい。その後Yamada [10]及びBonner [11]らによって、トリプレット励起は下限が上述の $\epsilon_1$ 、上限が

$$\varepsilon_2 = \pi J \left| \sin \frac{1}{2} k \right| \tag{1-2-2}$$

で与えられる連続スペクトルを持つということが示された。その励起スペクトルを 図1-2-1に示す。

また、S=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の研究は、以下のような一軸異方 性を持つ場合に拡張された[12]。

$$H = J \sum_{i=1}^{N-1} \left\{ S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \lambda S_i^z S_{i+1}^z \right\}$$
(1-2-3)

λを変化させたときの基底状態に関する相図は、図1-2-2の様になる。また各相は以 下のような特徴を持つ。



図1-2-1 S=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の励起スペクトル

S = 1/2



図1-2-2 S=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の相図

 $\lambda > 1$  Néel相

基底状態は反強磁性的な長距離秩序を持つ。基底状態と励起状態の間にエネル ギーギャップが存在する。

1≥λ≥-1 X-Y相

基底状態は長距離秩序を持たないが、相関関数はべき的に減衰する。エネルギー ギャップはない。

-1>λ Ferromagnetic相

基底状態は強磁性的な長距離秩序を持つ。エネルギーギャップが存在する。 後で述べるようにS=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体について求められた相図 は、上記のS=1/2の場合とは大きく異なる。

#### 1-3 スピン波理論 [13]

スピン量子数が任意の場合、Néel状態から出発して量子効果を取り入れる方法としてスピン波近似がある。スピン演算子は、Bose演算子 a, a<sup>+</sup>を用い、以下のように 書き表すことができる。

$$S^{z} = S - a^{t}a, \quad S^{z} = (2S)^{1/2} a^{t}(1 - a^{t}a/2S)^{1/2}$$
 (1-3-1)

ここで(1-a<sup>+</sup>a/2S)<sup>1/2</sup>を1/Sで展開して S<sup>-</sup>~(2S)<sup>1/2</sup> a<sup>+</sup>とおくのがスピン波近似である。こ のスピン波近似により、量子効果について1/S展開の最低次の寄与が考慮されること になる。ハミルトニアン(1-1-1)をBose演算子で書き下し対角化するわけだが、この 方法から一次元の場合、量子ゆらぎによってNéel状態が安定でなくなることが示さ れる。またS=1/2一次元の基底状態のエネルギーは、E=-0.432NJと見積もられ厳密解 E=-0.443NJに近い値が得られる。以上のことからスピン波近似は、ハイゼンベルグ 型反強磁性体の良い近似になっていると考えられてきた。スピン波近似から求めら れる励起状態のエネルギーは

$$\varepsilon = 2SJ|\sin k| \tag{1-3-2}$$

であり、古典スピン波と一致する。スピン波近似からは、一次元ハイゼンベルグ型 反強磁性体の基底状態と素励起に関する性質の、スピン量子数のちがいによる定性 的な変化は現われない。

6

#### 1-4 S=1-次元ハイゼンベルグ型反強磁性体 - Haldane系

以上に述べたように、最もスピン量子数が小さいため量子効果が最も顕著に現わ れると考えられていたS=1/2の系が、古典スピン系と同様にエネルギーギャップを持 たないことが厳密に示されていた。またスピン波理論からは、スピン量子数のちが いによる一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の性質の定性的な変化は現われない。 これらのことから、スピン量子数が整数の場合のHaldaneの予想は、大変な論議を引 き起こすことになった。しかしその後のS=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体に 関する盛んな研究から、Haldareの予想が実現していることは広く信じられる様になっ た。S=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の性質はこれまでの精力的な理論的及 び実験的研究によって明らかにされてきたが、この節では、まず厳密に解ける AKLTモデルによって主に明らかにされてきたS=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性 体の基底状態の性質について述べ、次いでその励起状態の性質について述べる。最 後にHaldane系でこれまで観測されたESRの結果について述べる。

#### 1-4-1) S=1-次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態

まず数値計算によって得られた結果について述べ、次いでハイゼンベルグモデル に類似したAKLTモデルを解くことによって明らかにされた一次元ハイゼンベルグ 型反強磁性体の基底状態が持つ興味深い性質について述べる。最後にこの基底状態 の特有の性質である、端のある有限系でのS=1/2自由度の存在を検証した、Cuをドー プしたNENPに関する測定結果について述べる。

a) 数値計算によって得られた結果

S=1一次元反強磁性ハイゼンベルグハミルトニアンを厳密に解くことはこれまで なされていないが、ハルデンギャップと呼ばれるエネルギーギャップの存在は、数 多くの数値計算によって支持されている。エネルギーギャップの値はモンテカルロ シュミレーションにより0.41J[14]、有限系の数値対角化により0.411J [15]と評価され ている。またスピン相関関数の指数関数的な減少についても数多くの数値計算によっ て検証されている。その相関長ξは、Nomuraのモンテカルロシュミレーションによ るとξ~6.2と見積もられている[16]。S=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の相図 は、以下のようなハミルトニアンについて求められている[17]。

$$H = J \left[ \sum_{i=1}^{N-1} \left\{ S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \lambda S_i^z S_{i+1}^z \right\} + \sum_{i=1}^{N} d \left( S_i^z \right)^2 \right] \qquad (J > 0) \qquad (1-4-1)$$



図1-4-1 S=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の相図

ここで、dはシングルイオン型異方性d=D/Jである。シングルイオン型異方性とは、 物質中で磁性イオンのスピンが結晶場の影響をスピン軌道相互作用を介して受ける ことによって生じる異方性で、スピン量子数が1より大きい場合に一般に現われる。 D>0の場合が容易面型、D<0の場合が容易軸型の異方性に対応する。シングルイオン 型異方性の詳細については、Appendix 1で述べることにする。数値計算によって求 められた基底状態に関する相図を図1-4-1に示す。また各相は以下のような特徴を持 つ。

Haldane相

基底状態の相関関数は指数関数的に的に減衰する。基底状態と励起状態の間に エネルギーギャップが存在する。

X-Y相

基底状態は長距離秩序を持たないが、相関関数はべき的に減衰する。エネルギー ギャップはない。

Néel相

基底状態は反強磁性的な長距離秩序を持つ。エネルギーギャップが存在する。 Ferromagnetic相

基底状態は強磁性的な長距離秩序を持つ。エネルギーギャップが存在する。

Lagre D相

基底状態の相関関数は指数関数的に的に減衰する。エネルギーギャップが存 在する。

 $\lambda$ >1、d<-1の領域では、系は反強磁性Isingスピン系に近づくため反強磁性的な長距離 秩序を持つNéel相が現われる。また、 $\lambda$ <-1、d<-1の領域では、系は強磁性Isingスピ ン系に近づき、Ferromagnetic相が現われる。dが大きい領域で現われるLagre D相は、 強い容易面型のシングルイオン型異方性のため各サイトのほとんどのスピンがS<sup>z</sup>=0 の状態にある相である。S=1/2の場合と比較すると、X-Y相とNéel相との間に、新た にHaldane相が現われていることがわかる。Affleckらによって明らかにされた Haldane相の持つ興味深い性質については後で述べる。またHaldane相と Lagre D相は、 エネルギーギャップと相関関数について似かよった性質を持つように見えるが、後 で述べる様に両者の間には、隠れた反強磁性秩序を持つか持たないかという本質的 な違いがある。

b) AKLTモデルとVBS状態

Affleckらによる研究によって、S=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態が、非常に興味深い性質を持つということが明らかにされた。彼らは、AKLTモデルと呼ばれる次のようなハミルトニアンで記述されるS=1の系を取り扱った[18]。

$$H = \sum S_i S_{i+1} + \frac{1}{3} \left( S_i S_{i+1} \right)^2 \qquad (S=1)$$
(1-4-2)

このハミルトニアンは厳密に解くことができ、求められた基底状態はHaldaneが予想 した整数スピンに関する性質をすべて満たす。この基底状態は、VBS (Valence bond solid) 状態と呼ばれる。VBS状態は次のような状態である。まず図1-4-2(a)の様に各 サイト上にある2個のS=1/2スピンを考える。次いでその2個のS=1/2スピンとそれぞ れ両隣のS=1/2スピンとでシングレットペアを形成する(図1-4-2(b))。最後に各格 子点上の2個のS=1/2スピンを対称化することで各サイトにS=1のスピンがのった状態 が作られる(図1-4-2(c))。ここで大きな丸がS=1のスピンを示す。この状態がVBS 状態である。AffleckらはこのVBS状態がS=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の 基底状態の良い近似になっていると主張した。

VBS状態は、隠れた反強磁性秩序と、有限系における鎖端のS=1/2自由度の存在という2つの興味深い特徴を持つ。VBS状態は、各サイトのスピンのz成分S<sup>2</sup>を対角化する基底で展開すると、

1...+-+0-00+0-+0....> (+、0、-は、S<sup>z</sup>=1、0、-1に対応する。)





といった多数の状態の線形結合となる。上のスピン配列から0を取り除くと+、-が 交互に並んでいる。VBS状態には、このように0を取り去ったときに+、-が交互に並 ぶようなスピン配列のみが全て寄与する。これが隠れた反強磁性秩序である。隠れ た反強磁性秩序の有無は、string oder parameter  $O_{\text{string}}^{\alpha}(\alpha=x,y,z)$ と呼ばれる次のような 指標量が0であるか有限の値をとるかで測ることができる。

$$O_{\text{string}}^{\alpha} = \lim_{l \to \infty} \langle S_l^{\alpha} \exp\left[i\pi \sum_{k=1+l}^{m-1} S_k^{\alpha}\right] S_m^{\alpha} \rangle$$
(1-4-3)

den NijsとRommelse[19]及び、Tasaki[20]は、一軸異方性を持つハイゼンベルグ型モ デル(1.7)の基底状態に関する隠れた反強磁性秩序とNéel秩序の有無にについて調べ、 Haldane相がこの隠れた反強磁性秩序によって特徴づけられることを示した。各相で のそれぞれの秩序の有無は以下のようである。

Haldane相

スピンのx, y, z成分について隠れた反強磁性秩序が存在する。

Neel秩序は存在しない。

Large D相

隠れた反強磁性秩序もNéel秩序も存在しない。

Néel相

スピンのz成分についてのみ隠れた反強磁性秩序が存在する。

Néel秩序が存在する。

次にVBS状態の持つもう一つの特質である有限系における鎖端のS=1/2自由度について述べる。端のある有限系でのVBS状態を図1-4-2(d)に示す。これからわかるように両端のS=1/2スピンがシングレットペアを組めずに余ってしまう。これらのS=1/2スピンが上を向いても下を向いても、最終的にできた状態はハミルトニアン(1.8)の基底状態となっている。したがって端のある有限系でのVBS状態は、両端にS=1/2スピンの自由度を持つということができる。またこのS=1/2自由度のため、端のあるVBS状態は4重に縮退している。ただし、鎖の両端のS=1/2のスピンも同じ格子点上のS=1/2のスピンと対称化されなければならないので、S=1/2スピン自由度は鎖の両端に完全に局在しているわけではない。半無限系の一次元鎖において、鎖端のS=1/2のスピンを上向きに固定したときの各サイトでのS=1スピンの各成分の期待値<5<sup>c</sup>>s

$$\langle S_i^x \rangle = \langle S_i^y \rangle = 0, \qquad \langle S_i^z \rangle = -2(-3)^{-j}$$
(1-4-4)



図1-4-3 S=1ハイゼンベルグ型反強磁性体のエネルギー準位



図1-4-4 有限鎖に関するスピンのz成分の期待値<S<sub>i</sub>>

スピン相関関数の指数関数的な減少を反映して、スピンはNéel的な配列をしながら その期待値が鎖端から離れるに従って指数関数的に減少する。ここでz成分の期待値 < $S_j$ >を全ての格子点について加え合わせると  $\sum_{j=1}^{\infty} \langle S_j^z \rangle = \frac{1}{2}$ となり、S=1/2のスピンが鎖 端にしみだしているということがわかる。

Kennedyは、端のある系における基底状態の4重縮退はAKLTモデルに特有のもの ではなく、Haldane相にある系の普遍的な特徴であることを示した[21]。端のある有 限系の4重に縮退した状態は、定性的には両端の2つのS=1/2のスピンがシングレッ トペアを組んだ合成スピンS<sub>tot</sub>=0の状態と、トリプレットペアを組んだ合成スピン S<sub>tot</sub>=1の状態からなっていると考えられる。AKLTモデルではS<sub>tot</sub>=0の状態とS<sub>tot</sub>=1の状 態は完全に縮退していたが、ハイゼンベルグ型モデルの場合、両端の2つのS=1/2ス ピンがわずかに相互作用するために両者の縮退は解け、両者の間にわずかなエネル ギーギャップが生じる。偶数個のスピンを含む鎖の場合の基底状態はS<sub>tot</sub>=0の状態で、 奇数個の場合はS<sub>tot</sub>=1の状態が基底状態である。Kennedyは数値計算から、このエネ ルギーギャップが、チェーンの長さLが大きくなるとE~Jexp(-L/ξ)の様に指数関数的 に小さくなることを示した[21]。このことは、両端の2つのS=1/2スピン自由度の間に 見かけ上J<sub>eff</sub>~Jexp(-L/ξ)の相互作用が働いているという様にみることもできる。この 相互作用は、偶数鎖の場合は反強磁性的で、奇数鎖の場合は強磁性的である。 Kennedyは、ξを6.7~7.8と見積もっている。従って十分に長いチェーンの基底状態 は4重にほぼ縮退しているということができる。更にYamamotoとMiyashitaはモンテ カルロシュミレーションによって、シングルイオン型異方性を持つ場合についても、 チェーンが十分長ければS=1ハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態は4重に縮退す ることを示した[22]。これらのほぼ4重縮退した状態と、その次の励起状態の間に は有限のエネルギーギャップがあり、これがHaldaneギャップに相当する。図1-4-3に 端のある有限格子の場合と、周期的な有限格子の場合のS=1ハイゼンベルグ型反強 磁性体のエネルギー準位について模式的に示す。

AKLTモデルの場合と同様にS=1ハイゼンベルグ型反強磁性体の場合も、端のある 有限格子において現われるスピン自由度が鎖端付近に局在していることは、 MiyashitaとYamamotoによるモンテカルロシュミレーションによって示された[23]。 S=1ハイゼンベルグ型反強磁性体において、S<sub>tot</sub><sup>2</sup>=1をもつ基底状態における各サイト でのスピンのz成分の期待値<S<sub>j</sub><sup>2</sup>>を図1-4-4に示す。<S<sub>j</sub><sup>2</sup>>は、<S<sub>j</sub><sup>2</sup>>  $\propto$  -(-1)<sup>j</sup> exp(-j/ξ)の 様に指数関数的に減少しており、端の効果によって現われた余分なスピンは明らか に鎖端付近に局在している。また彼らは、この結果からξ~6と見積もっている。

c) 鎖端のS=1/2自由度の実験的検証

これまで、Haldaneの予想を実験的に検証する上でNENP [24], NINO [24], TMNIN [25], AgVP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [26]、NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>2DMIz [27]などいくつかのS=1疑一次元反強磁性体の測定 がなされてきた。各々の物質の結晶構造と帯磁率の温度変化を図1-4-5~図1-4-9に示 す。これらの物質のなかで最も精力的に研究されてきた物質がNENPである。NENP の正式な化学式はNi(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)である。Haldaneギャップの存在に関する実 験的な証拠は、NENPに関する帯磁率測定や磁化測定、中性子散乱などによって明 確に示された。図1-4-5(a)に示したように、この物質の磁性を担うS=1のNi<sup>2+</sup>イオンが b軸方向に一次元鎖を形成し、Haldane系のモデル物質となっている。鎖間が大きな ClO<sub>4</sub>分子によって隔てられていることから、この物質が良い一次元性をもつことが 期待される。NENPの電子状態を記述するハミルトニアンは以下のように記述され









NENPの結晶構造と帯磁率

# NINO





図1-4-6

NINOの結晶構造と帯磁率

TMNIN









図1-4-8 AgVP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>の結晶構造と帯磁率

NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2DMIz





NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>2DMIzの結晶構造と帯磁率

J	D	Е	g <sub>x</sub>	gy	gz	Δ <sub>x</sub>	Δ <sub>y</sub>	Δ <sub>z</sub>	D'	E'	Reference	
46K	7.98K	0.53K				14.3K	12.2 <b>K</b>	29K	15.8K	1.05K	[39](中性子散乱)	
44K	8.8K		2.22	2.22	2.15						[28](帯磁率)	
47.5K			2.21	2.23	2.15						[85](帯磁率)	
	8.08K	0.65K			12.8K	10.2K	27.4K	16K	1.3K		[34](磁化測定)	
	8.1K	0.6K			13.7K	11.7K	27.2K	14.5K	١K		[47](ESR)	
	5.56K	0.47K						11K	0.92K		[41](ESR)	

 $x \Rightarrow c, y \Rightarrow a, z \Rightarrow b に対応$ 

 $\pm c$  D'= $\Delta_z - (\Delta_x + \Delta_y)/2$  E'= $(\Delta_x - \Delta_y)/2$ 

Table 1.1 NENPの各パラメータ

	J	D	E	g <sub>x</sub>	gy	gz	Eg	Δ <sub>x</sub>	Δ <sub>y</sub>	Δ <sub>z</sub>	Reference
	49.9K			2.22	2.23	2.17					[34](带磁率)
NINO		5.8K	1.04K				14.2K	8.3K	12.5K	21.9K	[34](磁化測定)
		11.5K	1.2K			2.15	17.3K	8.4K	12.4K	31.2K	[47](ESR)
		8.08K	0.76K								[41](ESR)
TMNIN	12K						4.1K				[25]
AgVP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	700K	4.5K					320K				[26]
NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2DMIz	39.7K						19K				[27]

ここで、 $E_g=(\Delta_x+\Delta_y+\Delta_z)/3$ Table 1.2 各Haldane物質のパラメータ

る。

$$H = J \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} + \sum_{i=1}^{N} D \left( S_i^z \right)^2 + E \left\{ \left( S_i^x \right)^2 - \left( S_i^y \right)^2 \right\} \qquad (S = 1)$$
(1-4-5)

ここでJは鎖内の交換相互作用、D,Eはシングルイオン型異方性を示す。z方向は、 チェーン方向であるb軸方向にとり、x,y方向をそれぞれc,a軸にとる。これまでの NENPに関する測定結果から得られたこの物質のパラメータをTable 1.1に示す。また Table 1.2にその他のHaldane系のモデル物質の各パラメータを示す。

NENPの単結晶試料の各軸方向に磁場を加えた際に観測された帯磁率の温度変化 を図1-4-5(b)に示す[24]。帯磁率は60K付近に低次元反強磁性体特有のブロードなピー クを示す。さらに低温で帯磁率は、温度の低下とともに全ての軸方向で0へ向かって 急激に減少している。この振舞はこの物質の基底状態が磁性を持たず、その基底状 態と励起状態との間にエネルギーギャップがあることを示唆している。またこのよ うな振舞は、反強磁性ボンド交替系や梯子系などのスピンギャップを持つ系に共通 の特徴である。

NENPの帯磁率の振舞は、H//b(チェーン方向)とH1bとで違いがみられる。これ は、この物質が持つシングルイオン型異方性の影響によると考えられる。Delikaら は、150個のスピンを含むチェーンの帯磁率をD≠0, E=0の場合について数値計算で求 め、NENPの実験結果をフィッティングした[28]。この解析から得られたパラメータ はJ=44K, D=0.2J=8.8K, g<sub>/b</sub>=2.15, g<sub>ib</sub>=2.2となっている。この結果は、NENPがかなり 大きいシングルイオン型異方性Dを持つことを示している。

鎖端のS=1/2自由度の検証は、NENPに不純物としてS=1/2のCu<sup>2+</sup>をドープした系に 関するESRによって行われた[29]。不純物をドープされていないときのNENPの基底 状態は、図1-4-10(a)で示したVBS状態で記述されると考えられる。大きな丸がS=1の Ni<sup>2+</sup>を そのなかの小さな丸がS=1/2のスピンを 直線がシングレットボンドを示す。 ここでS=1/2のCu<sup>2+</sup>がドープされるとNi<sup>2+</sup>がCu<sup>2+</sup>によって置き換えられる。そのとき Cu<sup>2+</sup>とNi<sup>2+</sup>の間の交換相互作用がNi<sup>2+</sup>同士のそれに比べ十分弱ければ、図1-4-10(b)で 示した様にそこでシングレットボンドが断ち切られCu<sup>2+</sup>の両隣のNi<sup>2+</sup>サイトにS=1/2 のスピン自由度が現われる。このような系についてESRを行うと、Cu<sup>2+</sup>をドープす ることによって現われた3つのS=1/2スピンの系からのESR信号が観測されるはずで ある。これら3つのS=1/2スピンが弱い交換相互作用で結合しているとするとそのハ ミルトニアンは以下のように記述される。

$$H = J_{x}(S_{1}^{x} + S_{2}^{x})S^{x} + J_{y}(S_{1}^{y} + S_{2}^{y})S^{y} + J_{z}(S_{1}^{z} + S_{2}^{z})S^{z} + \mu_{B}H\tilde{G}(S_{1} + S_{2}) + \mu_{B}H\tilde{g}S$$
(1-4-6)

ここで $S_1$ ,  $S_2$  はCu<sup>2+</sup>の両隣のNi<sup>2+</sup>サイトに現われたS=1/2のスピン自由度、SはS=1/2の Cu<sup>2+</sup>、 $J_i$ (i=x,y,z)はS=1/2スピン間に働く弱い交換相互作用を示す。HagiwaraがX-band ESRを用いて観測した、Cu<sup>2+</sup>を0.7%ドープしたNENPのESRスペクトルを図1-4-11に 示す。室温と77Kでは、g=2付近に一つの吸収が観測されているが、4.2Kではその両 側に新たな吸収が現われている。観測された吸収の共鳴磁場の角度変化は、孤立し たS=1/2のCu<sup>2+</sup>不純物や、Cu<sup>2+</sup>不純物とS=1のNi<sup>2+</sup>とが結合した系の振る舞いでは説明 がつかず、ハミルトニアン(1-4-6)によって始めて説明される。この解析から交換相 互作用の値は、Jz=-1.93K, Jx=-2.28K, Jy=-2.39K と見積もられた[29]。更に彼らはCu<sup>2+</sup>





ESRスペクトル





を6%ドープした系の磁化測定をH//bについて行い、観測された磁化過程がハミルト ニアン(1-4-6)にESRから求められたパラメータを代入して得られた理論曲線によっ て非常に良く再現されることを報告している(図1-4-12)[30]。以上の結果から、 VBS状態によってS=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態が記述されるこ とが実験的に検証された。またハミルトニアン(1-4-6)は、VBS状態を仮定した上で3 つのS=1/2スピンを考えただけの現象論的なハミルトニアンであるが、後で述べる ようにKaburagiとTonegawaの理論によってこのハミルトニアンの妥当性が示されて いる[31]。

#### 1-4-2) S=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の励起状態

S=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の第一励起状態は、合成スピンS=1のスピントリプレット状態である。1-4-1)節で述べたように第一励起状態と基底状態のあいだには、0.41Jのエネルギーギャップが存在することが理論的に示されている。低エネルギー励起の分散関係は、Takahashiによるプロジェクターモンテカルロ法を用いた計算によって図1-4-13の様に求められている[32]。この方法からは任意の波数kにおける最低エネルギーが得られる。得られた結果は、基底状態が波数k=0に位置することと、最もエネルギーの低い励起状態が波数k= $\pi$ に位置しE $\sim$ 0.4Jのエネルギーギャップを持つことを示している。またこの方法からは、波数k= $\pi$ におけるエ



図1-4-13 S=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の励起スペクトル

ネルギーギャップの倍の大きさを持つであろうと予想している。この理論にはシン グルイオン型異方性が考慮されていない。しかし実際のHaldane系の第一励起状態は 異方性による影響を顕著に受ける。シングルイオン型異方性を持つ系での第一励起 状態の振舞は、NENPを中心とした強磁場中での実験から明らかにされてきた側面 が大きい。以下では、これまで明らかにされてきたS=1一次元ハイゼンベルグ型反 強磁性体の第一励起状態の性質について、NENPに関する測定結果に沿って述べて ゆくことにする。

図1-4-14にKatsumataらによって測定された1.3KにおけるNENP単結晶試料の磁化過程を示す[33]。低磁場では、どの軸方向に磁場を加えた場合も磁化は非常に小さく、ある臨界磁場H<sub>e</sub>以上で磁化は急激に増加する。また転移磁場H<sub>e</sub>は磁場を加えた方向によって異なる。各軸方向の転移磁場は、H<sub>e</sub><sup>(a)</sup>=13T, H<sub>e</sub><sup>(b)</sup>=7.5T, H<sub>e</sub><sup>(b)</sup>=11Tである。この振舞は次のように説明される。Haldane物質の基底状態は、非磁性のスピンシングレット状態である。また第一励起状態は合成スピンがS=1のスピントリプレット状態であり、基底状態と第一励起状態との間にはエネルギーギャップが存在する。更に第一励起状態は、シングルイオン型異方性によって分裂している。Katsumataらは磁化過程の振舞が、第一励起状態の磁場依存性を記述する次の様な有効ハミルトニアンH<sub>mp</sub>によって説明されることを示した。

$$H_{\text{trip}} = E_{g} + D' \left\{ \left( S^{z} \right)^{2} - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E' \left\{ \left( S^{x} \right)^{2} - \left( S^{y} \right)^{2} \right\} + \mu_{B} H \tilde{g} S \qquad (S=1)$$
(1-4-7)

ここで E<sub>g</sub>がHaldaneギャップ、D', E'がシングルイオン型異方性による第一励起状態の分裂を示し、第四項目がゼーマンエネルギーを示している。 D'<0, E'<0として各



#### 図1-4-14 NENPの磁化過程

図1-4-15 ハミルトニアン(1-4-7)から得 られたエネルギー準位 軸方向に磁場を加えたときのエネルギー準位の磁場依存性を図1-4-15に示す。ハミルトニアン(1-4-7)に従うと、外部磁場の印加とともに第一励起状態のうちの一つの準位のエネルギーが下がってくる。このエネルギー準位とスピンシングレット状態が交差する磁場が転移磁場H<sub>c</sub>となる。H<sub>c</sub>以上の磁場では、磁化を持った状態が基底状態となるため磁化は急激に増加するようになる。またシングルイオン型異方性の影響で、第一励起状態の磁場依存性が軸方向で異なるため転移磁場は異方的になる。KatsumataらはE'=0として転移磁場の解析を行い、 $E_g=17K$ , D'=-16Kと見積もった。またTakeuchiらはE'を考慮した解析を行い、 $E_g=16.8K$ , D'=-16.1K, E'=-1.3Kと見積もっている[34]。

以上で述べたようにNENPの磁化過程は、S=1を持つ第一励起状態の磁場依存性が 有効ハミルトニアン $H_{trip}$  (1-4-7) によって記述されるという仮定によって説明され た。有効ハミルトニアン $H_{trip}$ は現象論的なものであるが、その妥当性は理論的研究か らも支持されている。Katsumataらの解析から得られた第一励起状態のシングルイオ ン型異方性による分裂はD'=-16Kで、Delicaらによる帯磁率の解析から得られたシン グルイオン型異方性D=8.8K[28]のほぼ2倍であり、更に符号が逆転している。特にこ の符号の逆転は直観的には理解しにくいが、Golinelliらの数値計算によってそれとコ ンシステントな結果がD>0の場合について得られている[35]。彼らはまずD≠0, H=0, E=0の場合の16個までのスピンを含む系について、ハミルトニアン(1-4-5)の厳密対角 化を行い、その結果を無限系に外挿した。得られた結果によると、波数k=πに位置 する第一励起状態はD項によってS<sup>2</sup>=0を持つ一重項とS<sup>2</sup>=±1を持つ二重項とに分裂す る。それぞれのエネルギーをG<sup>(9)</sup>(D),G<sup>(4)</sup>(D)とするとそれらは以下のように求められ る。

 $G^{(s)}(D) = 0.41J + 1.41D, \quad G^{(d)}(D) = 0.41J - 0.57D$  (1-4-8)

従って第一励起状態のD項による分裂の大きさID'lは、ID'l=G<sup>(s)</sup>(D)-G<sup>(d)</sup>(D)=1.98D でありDの二倍程度となる。更に上の結果は、G<sup>(s)</sup>(D)>G<sup>(d)</sup>(D)であることを示してい るが、D>0の場合の一個のスピンではS<sup>z</sup>=±1の二重項の方がS<sup>z</sup>=0の一重項より高いエ ネルギーを持つため、D'の符号は見かけ上Dと逆転している。またNENPの磁化過程 はこの物質に異方性のE項が存在することを示唆しているが、GolinelliらはE項によ る第一励起状態の分裂についても計算を行った[36]。彼らはE項をJ及びD項に対する 一次摂動として取り扱かったが、その結果によるとE項のためS<sup>z</sup>=±1の二重項は以下 のように分裂する。

 $G^{(x)}(D, E) = G^{(d)}(D) + k_0(D) E, G^{(y)}(D, E) = G^{(d)}(D) - k_0(D) E$  (1-4-9)



図1-4-17 H//yの場合のエネルギー準位

 $k_0(D)$ のD依存性を図1-4-16に示す。二重項はE項によって4E程度分裂する。更に、彼らはハミルトニアン(1-4-5)の16個のスピンを含む系について数値計算から求めた磁場中での第一励起状態のエネルギーを 有効ハミルトニアン $H_{trip}(1-4-7)$ から得られたエネルギーと比較して、両者が磁場を加えた方向によらず $H_c$ 以下の磁場領域で非常によく一致することを示した[36]。図1-4-17にH//yの場合を示す。図中の四角形はD=0.18J, E=0.012Jとして数値計算から得られたエネルギーを示すが、 $H_c$ 以下の磁場では $H_{trip}$ から求められた理論曲線によってよく再現されている。以上の結果は、Haldane物質の第一励起状態の $H_c$ 以下での磁場依存性が、第一励起状態を一つのS=1スピンに置き換えた有効ハミルトニアン $H_{trip}$ によって記述されることを示している。

励起状態については、上で述べた数値解析以外に場の理論に基づいた考察がなされている。Tvelik[37]及びAffleck[38]は、Haldane系の素励起を相互作用のないフェル

ミオン或いはボソンとして取り扱かった。両者とも0磁場での有限のエネルギー ギャップをあらかじめ導入してから、磁場中での励起状態のエネルギーを求めると いう現象論である。素励起間の相互作用が考慮されていないため、これらの理論は  $H < H_c$ 及び低温でのみ有効である。フェルミオンの理論から得られた磁場をz方向に 加えた場合の第一励起状態のエネルギー $E_n(k')$  (n=1,2,3)は以下の様になる。

$$E_{1}(k')^{2} = \Delta_{z}^{2} + v^{2}k'^{2}$$

$$E_{2,3}(k')^{2} = \left(\Delta_{x}^{2} + \Delta_{y}^{2} + 2v^{2}k'^{2}\right)/2 + \left(g\mu_{B}H\right)^{2}$$

$$\pm \left[2\left(g\mu_{B}H\right)^{2}\left(\Delta_{x}^{2} + \Delta_{y}^{2} + 2v^{2}k'^{2}\right) + \left(\Delta_{x}^{2} - \Delta_{y}^{2}\right)^{2}/4\right]^{1/2}$$
(1-4-10)

ここでΔ<sub>i</sub> (i=x, y, z)はゼロ磁場におけるi方向に振動する励起モードのエネルギー ギャップ、k' はk=πから測った波数k'=k-π、vはspin-wave vlocityを示す。他の方向に 磁場を加えた場合のエネルギーは、(1-4-10)についてΔ<sub>i</sub>のcircular parmutationを行えば 求められる。(1-4-10)式から得られる波数k=πでの第一励起状態のエネルギーは、D'=  $\Delta_z - (\Delta_x + \Delta_y)/2$ , E'= $\Delta_x - \Delta_y$ , E<sub>g</sub>=( $\Delta_x + \Delta_y + \Delta_z$ )/3と置き換えると、有効ハミルトニアンH<sub>trip</sub>か ら得られる第一励起状態のエネルギーに一致する。このフェルミオンの理論から得 られた結果はボソンの理論から得られた結果よりも、NENPで観測された第一励起 状態のエネルギーの磁場依存性をより良く再現することが中性子散乱やESR測定に よって示されている。中性子散乱によって観測されたNENPの波数k=πでの第一励起 状態は、磁化測定の結果から示唆されているようにゼロ磁場中でも3つに分裂してい る[39]。そのエネルギーは、 $\Delta_{a}$ =29K,  $\Delta_{a}$ =12.2K,  $\Delta_{c}$ =14.3Kである。この値は磁化測定 から見積もられたE,,D',E'とコンシステントである。磁場中での中性子散乱の測定 は、b軸方向とc軸方向にそれぞれ5Tと10Tまでの磁場を加えて行われた。観測され た波数k=πでの第一励起状態のエネルギーを図1-4-18の丸印で示す。測定結果は、フェ ルミオンの理論(1-4-10)によって得られた理論曲線によって良く再現された。また FujiwaraらによるNMRから観測された緩和時間の逆数1/T,も、NENPのH<H。での素励 起がフェルミオンで良く記述されることを支持している[40]。





NENPの磁場中での第一励起状態のエネルギー

#### 1-4-3) Haldane系のESR

Haldane系におけるESRの測定は、NENP, NINO, TMNINなどについて行われており その観測結果の報告が数多くなされている。低エネルギー領域におけるエネルギー 準位の磁場依存性を高い精度で明らかにできるESRは、Haldane系を研究する上で非 常に有効な実験手段である。これまでHaldane系で観測されたESRは、次の三種類に 分類される。

- a) 第一励起状態間の遷移
- b) 基底状態から第一励起状態への直接遷移
- c) 有限鎖端のS=1/2自由度からのESR

a) 第一励起状態間の遷移

NENPとNINOに関するDateらによる45GHzの周波数での測定[41]及び、Brillら [42,43]とLüthiら[44,45]のグループによるFIRレーザーを用いた高周波領域での測定か ら、波数k=πにおける第一励起準位間の遷移と考えられるESR信号が観測されている。 この測定から第一励起状態のエネルギーの磁場依存性を高い精度で調べることがで きる。

Dateらは周波数45GHzにおいてac面内での角度変化の測定を行った[41]。図1-4-19 (a)にNENPについて磁場をa軸から30度傾いた方向に加えた際に観測された吸収波形 の温度変化を示す。35Kではg=2付近にブロードなEPRの吸収が観測されているが、



図1-4-19 NENP, NINOで観測された第一励起状態間の遷移

温度の低下とともにEPRの吸収の高磁場側に新たな吸収が現われてくる。この吸収 の吸収強度は6K付近に最大を示し、更に温度が低下すると吸収強度は減少する。こ の振舞は、低温で現わる吸収が熱的に励起された素励起の励起準位間の遷移から来 ていることを示している。図1-4-19(b)に示した様に、この励起準位間の遷移と考え られる吸収の共鳴磁場の角度依存性は、NENP, NINOともにKatsumataが磁化過程を 解析する際に用いたのと同じ有効ハミルトニアン $H_{ip}$ (1-4-7)によって良く再現されて いる。彼らが観測した遷移は、図1-4-18の矢印で示したシングルイオン型異方性に よって分裂した第一励起状態の低エネルギー側の2つの準位間の遷移に対応している。 Brillら[42,43]とLüthiら[44,45]による高周波領域での測定では、図1-4-18の矢印で示し た準位間の遷移が観測されている。NENPで観測された吸収の周波数と共鳴磁場の 関係が、中性子散乱から得られたエネルギーギャップムを用いてフェルミオンの理 論(1-4-10)から求められた波数k=πでの第一励起状態間の遷移として良く説明される ことが報告されている。また彼らの測定からは、本来選択則から禁止されている磁 気量子数が2異なる準位間の $\Delta$ m=2の遷移が観測されている。この $\Delta$ m=2の遷移の吸収 強度は、禁止遷移であることを反映して $\Delta$ m=1の遷移に比べかなり弱くなっている。

b) 基底状態から第一励起状態への直接遷移

NENP[43-47], NINO[45,47,48], TMNIN[49]について、本来選択則から禁止されてい る波数k=0を持つ基底状態から波数k=nの第一励起状態への直接遷移が観測されてい る。この測定からNENPや NINOの特殊な結晶構造が、これらの物質の低エネルギー 励起に大きな影響を与えていることが明らかとなった[50]。図1-4-20(a)にBrillら、 Lüthiら及びvon OrtenbergらのグループによってNENPで観測されたESR信号について 合わせてプロットした周波数磁場ダイヤグラムを示す[43]。この図には、前節で述 べた励起状態間の遷移と、基底状態から励起状態への直接遷移が両方プロットされ ている。図中のESRブランチC, Dは励起状態間の遷移に対応しており、ESRブランチ A, B, C'が基底状態から励起状態への直接遷移と考えられている。図1-4-20(b)にそれ ぞれの吸収強度の温度変化を示す。ESRブランチDの吸収強度は励起状態間の遷移で あることを反映してある有限温度で極大を示すが、ESRブランチA, Cの場合は低温 になるほど吸収強度が増しておりこれらが基底状態からの直接遷移によることを示 唆している。これら直接遷移から来ていると考えれるESR信号は以下のような特徴 を持つ。

1. ESRブランチBの励起エネルギーは磁場 $H_{min}$ =8.5Tにおいてある有限の最小値をとる。また $H_{min}$ は磁化が急激に増加し始める磁場 $H_c$ にほぼ一致する。



図1-4-20 NENPの直接遷移

- 2. ESRブランチA, BのH<H<sub>min</sub>での励起エネルギーは、前に述べた中性子散乱や励起 状態間の遷移のESRから明らかにされた波数k=πにおける第一励起状態の磁場中 のエネルギーギャップにほぼ等しい。
- H>H<sub>min</sub>でのESRブランチBの傾きは、H<H<sub>min</sub>でのそれよりかなり小さい。このことは、磁化測定の解析に用いられた有効ハミルトニアン H<sub>trip</sub>(1.11)から得られる単純なエネルギー磁場ダイヤグラム(図1-4-11)がH>H<sub>min</sub>では適切でないことを示している。
- 4. H<H<sub>min</sub>における吸収強度はH>H<sub>min</sub>で観測されたそれに比べ大変弱い。
- 5. 吸収強度は電磁波の伝播ベクトルが磁場と垂直の場合(Voigt配置)の方が、平行 な場合(Faraday配置)に比べ強い。

上記の特徴2.は、H<H<sub>min</sub>でのESRブランチA,Bが、波数k=0を持つ基底状態から波数 k=πの第一励起状態への直接遷移からきていることを示唆している。このような遷 移は、運動量の保存則Δk=0および磁気双極子遷移が合成スピンが異なる準位間に遷 移確率を持たないことから一般に禁止されている。この直接遷移が許容となること を説明する理論はSakaiとShibaによって提出された。NENPやNINOは2種類のNi<sup>2+</sup>サ イトを持ち、Ni<sup>2+</sup>イオンのg-テンソルの主軸の方向が鎖内で交互に異なる特殊な結晶 構造を持つ。このため、この物質に外部磁場を加えるとそれと垂直方向に鎖内でサ イトごとに向きが交互に異なるstaggered磁場がeffectiveに働く様になる。NENPの結 晶構造とstaggered磁場の関係を模式的に示したものを図1-4-21に示す。このstaggered 磁場によって波数k=0を持つ基底状態と波数k=πの第一励起状態のミキシングが生じ、 直接遷移が許容となるというのがSakaiとShibaの理論である。更に、ミキシングの効 果によって、第一励起状態と基底状態の間のエネルギーギャップが磁場を加えても 完全には閉じなくなるため、ESRブランチBの励起エネルギーはH<sub>min</sub>において0にな らず有限の値をとる様になる。また状態i, j間の遷移確率は一般に I<i IS<sub>m</sub><sup>α</sup> Ij>I<sup>2</sup> (α=x, y, z)に比例するが、x, y, z成分のうちミキシングの効果によって有限となるのはS,成分 による |<i |S<sub>tot</sub>²|j> |<sup>2</sup>である。したがって、吸収強度は電磁波の振動磁場がz方向に加わ るVoigt配置の場合の方が、Faraday配置よりも強くなる。SakaiとShibaは以下のハミ ルトニアンについての励起ギャップと I<elS<sub>tot</sub><sup>2</sup>lg>I<sup>2</sup>を14個のスピンを含むチェーンに ついて数値計算で求めた。



図1-4-21 NENPの結晶構造とstaggerd磁場

$$H = \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} - H \sum_{i=1}^{N} S_i^z + H_{st} \sum_{i=1}^{N} (-1)^i S_i^x \qquad (H_{st} = cH) \qquad (1-4-11)$$

ここで第一項目が鎖内の交換相互作用、第二項目が外部磁場、第三項目がstaggered 磁場をしめす。cは比例定数である。またlg>とle>は基底状態と第一励起状態を示す。 図1-4-22(a)に示した様にc=0.03として得られた励起ギャップはESRブランチBと良く 一致する。また図1-4-22(b)に示した様に、l<elS<sub>tot</sub><sup>2</sup>lg>l<sup>2</sup>はESRブランチBの励起エネル ギーが最小となる磁場H<sub>min</sub>~0.45以上の磁場領域で急激に増大しており、上に述べた 実験結果の特徴4.とコンシステントな結果となっている。またNINOについても HagiwaraらがESRブランチBに対応する吸収を観測し、その周波数依存性や吸収強度 に関する配置の依存性がSakaiとShibaの理論によって良く再現されることを報告して いる[48]。H>H<sub>min</sub>でのESRブランチA, C'については、現在のところその周波数依存性 を説明する理論はない。

NENPにおけるstaggered磁場の存在は、staggered磁場によって誘起されたstaggered 磁化がNMRによって観測されていることから検証されている[40,51]。一方、TMNIN は2種類のNi<sup>2+</sup>サイトを持つがそれぞれの局所的な結晶場の主軸方向は両方のNi<sup>2+</sup>サ



図1-4-22 Sakai-Shibaによる理論計算

イトで一致しているため、この物質にはstaggered磁場が結晶構造上、期待されない (図1-4-7)。このことは、TMNINのNMRスペクトルにstaggered磁場の影響が現われな いことによって確認されている[40]。しかしKoidoらによって、この物質についても 基底状態から第一励起状態への直接遷移が観測されている[49]。TMNINにおいては、 鎖内で隣り合うNi<sup>2+</sup>の周りの局所的な構造の間に反転対称が存在しないため、Ni<sup>2+</sup>イ オン間にDzyaloshinski-Moriya相互作用(DM相互作用)が働いている可能性がある。 更に結晶構造の対称性から、そのDベクトルの向きは鎖内でサイトごとに交互に異 なっていることが期待される。Koidoらは、TMNINにおいてはこの様なstaggeredなD ベクトルを持つDM相互作用によって直接遷移が許容となっているのではないかと 主張している。

c) 有限鎖端のS=1/2自由度からのESR

有限鎖端のS=1/2自由度からのESRは、1-4-1)節で述べたCu<sup>2+</sup>をドープしたNENPに 関する測定以外に、Zn<sup>2+</sup>などの非磁性イオンをドープした系[52] やNi欠陥を持つ系 [53]に関する測定が行われている。Zn<sup>2+</sup>などの非磁性イオンをドープすると、その非 磁性イオンによってNi<sup>2+</sup>イオンが置き換えられる。そこでVBS状態を仮定すると、非 磁性イオンの両隣のNi<sup>2+</sup>サイトにS=1/2のスピン自由度が現われることが期待される。 またCu<sup>2+</sup>をドープした場合と異なり、この場合に現われるS=1/2スピン自由度は、周 りのスピンとの相互作用がない孤立したS=1/2スピンとして振る舞うことが期待され る。またNi欠陥を持つ系についても同様に、欠陥サイトの両隣に孤立した有限鎖端 のS=1/2自由度が現われることが期待される。したがって、これらの系のESRから は、孤立したスピン1/2自由度からのESR信号か観測されることが期待される。


図1-4-23 非磁性不純物 (a)及び、Ni欠陥 (b)を含むNENPのESR

Glarumらは、NENPに非磁性のZn, Cd, Hgを0.5%ドープした系について9.255GHzと 22.84GHzの周波数を用いたESRの測定を行った[52]。Znをドープした系について、 4.2Kにおいてac面内で磁場方向を角度変化させて観測されたESR信号の共鳴磁場をg 値に規格化してプロットしたものを図1-4-23(a)に示す。観測された共鳴磁場の振る 舞いはドープした非磁性不純物イオンの種類によらない。更に二種類の周波数で観 測されたESR信号は同じg値を持っており、これらのESR信号が孤立したS=1/2から来 ていることを示している。このことは、期待されていたように非磁性不純物ドープ によって孤立したS=1/2の有限鎖端のスピン自由度が生じていることを示唆している。 図1-4-23(a)はA, BとC, Dの二組のESR信号が観測されていることを示している。A, B 及びC, Dはそれぞれ同じg値をもつが、角度変化の位相が異なる。それぞれのg値は 以下のようになっている。

 $g_x^{A, B} = 2.386, g_y^{A, B} = 2.157, g_x^{C, D} = 1.915, g_y^{C, D} = 1.79$  (1-4-12)

ここでg<sub>x</sub>, , はac面内でのgテンソルの主軸のg値を示す。同じg値をもつESR信号が、 AとB或いはCとDの様に2つに分裂するのは、NENPに主軸の向きの異なる2つのNi<sup>2+</sup> サイトがあることで説明される。しかし一般にNi<sup>2+</sup>イオンのg値が2より大きいのに 対し、g値が2より小さいESR信号C, Dが観測されている。その起源については、 Ajiroらが、外部磁場によって誘起されるstaggerdな内部磁場を仮定したモデルに基づ いた解釈を行っている[53]。

Hagiwaraらは、Ni欠陥を持つNENPのESRの測定を行った[54]。観測されたESR信

号の共鳴磁場のH//ac面での角度変化を図1-4-23(b)に示す。不純物をドープした系で 観測されたESR信号A, B, C, Dに対応するESR信号I, II, V, VIのほかに、ESR信号III, IVが観測されている。しかしこのESR信号III, IVの起源は現在のところ明らかでない。

### 1-5) $Y_2$ BaNiO <sub>5</sub>

以上で述べたように、これまでのHaldane系の実験的な研究は、主にNENPに関す る測定によって行われてきた。しかしNENPは鎖内の交換相互作用Jに比べてかなり 大きいシングルイオン型異方性D項を持ち、更にその低エネルギー励起はこの物質 の特殊な結晶構造によるstaggerd磁場から生ずる基底状態と第一励起状態のミキシン グによって強い影響を受けている。これに対して我々は、Haldane系とS=1反強磁性 ボンド交替系との比較を行う上で、より本質的なHaldane系の電子状態を知ることが 望ましいと考えた。我々が測定を行った $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>は、結晶構造の対称性が良く異方 性の小さいより理想的なHaldane系のモデル物質として知られており、我々の目的に 非常に良く合致している。以下で、これまで明らかにされた $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>の性質につい て述べる。

#### 1-5-1) 結晶構造

ButtreyによるX線回折から明らかにされたY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の結晶構造を図1-5-1に示す [55]。Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>は空間群Immmを持ち斜方晶に属する。格子定数は、a=3.76Å, b=5.76 Å, c=11.33 Åである。この物質の磁性を担うS=1のNi<sup>2+</sup>イオンはNiO<sub>6</sub>のなす八面体の中 心に位置する。このNiO<sub>6</sub>ユニットがa軸方向に一次元鎖を形成して、S=1一次元ハイ ゼンベルグ型反強磁性体のモデル物質となっている。Ni-O鎖間は、BaイオンやYイ オンによって隔てられているため鎖間の交換相互作用は鎖内に比べて弱いことが期 待される。この物質のNiO<sub>6</sub>のなす八面体の構造を図1-5-2に示す。NiO<sub>6</sub>八面体は頂点 方向であるa軸方向に押つぶされ、c軸方向に引き伸ばされた斜方対称な形をしてい る。Ni<sup>2+</sup>イオンの周りの局所的な構造の対称性は、全てのNi<sup>2+</sup>イオンについて同一で ある。従って、この物質には結晶構造上、NENPやNINOの様なstaggered磁場の存在 は期待されない。更に隣り合うNi<sup>2+</sup>イオンの周りの局所的な構造の間には反転対称 性が存在するため、この物質はDM相互作用も持たないと考えられる。

#### 1-5-2) 帯磁率及び、比熱

1993年にDarrietらによって、 $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>がS=1一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体のモデル物質であることが始めて報告された[56]。彼らによって観測された



.

図1-5-1 Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の結晶構造





図1-5-3 Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の粉末試料(a)及び、単結晶試料(b)の帯磁率

 $Y_2BaNiO_5$ 粉末試料の帯磁率の温度変化を図1-5-3(a)に示す。低次元反強磁性体特有な ブロードなピークが $T_{max}$ =410K付近に観測されている。帯磁率の高温部をS=1一次元 反強磁性体に関する高温展開から得られた理論曲線でフィッティングすることによっ て、鎖内の交換相互作用J及びg値は、J=285K,g=2.26と見積もられている。低温にお いて、不純物スピンによるキュリーワイス的な帯磁率の急激な上昇が観測されてい るが、彼らはこのキュリー項を考慮して、帯磁率の低温部を以下のような理論式で フィッティングしてエネルギーギャップ $\Delta$ の大まかな値を見積もった。

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T} + a\sqrt{T} \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right)$$
(1-5-1)

 $\chi_{0}$ 、aは定数、第二項目がキュリー項、第三項目がS=1の一次元鎖からの帯磁率を示 す。 第 三 項 目 は Troyer に よ っ て 求 め ら れ た 、 励 起 状 態 の 分 散 関 係 が  $\varepsilon(k) \propto \Delta + v^2 (k - \pi)^2$  で近似されるようなスピンギャップ系においてT<< $\Delta$ の温度領域 で一般に用いることのできる帯磁率の理論式である[57]。この解析からこの物質の



図1-5-4 Ramirezらによる低温磁場中比熱

Haldaneギャップは大まかにム~97Kと見積もられた。

我々の試料の提供者であるYokooらによって作成された $Y_2BaNiO_5$ 単結晶試料の各 結晶軸方向に磁場を加えて観測された帯磁率の温度変化を図1-5-3(b)に示す[58]。粉 末試料の場合と同様に低温でキュリーワイス的な振る舞いが観測されている。この キュリー項を差し引いた帯磁率は図1-5-3(b)の挿入図に示した様に、温度の低下とと もに全ての軸方向で0へ向かって急激に減少しておりこの物質にHaldaneギャップが 存在することを示唆している。Yokooらにより、低温領域で観測された帯磁率のキュ リーワイス的な振る舞いがVBS状態を仮定することによって以下のように説明され た。彼らによるヨウ素滴定からこの試料には1.1%の過剰酸素が含まれていることが 明らかとなっている。この過剰酸素のためにNi<sup>2+</sup>イオンの価数が変化しNi<sup>3+</sup>イオンに なる。Ni<sup>3+</sup>イオンはS=1/2の低スピン状態にあると仮定される。更にVBS状態を仮定 すると、Ni<sup>2+</sup>イオンがS=1/2のNi<sup>3+</sup>イオンによって置き換えられることによってNi<sup>3+</sup>の 両隣のNi<sup>2+</sup>サイトにS=1/2自由度が現われる。この仮定に基づくとNi<sup>3+</sup>イオンーつ当 り、3つのS=1/2が現われる。過剰酸素によって現われるNi<sup>3+</sup>イオンの全Niイオンに対 する濃度nはn=2.2%である。一方、帯磁率を式(1-5-1)のキュリー項をC/(T+Θ)で置き 換えた理論式でフィッティングして得られたキュリー定数から、上の仮定に基づい て求められたNi<sup>3+</sup>イオン濃度nはn=1.9%であり、過剰酸素量から見積もられた値n= 2.2%とほぼ一致する。以上のように帯磁率の振舞いからは、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>単結晶試料の 不純物スピンはVBS状態から期待されるように、過剰酸素によって生じたS=1/2の Ni<sup>3+</sup>イオンとその両隣に現われる有限鎖端のS=1/2自由度から来ていると考えられる。 しかしながら、Ramirezらによって上述の仮定とは相容れない結果が報告されている [59]。彼らは非磁性のZn<sup>2+</sup>を4%までドープした系の粉末試料について低温での磁場 中比熱の測定を行い、Zn<sup>2+</sup>ドーピングによってY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>に現われるスピン自由度が、 VBS状態から期待されるS=1/2スピンよりもむしろS=1スピンによって良く説明され

ると主張した。図1-5-4(a)に、熱励起されたフォノンやマグノンの寄与を取り除くた め、3Tの磁場中で観測されたデータから6Tでのデータを差し引いて得られた比熱の 温度変化を示す。得られた結果は、Zn<sup>2+</sup>一つあたり0.5個のS=1のスピンが誘起され ると仮定して求められた理論曲線によって良く再現されている。さらに彼らはわず かな不純物スピンを含む意図的にはドーピングをしていないY2BaNiO5試料の磁場中 比熱の温度変化も、相互作用のないS=1/2よりむしろS=1スピンによって良く説明さ れることを報告している(図1-5-4(b))。この結果はYokooらによるVBS状態に基づく 仮定とは相容れない。

1-5-3) NMR

ShimizuらによってY2BaNiO5粉末試料の<sup>89</sup>YからのNMRが観測されている。観測さ れたNMRスペクトルは異方的なパウダーパターンとなっていた[60]。観測されたナ イトシフトの平行成分と垂直成分の平均 $K_{iso}=1/3(K_{I}+2K_{\perp})$ と、両者の差 $K_{ax}=1/3(K_{I}-2K_{\perp})$ )の温度変化を図1-5-5に示す。 $K_{iso}$ はHaldaneギャップの存在を反映して温度の低下と ともに急激に減少する。K<sub>iso</sub>の温度変化を理論式K<sub>iso</sub>(T)=K<sub>0</sub>+K<sub>1</sub>exp(-Δ/T)でフィッティ ングすることにより、HaldaneギャップはΔ<sub>s</sub>=80Kと見積もられている。K<sub>iso</sub>の温度変 化は不純物スピンの寄与を差し引いた帯磁率曲線χ(T)にスケールする。

また(TT<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>の温度変化からも、ナイトシフトの解析に用いられたのと同様の理論 式を用いてギャップが見積もられているが、その値ム=122K±8Kはナイトシフトから 見積もられた値 $\Delta_s$ =80Kよりかなり大きい。見積もられたギャップの大きさが $\Delta_s$ と $\Delta_R$ とで異なるという結果は、Haldane系やS=1/2梯子系などのスピンギャップ系に多く

800



図1-5-6  $\Delta_{R}$ - $\Delta_{s}$ ダイアグラム

みられる。図1-5-6にItohとYasuokaによって作成された縦軸 $\Delta_{R}$ 、横軸 $\Delta_{S}$ のダイアグラ ムを示す[61]。ハルデン系Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>, AgVP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>及びS=1/2梯子系SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は $\Delta_{R} > \Delta_{S}$ の領域に位置する。一方S=1/2スピンダイマー系Cu<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>とVO (HPO<sub>4</sub>)0.5H<sub>2</sub>Oは、 $\Delta_{R} = \Delta_{S}$ の線上に位置している。また二次元のスピンギャップ系であ るCaV<sub>4</sub>O<sub>9</sub>は、 $\Delta_{R} < \Delta_{S}$ の領域に位置しているようにみえる。

1-5-4) μSR

KojimaらによってY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>粉末試料の $\mu$ SR測定が行われている[62]。この測定からは、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>が100mKまで長距離秩序を示さないことが報告されている。図1-5-7 にこの測定から得られた緩和率 $\lambda$ の温度変化を示す。この図には不純物としてCa<sup>2+</sup>や Mg<sup>2+</sup>をドープした系についての測定結果もプロットしてある。非磁性のMg<sup>2+</sup>をドー プした系の緩和率がほとんど温度変化しないのに対して、ドープされていない Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の緩和率は10K以上で減少している。この試料にもわずかな不純物スピン が存在するが、この結果はその不純物スピンが10K以上で鎖内を移動することを示 しているのではないかとKojimaらは述べている。またCa<sup>2+</sup>のドープした系の緩和率 の急激な温度変化は後で述べるこの系の低温でのスピングラス的な転移を反映して いる。



図1-5-7 (Y<sub>2</sub>-Ca<sub>x</sub>)Ba(Ni<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>)O<sub>5</sub>の緩和率

1-5-5) 中性子散乱

 $Y_2BaNiO_5$ の中性子散乱は、最初にDarrietらによって粉末試料を用いて行われた [55]。この測定からは、 $Y_2BaNiO_5$ の第一励起状態がゼロ磁場中で2つに分裂している ことが報告されており、それぞれのエネルギーギャップの値は、 $8.5meV \sim 99K$ 及び 16meV ~ 186Kと見積もられている。その後Yokooらによって $Y_2BaNiO_5$ の単結晶を用 いた中性子散乱が行われた[58]。しかし、その測定からは9mevのエネルギーギャッ プを持つ磁気励起は観測されたものの、Darrietらによって観測された16meVのエネ ルギーギャップを持つ磁気励起に対応する磁気散乱は観測されなかった。Yokooら によって作成された $Y_2BaNiO_5$ 単結晶試料を用いた更に詳細な中性子散乱の測定が Sakaguchiらによって行われた[63]。この測定によると $Y_2BaNiO_5$ の第一励起状態は波 数k=πにおいてゼロ磁場中で3つに分裂している。分裂した第一励起状態のエネルギー ギャップ以下のように見積もられている。

 $\Delta_{2}=7.5\pm0.2$  meV=87K±2.3K,  $\Delta_{2}=8.6$  meV=100K,  $\Delta_{2}=9.5$  meV=110K (1-5-2)

ここでΔ<sub>i</sub>(i=a,b,c)はi方向に振動する励起モードのエネルギーギャップを示す。 Y,BaNiO,とNENPの第一励起状態のエネルギー準位を図1-5-8に示す。得られたエネ ルギーギャップの大きさは、NENPの約6倍程度となっている。また、このエネルギー ギャップから、Golinelliらによって求められた第一励起状態の分裂とシングルイオン 型異方性D,Eとの関係(1.13)、(1.14)を用いて、 IDI=8.4K, IEI=2.8Kと見積もられた。 図1-5-9(a)に7Kで観測されたY,BaNiO,の第一励起状態のチェーン方向の分散関係を 示す。この測定では、約9mevのエネルギーギャップを持つチェーン垂直方向に振動 する励起モードのみが観測されている。この分散関係から鎖内の交換相互作用Jは、 J=24.1±1meV=280K±11.6Kと見積もられた。この値は、粉末試料の帯磁率から得られ た値とほぼ一致している。またこの結果より鎖内の交換相互作用と異方性の比は、 IDI/J~0.03、IEI/J~0.01と見積もられた。この値はNENPに比べ1桁小さく、Y,BaNiO, がより等方的であることを示している。更にチェーンに垂直方向であるb軸方向とc 軸方向の分散関係の測定も行われている。その結果を図1-5-9(b)にしめす。エネルギー ギャップの値はb軸方向とc軸方向で共にほとんど波数依存性をもたず、この物質の 一次元性が非常に良いことを示唆している。この測定から鎖内と鎖間の交換相互作 用の比」J'/J|は、|J'/J|≤10<sup>4</sup>と見積もられてた。また、エネルギーギャップの温度変化 が測定されている。図1-5-11に示した様に温度の上昇と共に40K付近からエネルギー ギャップは増大する振る舞いを示す。Xuらによって、Sakaguchiらのものとは別の Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>単結晶試料を用いた中性子散乱が行われているが、彼らもSakaguchiらの結



図1-5-8 Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>とNENPの第一励起状態



図1-5-9 Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の第一励起状態のチェーン方向 (a)及び、 チェーン垂直方向 (b)の分散関係



図1-5-10

Y2BaNiO5のHaldaneギャップの温度変化

果とほぼ同じ測定結果を報告している[64]。また両者共に16meVのエネルギー ギャップを持つ磁気励起に対応する磁気散乱は観測されなかったことを報告してい る。以上の中性子散乱の結果は、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>が等方的かつ一次元性の非常に良い Haldane系の理想的なモデル物質であることを示している。

1-5-6)ESR

Imanakaらの東大物性研グループによって、Yokooらが作成した $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>単結晶試料を用いた高周波ESRが行われている[65]。彼らは磁場をチェーン垂直方向であるc 軸方向に加え以下の様な条件で測定を行った。

周波数 118.8μm (2525GHz) 磁場 ~100T 温度 4.2K~

周波数 418.6μm (716.7GHz) 磁場 ~50T 温度 4.2K~

周波数 354.2μm (845.0GHz)~253.8μm (1182GHz) 磁場 ~14.5T 温度 1.6K~ 118.8µm付近の波数領域ではフォノンによる電磁波の吸収があるため、この波長領 域では、最も出力の強い118.8µmの測定でのみESR信号が観測された。118.8µmで観 測された吸収波形の温度変化を図1-5-11(a)に示す。175Kでは80T付近にブロードな EPRの吸収が観測されている。この吸収のg値はg=2.25 である。温度が低下すると EPRの吸収の強度は減少し、新たに95K付近から図中の矢印で示した2つに分裂した 吸収が現われてくる。Imanakaらは、これらの新たに現われる吸収は励起三重項内の 遷移から来ていると解釈している。図1-5-11(b)に305.7µmと294.8µmで観測された吸 収波形の温度変化を示す。これらの周波数領域では、温度の低下とともに強度が増 加する吸収が観測されている。このことはこれらの吸収が基底状態から励起状態へ の直接遷移から来ていることを示しているように思われる。これらの吸収の周波数 磁場ダイヤグラムを図1-5-12に示す。観測された吸収の共鳴磁場は周波数の増加に ともなって減少する。Imanakaらは、得られた共鳴磁場の周波数依存性を、NENPの 磁化過程の解析に用いられたのと同じ有効ハミルトニアンH<sub>trip</sub>(1-4-7)によって解 析した。実験結果は、Eg=5.22meV(60.6K), ID'I=0.72meV(8.35K), E'=0とした理論曲線 によって良く再現されている。しかしこの解析から見積もられたHaldaneギャップ  $E_g=5.22meV$ は、中性子散乱から得られた値 $E_g=8.53meV$ [63]とは大きく食い違ってい る。この食い違いの原因については現在のところ明らかではない。



図1-5-11 Imanakaらによって、観測されたY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のESRスペクトルの温度変化



図1-5-12 Imanakaらによって、1.8Kで観測された ESRの周波数磁場ダイヤグラム

#### 1-5-7) 不純物ドーピング

 $Y_2BaNiO_5$ の不純物ドーピングに関しては、前述したNi<sup>2+</sup>イオンをZn<sup>2+</sup>やMg<sup>2+</sup>に置換した系以外に、Ni-O鎖間に位置する非磁性のY<sup>3+</sup>を磁性を持つNd<sup>3+</sup>[66,67]や二価の Ca<sup>2+</sup>に置換した系[62,68]についての測定が行われている。Haldane系における鎖間イ オンを不純物置換した系の研究は、NENPなどの有機物ではそれに適した試料作成 が困難であったためこれまで行われていなかったが、 $Y_2BaNiO_5$ において始めて可能 となった。

a) Nd<sup>3+</sup>ドーピング

 $Y_2BaNiO_5$ は、鎖間に位置する非磁性の $Y^{3+}$ イオンが磁性を持つ $Ho^{3+}$ イオンやNd<sup>3+</sup> イオンに置き換わった $Ho_2BaNiO_5$ やNd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>などの同類物質を持つ[69,70]。これら の物質は、 $Ho^{3+}$ イオンやNd<sup>3+</sup>イオンによって生じる三次元的な交換相互作用のため それぞれ有限温度T<sub>N</sub>=48K及びT<sub>N</sub>=53K以下で長距離秩序を示すことが知られている [69,70]。そこで $Y^{3+}$ イオンをNd<sup>3+</sup>イオンに置換してゆくことにより、一次元から三次 元反強磁性体へのクロスオーバーに関する知見を得ることができると期待されてい る。 $Y_2BaNiO_5$ とNd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>が同じ結晶構造をとるため、任意のxを持つ試料(Nd<sub>x</sub>Y<sub>1</sub>, x)<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>を作成できる。この系の測定は、我々のグループによる磁化測定[65]や Yokooらによる中性子散乱[66]が行われている。Yokooらによる粉末試料を用いた中 性子回折によるとxが0.25以上の系は低温で長距離秩序を示す。観測されたNéel温度 T<sub>N</sub>及びNd<sup>3+</sup>とNi<sup>2+</sup>の磁気モーメントのx依存性を図1-5-13(a)に示す。また彼らの中



図1-5-13  $(Nd_xY_{1-x})_2BaNiO_5 ON \acute{e} l 温度T_N と磁気モーメントのx依存性(a)及 び、スピンギャップの温度依存性 (b)$ 

性子散乱から、 $T_N$ 以上でxの値にかかわらず全ての試料が $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>とほぼ同じ大き さのスピンギャップを持ち、そのギャップが $T_N$ 以下で温度の低下と共に増大するこ とが明らかとなった(図1-5-13(b))。更にNd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>単結晶を用いた測定からは、 Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のスピンギャップは $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>と同様に波数 $k=\pi$ で3つに分裂しており、そ の $T_N$ 以上での温度変化も $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>と類似していることが報告されている[71]。

b) Ca<sup>2+</sup>ドーピング

Ni-Oチェーンの鎖間に位置する三価のY<sup>3+</sup>イオンを二価のCa<sup>2+</sup>イオンに置換することによって、ホールがNi-Oチェーンに誘起されることが、DiTusaらによる測定によって明らかにされている[68]。スピンギャップを持つS=1/2梯子系にホールをドープすることによって超伝導が起り得ることが明らかにされたことに関連して、この系の研究が最近注目されている。Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の電気伝導の温度変化は、 $\rho(T) \propto \rho_0 \exp(\Delta/T)$ ( $\Delta \sim 600$ meV)で記述される活性化型であるが、Ca<sup>2+</sup>イオンをドープするとその電気伝導度は $\rho(T) \propto \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$ の形に変化する[68]。また偏光X線分光測定からホールは酸素イオンの2P<sub>2</sub>軌道に誘起されると報告されている[68]。この系は以下の様な興味深い磁気的性質を示す。Kojimaらによって観測された(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>粉末試料の帯磁率の温度変化を図1-5-14に示す[61]。x=5%以上の系でスピングラス的な帯磁率曲線のカスプがT<sub>8</sub>~2K付近に観測されている。 $\mu$ SRからもT<sub>8</sub>以下でのスピンのstatic orderを反映した緩和率の急激な増加が観測されている(図1-5-7)。低温での帯磁率から得られたキュリー定数は、Ca<sup>2+</sup>一つ当り3つのS=1/2が現われていることを示している。この3つのS=1/2は、ホールによって誘起されたS=1/2スピンを持つ酸素イオンと、



46

その両隣りのNi<sup>2+</sup>サイトに現われるS=1/2自由度からきていると考えられる。またドー ピングによってチェーンが短くなるつれて、1-4-1)節に述べたように、有限鎖の両端 のS=1/2自由度の間に交換相互作用J<sub>eff</sub>~Jexp(-L/ξ)がeffectiveに働く様になる(Lは有 限鎖に含まれるスピン数)。このJ<sub>eff</sub>はチェーンの長さによってランダムに大きさと 符号を変える。(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>で観測されたスピングラス的転移はホールドーピン グによって現われた3つのS=1/2スピンの間に、この様なランダムな交換相互作用J<sub>eff</sub> が働くことによって生じていると考えられている。またDiTusaらによる中性子散乱 から、Ca<sup>2+</sup>ドーピングによって9meVのハルデンギャップに対応する磁気励起のほか に6meVのエネルギーを持つ新たな磁気励起状態が現われることが報告されている [68]。

#### 1-6) S=1反強磁性ボンド交替系

Haldaneの予想がきっかけとなって、量子スピン系の研究は反強磁性ボンド交替系 や梯子系などのスピンギャップを持つ系に広がっていった。そのなかで我々が注目 したのは、Haldaneの議論を拡張することによってAffleckが予想したS=1反強磁性ボ ンド交替系の興味深い性質である[2]。以下では、反強磁性ボンド交替系に関する Affleck-Haldaneの予想及びそれに関連した理論的研究について述べ、ついで我々が 測定を行ったS=1反強磁性ボンド交替系のモデル物質のこれまで知られている性質 について述べる。

#### 1-6-1) Affleck-Haldaneの予想

Haldane系の研究に関連して、一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体に関するボンド 交替の効果が注目されるようになった。反強磁性ボンド交替系の模式図を 図1-6-1 に示す。反強磁性ボンド交替系とは、鎖内の反強磁性的な交換相互作用の大きさが 交互に異なる系を指し、次の様なハミルトニアンで記述される。

$$H = J \sum_{i=1}^{N/2} \left( S_{2i-1} S_{2i} + \alpha S_{2i} S_{2i+1} \right)$$
 (J>0) (1-6-1)

αはボンド交替比で、α=1がuniformチェーン、α=0が反強磁性スピンダイマーにそれ ぞれ対応する。また理論家は、ボンド交替系のハミルトニアンを以下のように定義 することが多い。



 $H = J \sum_{i=1}^{N-1} \left\{ 1 - (-1)^i \delta \right\} S_i S_{i+1}$  (J>0) (1-6-2)

δがボンド交替を示すパラメータで、 $\delta = (1-\alpha)/(1+\alpha)$ である。Haldaneは一次元ハイゼ ンベルグ型反強磁性体に関する予想を ハイゼンベルグ型ハミルトニアンをO(3) non-linear  $\sigma$ モデルにマッピングすることにより行ったが[1]、Affleckは、更にその方 法をボンド交替系へと応用した[2]。その結果、彼らはこの系の基底状態と励起状態 との間のエネルギーギャップが、2S(1-δ)=4Sα(1+α)=奇数のときにのみ消失すること を予想した。(ただしこの条件は近似的な理論から得られているため、得られる ギャップレスとなるボンド交替比α。の値自身は正確なものではない。)このAffleck-Haldaneの予想に従うとS=1の系は、以下で述べるような興味深い振る舞いを示すこ とになる。S=1/2の場合、上の条件を満たすのはα=1のuniformチェーンである。S=1/ 2のuniformチェーンがエネルギーギャップを持たないことは、1-2)節に述べたように 厳密に証明されている[9]。またS=1/2の系がボンド交替を持つ際にエネルギーギャッ プが現われることは、spin-Peierls転移の研究に関連して明らかにされていた[72]。S= 1の場合は、α=1のuniformチェーンがギャップを持つことが前節まで述べてきた精力 的な研究によって確かめられてきた。また、α=0の反強磁性スピンダイマーが ギャップをもつことは自明である。しかしAffleck-Haldaneの予想に従うと、αが0か ら1まで変化したとき、系はuniformチェーンと反強磁性スピンダイマーの間のある 値α。において一度ギャップレスになるという興味深い現象を示すことになる。また S=1のuniformチェーンは隠れた反強磁性秩序を持つのに対し、スピンダイマーがそ れを持たないことがstring order parameter (1.9)を計算することで厳密に示される[4]。 従ってαの変化にともない、この系の基底状態が隠れた反強磁性秩序を持つHaldane 相からそれを持たないSinglet Dimer相へ相転移を起すことが期待される。そこでこ れまでのHaldane系の研究を更に拡張して行く上で、このAffleck-Haldaneの予想の検 証に関する研究が注目される様になった。

48



図1-6-2 エネルギーギャップのα依存性

このS=1の系に関するAffleck-Haldane予想は、これまでいくつかの数値計算によっ て検証されている。ギャップレス点 $\alpha_c$ の値はKotoとTanakaの密度行列くりこみ群か ら $\alpha_c$ =0.6±0.013( $\delta_c$ =0.25±0.01)[4]、Totsukaらの有限系の厳密対角化から $\alpha_c$ =0.595±0.01(  $\delta_c$ =0.254±0.008)[5]と見積もられた。密度行列くりこみ群を用いて得られたエネルギー ギャップのα依存性を図1-6-2に示す。更にKotoとTanakaらは、 $\alpha < \alpha_c$ の領域で、 Haldene相を特徴づける端のある有限系の基底状態の4 重縮退が現われることを示し た[4]。このことは、期待された様に $\alpha_c$ においてHaldane相からSinglet Dimer相への相 転移が生じることを示唆している。Tonegawaらはハミルトニアン(1-6-1)にシングル イオンが異方性D項が加わった系の基底状態に関する $\alpha$ -D相図を求めた[6]。得られた 相図を図1-6-3に示す。この結果は、 $\alpha_c$ がHaldane相、Néel相、Singlet Dimer相を分か つ三重臨界点であることを示している。また彼らは、Large D相とSinglet Dimer相の 間には相転移は存在せず、両者は同じ相に属していると述べている。

S=1反強磁性ボンド交替系は、強磁場中の磁化過程において非常に興味深い振る 舞いを示すことが、Tonegawaらによって明らかにされた[6]。彼らの数値計算による とこの系のz軸方向に磁場を加えた場合の基底状態の磁化過程において、D≥0 であれ



図1-6-3 α-D相図

ば $\alpha$ が0から1までのどの様な有限の値をとっても磁化過程に飽和磁化m<sub>s</sub>の半分の磁化を持つプラトーが現われる[6]。図1-6-4にD=0のときの、(a)uniformチェーン、(b) $\alpha$ =0.43のボンド交替鎖、(c)スピンダイマーの磁化過程を示す。uniformチェーンの場合、磁化はギャップの潰れる磁場H<sub>c0</sub>=0.41Jから磁化は徐々に増加してH<sub>s</sub>=4Jにおいて飽和に達する[73]。一方、スピンダイマーの場合は、磁場中で基底状態が、

スピンシングレット  $\rightarrow$  スピントリプレット  $\rightarrow$  スピン五重項 と移行して行くのに対応して、二段の階段状の磁化過程が観測される。ボンド交替 系の場合、その磁化過程は両者の中間の様になり、 $H_{c1}$ と $H_{c2}$ の間の磁場領域で飽和磁 化 $m_s$ の半分の磁化を持つプラトーが現われる。Tonegawaらは縦軸が磁場H、横軸がる の相図を求めた。D=0のときのH-δ相図を図1-6-5(a)に示す。それぞれの相は以下の ような状態である

A, A': それぞれHaldane相とSinglet Dimer相に対応し磁化は0

B:磁化mが0<m<(1/2)m、の間で徐々に増加する相

C:m=(1/2)m。のプラトー領域

D:磁化mが(1/2)m、<m<m、の間で徐々に増加する相

E:磁化が飽和している相

またそれぞれの相の間の相境界が臨界磁場H<sub>ci</sub>(i=0, 1, 2)及び飽和磁場H<sub>s</sub>となる。また 彼らは、有限なDを持つ場合についても同様なH-δ相図を求めている。D<0の場合は (a) S=1 uniform  $\mathcal{F}_{\mathcal{I}} - \mathcal{V}$ 



(b) S=1反強磁性ボンド交替鎖 (α=0.43)



(c) S=1反強磁性スピンダイマー



図1-6-4 uniformチェーン(a)、α=0.43のボンド交替鎖(b)、 スピンダイマー(c)の磁化過程



δの値によって(1/2)m<sub>s</sub>プラトーが現われる場合と現われない場合がある。D=-0.5のと きの相図を図1-6-5(b)に示す。それぞれの相は以下のような状態である。

A, A': それぞれNéel相とSinglet Dimer相に対応し磁化は0

- B:磁化mが0<m<m。の間で徐々に増加する相
- C:磁化mが0<m<(1/2)m、の間で徐々に増加する相
- D:m=(1/2)mのプラトー領域
- E:磁化mが(1/2)m<m<mの間で徐々に増加する相

F:磁化が飽和している相

また二点鎖線はB相において系が磁化m=(1/2)m、を持つ磁場を示す。

#### 1-6-2) S=1反強磁性ボンド交替系のモデル物質

以上で述べてきたS=1反強磁性ボンド交替系の性質を実験的に検証する上で、最 近、いくつかのモデル物質が合成され帯磁率測定と磁化測定が行われている。これ までの測定は、各モデル物質のボンド交替比αの見積もりとギャッププレス点α。の検 証及び、磁化過程におけるプラトーの観測など、その基底状態を明らかにすること に主眼がおかれている。それぞれのモデル物質の名称は以下のようになっている。

(i)  $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(dpt)_2(PF_6)$  (J=33K~38.3K,  $\alpha=0.1$ )

- (ii) Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>) (J=39.4K~44.2K,  $\alpha$ =0.2~0.49)
- (iii) trans-Ni(333-tet)(N<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>) (J=110K $\sim$ 116K,  $\alpha$ =0.46 $\sim$ 0.6)

それぞれの物質の空間群、格子定数などの各パラメータをTable1.3に示す。またこれ までの測定から見積もられた交換相互作用Jとボンド交替比αをTable1.4に示す。以下 でそれぞれの物質の結晶構造とこれまでの測定結果について述べる。

		a [Å]	b [Å]	c [Å]	α	β	γ	Reference
Ni(PF <sub>6</sub> )	P2 <sub>1</sub> /a (単斜晶)	10.989	19.357	12.598		107.27°		[74]
Ni(ClO <sub>4</sub> )	Pī (三斜晶)	8.032	13.436	13.968	63.84°	80.54°	81.29°	[75]
Ni(333-tet)	Pī(三斜晶)	8.7565	11.995	11.995	106.65°	110.069	91.11°	[76]

Γ	a	b	le	1	.3	

	J	α	g	D	Reference
Ni(PF <sub>6</sub> )	33K	0.1	2.05(//chain)		[77](帯磁率)
	38.3K	0.1	2.19(powder)		[74](帯磁率)
Ni(ClO <sub>4</sub> )	41.2K	0.2	2.17(//chain)		[77](帯磁率)
	42.8K	0.3	2.29(//chain)	3.0K	[80](帯磁率)
	44.2K	0.25	2.34(//chain)	3.5K	[80](磁化測定)
	39.4K	0.49	2.19(powder)		[74](帯磁率)
Ni(333-tet)	110K		2.46(powder)		[82](帯磁率)
	116K		2.40(powder)		[79](带磁率)

Table 1.4

ここで、

.

 $\begin{array}{ccc} \text{Ni}(\text{PF}_{6}) & & & \text{Ni}_{2}(\mu\text{-}\text{C}_{2}\text{O}_{4})(\mu\text{-}\text{N}_{3})(\text{dpt})_{2}(\text{PF}_{6}) \\ \text{Ni}(\text{ClO}_{4}) & & & \text{Ni}_{2}(\mu\text{-}\text{C}_{2}\text{O}_{4})(\mu\text{-}\text{N}_{3})(\text{Medpt})_{2}(\text{ClO}_{4}) \\ \text{Ni}(333\text{-tet}) & & & \text{trans-Ni}_{2}(333\text{-tet})_{2}(\mu\text{-}\text{N}_{3})(\text{ClO}_{4}) \end{array}$ 

a) 結晶構造

(i)  $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(dpt)_2(PF_6)$ 

Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>0</sub>)の結晶構造を図1-6-6(a)に示す[74]。2つのNi<sup>2+</sup>イオンが C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>分子によって結合したNi<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ダイマー同士がN<sub>3</sub>ボンドによって結合することに よってジグザグのボンド交替鎖が形成されている。鎖内で隣り合うNi<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ダイマー の間を映進面が通っているが、ダイマー間には反転対称性は存在しない。ダイマー ユニットの構造を図1-6-6(b)に示す。ダイマーを形成するNi(1)イオンとNi(2)イオン は、両者とも4つのNイオンと2つのOイオンの形成するN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>八面体に囲まれている。 両者の八面体の構造は非等価である。Ni(1)-O(1)-O(4)-N(4)-N(6)のなす平面とNi(2)-O (2)-O(3)-N(1)-N(8)のなす平面は平行ではない。従って、Ni(1)イオンとNi(2)イオンと では、その周りの局所的な結晶場の主軸の方向が異なっていると考えられる。それ ぞれの平面の法線の間の角度は22.3°である。N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>八面体は、Ni(1)イオンとNi(2)イオ ンでともにかなり歪んでいる。このため、結晶構造から各Niイオンのシングルイオ ン型異方性の主軸の方向を特定するのは困難である。またNi<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ダイマーは鎖内で 交互に向きを変えており、ダイマーごとに鎖内で交互にその結晶場の主軸の向きが 異なっていることが予想される。

(ii)  $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(Medpt)_2(ClO_4)$ 

Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)の結晶構造を図1-6-7に示す[75]。Ni<sup>2+</sup>イオンがC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 分子によって結合したダイマーがN<sub>3</sub>ボンドによって結合しており、上述のNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)と類似した結晶構造をとる。Ni<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ダイマーの構造は両物質で ほぼ一致しているのに対し、N<sub>3</sub>ボンドとNiイオンのなす角度は両物質の間で異なる。 Ni-N<sub>3</sub>-Nの交換相互作用の大きさは、Ni-N-N間の角度やNi-N間の距離に依存して顕著 に変化することが知られている[76]。このことを反映して、両物質はそれぞれ異な るボンド交替比を持つことが期待される。Ni(1)-N(1)-N(2)ボンド及びNi(2)-N(3)-N(2) ボンドの角度は、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)ではそれぞれ120.4°と119.4°、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)ではそれぞれ128.6°と122.6°である。

(iii) trans-Ni(333-tet)( $N_3$ )(ClO<sub>4</sub>)

trans-Ni(333-tet)(N<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)の結晶構造を図1-6-8(a)に示す[76]。この図には簡単のためNiイオンとNイオンのみがプロットされている。この物質の構造は上述の2つの物質よりもかなり単純である。Ni<sup>2+</sup>イオンがボンド角とボンド長が交互に異なる2種類のN<sub>3</sub>ボンドによって結合することでボンド交替鎖が形成されている[76]。それぞれのNi-N<sub>3</sub>-NiボンドのNi-N間距離とNi-N-Nのなす角度は、2.077(3)Å, 142.4(3)°及び、

# $Ni_{2}(\mu-C_{2}O_{4})(\mu-N_{3})(dpt)_{2}(PF_{6})$



図1-6-6 Ni<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)のボンド交替鎖(a)と ダイマーユニット(b)





図1-6-7 Ni<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)のボンド交替鎖(a)と ダイマーユニット(b)

trans-Ni(333-tet)(N<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)



図1-6-8 trans-Ni(333-tet)(N<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)のボンド交替鎖(a)と Niサイトの局所構造(b)

2.204(3)Å, 123.6(2)°である。Ni<sup>2+</sup>イオンはNイオンのなす八面体に囲まれている。Ni<sup>2+</sup> イオンの周りの局所的な構造を図1-6-8(b)に示す。局所的構造は全てのNiサイトで同 等である。Ni-Nボンドの長さは、NiN<sub>4</sub>平面内ではNi-N(1)=2.117, Ni-N(2)=2.152, Ni-N (3)=2.150, Ni-N(4)=2.121とほぼ等しいのに対して、NiN<sub>4</sub>平面の垂直方向ではNi-N(5)= 2.077、Ni-N(7)=2.204と長さがかなり違う。NiN<sub>6</sub>八面体はすべてのNiサイトについて ほぼ同じ方向を向いているため、全てのNiイオンの結晶場の主軸方向はほぼ一致し ていると考えられる。

b) 帯磁率

(i)  $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(dpt)_2(PF_6)$ 

我々の試料提供者であるKikuchiらによって作成されたこの物質の単結晶試料に関 するH//chainとHLchainの帯磁率の温度変化を図1-6-9に示す[77]。帯磁率曲線は、 $T_{max}$ ~40K付近にブロードなピークを示し、更に低温ではどちらの軸方向においても温 度の低下とともに急激に減少する。この振る舞いはこの物質にスピンギャップが存 在することを示唆している。彼らは、H//chainの帯磁率曲線をBorras-Almenarらによっ て8個のスピンを含む系についてD=0として数値的に求められた帯磁率の理論曲線 [78]を用いてフィッティングすることによって、J=33K、 $\alpha$ =0.1、 $g_{//}$ =2.05と見積もっ た。帯磁率測定の結果は、この物質が強いダイマー性を持つことを示唆している。



図1-6-9 Ni<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)の帯磁率

またEscuerらには粉末試料の帯磁率測定からJ=39.4K、 $\alpha$ =0.1、g=2.19と見積もっており、Kikuchiらとコンシステントな結果を報告している[72]。ここで見積もられたダイマー内の交換相互作用J~35Kは、孤立したNi-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Niダイマーを持つ( $\mu$ -ox)[Ni(Medpt)-(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)2H<sub>2</sub>Oの交換相互作用[77]にほぼ等しい。このことからNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)の場合もC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>分子がダイマー内の相互作用J~35Kを担い、ダイマー間相互作用 $\alpha$ J~3.5KはN<sub>3</sub>分子が担っていると考えられる。上記の解析にはシングルイオン型異方性が考慮されていない。しかし、T>T<sub>max</sub>の温度領域における帯磁率の大きさはH//chainとH⊥chainとでかなり異なっており、シングルイオン型異方性 D項の影響が無視できないことを示している。また高温部の帯磁率は $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$ となっており、D>0であることを示唆している。しかしながら、あまり顕著な特徴を持たない帯磁率曲線に関するフィッティッングからJ,  $\alpha$ , g, Dの4つものパラメータを一意的に決定することができないため、帯磁率曲線によるD項の見積もりは困難であるといわれている。正確なJ、 $\alpha$ を帯磁率曲線から見積もるには、ESRなどのほかの測定によって異方性項をあらかじめ決定しておくことが必要である。

(ii)  $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(Medpt)_2(ClO_4)$ 

Kikuchiらによって作成されたこの物質の単結晶試料に関するH//chainとH⊥chainの 帯磁率の温度変化を図1-6-10(a)に示す[77]。帯磁率曲線は、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub> (PF)<sub>6</sub>と似た振る舞いを示し、T<sub>max</sub>~40K付近のブロードなピークの低温側で温度の低 下とともに急激に減少する。彼らは上のNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)と同様の解析を 行いJ=41.2K、 $\alpha$ =0.2、 $g_{//}$ =2.17と見積もった。観測された $\chi_{//}$ と $\chi_1$ の差はNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF)<sub>6</sub>に比べ小さい。またダイマー内の交換相互作用は、両物質で近い値と



なっている。Narumiらによってもこれとは別の単結晶試料を用いた帯磁率測定が行われている。H//chainで観測された帯磁率曲線を図1-6-10(b)に示す[80]。彼らはH// chainで観測された帯磁率曲線を10個のスピンを含む系についてD≠0として数値的に 求められた帯磁率の理論曲線を用いてフィッティングすることによって、J=42.8K、  $\alpha$ =0.3、 $g_{I}$ =2.29、D=3.0Kと見積もっている。またEscuerらによる扮末試料を用いた測 定からは、J=38.3K、 $\alpha$ =0.49、 $g_{I}$ =2.28と見積もられている[74]。帯磁率測定の結果は、 この物質がSinglet Dimer相に位置するがNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)程はダイマー性が 強くない物質であることを示唆している。

#### (iii) trans-Ni(333-tet)( $N_3$ )(ClO<sub>4</sub>)

この物質の単結晶試料は低温に冷やすと割れてしまうため、これまで物質の帯磁率測定と磁化測定は粉末試料を用いて行われて来た。Kikuchiらによって作成された物質の粉末試料の帯磁率の温度変化を図1-6-11(a)に示す[81]。上述の2つの物質とは対照的に帯磁率は低温でも0に向かっておらず、この物質がエネルギーギャップを持たない可能性を示唆している。帯磁率曲線は、ギャップレス点であるœ=0.6を仮定した理論曲線によって良く説明される。また帯磁率曲線は、110K付近にピークを示しており、この物質の交換相互作用が上述の2つの物質と比べてかなり大きいことを示している。図1-6-11(b)にHagiwaraらによって測定された粉末試料の帯磁率の温度変化を示す[80]。観測された帯磁率は高温部ではKikuchiらによる結果とほぼ一致しているが、10K以下で急激に減少する振る舞いを示す。帯磁率の低温での対数関数的な急激な減少は、EggettらによってBethe仮説を用いて計算されたギャップを持たないS=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の帯磁率曲線の振る舞い(図1-6-12)[83]と



図1-6-11 trans-Ni(333-tet)(N<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)のKikuchiら(a)と Hagiwaraら(b)によって測定された帯磁率



図1-6-12 S=1/2一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の帯磁率

類似している。このことから Hagiwaraらは、trans-Ni(333-tet)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)がギャップ プレス点に位置するか或いは、その近くに位置しているであろうと述べている。測 定結果はJ=110K、 $\alpha$ =0.6、g=2.46として96個のスピンを含む系のモンテカルロシュミ レーションから求められた理論曲線によって良く説明されている。

c) 磁化過程

(i)  $Ni_2(\mu - C_2O_4)(\mu - N_3)(dpt)_2(PF_6)$ 



Kikuchiらによって東大物性研において39Tまでのパルス磁場を用いて4.2Kで測定 された単結晶試料のH//chainの磁化過程とその微分帯磁率を図1-6-13(a)に示す[77]。 低磁場領域では、この物質の基底状態がスピンシングレット状態であることを反映 して、磁化は非常に小さい。20T付近で磁化の急激な増加が観測されており、30T以 上の磁場領域でTonegawaらの理論[6]から期待されたように、S=1反強磁性ボンド交 替系物質に特有な飽和磁化の半分の磁化を持つプラトーが観測された。また磁化過 程は、ヒステリシスをともなっている。行きの微分磁化率がピークを示す磁場を転 移磁場H<sub>c</sub>とするとH<sub>c</sub>=23.46Tと見積もられる。この測定からは、ギャップの潰れる磁 場H<sub>co</sub>とプラトーの現われる磁場H<sub>c1</sub>を分離することはできなかった。Narumiらによっ て阪大極限センターにおいて50Tまでのパルス磁場を用いて1.4Kで測定された粉末試 料の磁化過程を図1-6-13(b)に示す[84]。この測定からは、45T付近での磁化の2段目 の増加が観測されている。2段目の磁化の増加は一段目の場合に比べかなり緩やかなっ ているがこの原因は明らかでない。観測された階段状の磁化過程は、この物質が強 いダイマー性を持つという帯磁率測定からの予想とコンシステントな結果となって いる。

(ii)  $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(Medpt)_2(ClO_4)$ 



Hagiwaraら(b)によって測定された磁化過程

Kikuchiらによって東大物性研において39Tまでのパルス磁場を用いて1.7Kで測定された粉末試料の磁化過程とその微分帯磁率を図1-6-14(a)に示す[77]。Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)と同様にスピンシングレットの基底状態を反映して低磁場領域での磁化は非常に小さい。15T付近から磁化が増加し始めるが、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF)<sub>6</sub> よりもダイマー性が弱いことを反映して磁化曲線の傾きは緩やかである。微分磁化率が一定になる磁場を転移磁場H<sub>c</sub>とするとH<sub>c</sub>=17.7Tと見積もられる。Narumiらによって阪大極限センターにおいて50Tまでのパルス磁場を用いて1.3Kで測定された単結晶試料のH//chainの磁化過程を図1-6-14(b)に示す[80]。この測定からは40T以上の磁場での磁化のプラトーと50T付近での磁化の二段目のとびが観測されている。彼らは、測定結果をprodudt-wave-function-renormalization group法(PWFRG法)によって計算されたT=0Kでの理論曲線を用いてフィッティングすることによって、J=44.2K、 $\alpha$ = 0.28、g<sub>//</sub>=2.34、D=3.5Kと見積もっている。得られたパラメータは、帯磁率測定から得られたパラメータとコンシステントである。

(iii) trans-Ni(333-tet)( $N_3$ )(ClO<sub>4</sub>)

Hagiwaraらによって阪大極限センターにおいて50Tまでのパルス磁場を用いて1.4K で測定された粉末試料の磁化過程を図1-6-15に示す[82]。上述の2つの物質とは対照 的に磁場を加えるとすぐ磁化は増加し始めており、帯磁率測定の結果と同様にこの 物質がギャップを持たない可能性があることを示唆している。彼らは、PWFRG法に よってJ=115K、α=0.6として計算された磁化過程が実験結果と一致することを報告 している。また挿入図は計算された飽和磁場までの磁化過程を示している。



図1-6-15

trans-Ni(333-tet)(N3)(ClO4)の磁化過程

#### 1-7) 本研究の目的

サブミリ波ESRは、Haldane系などの量子スピン系の低エネルギー励起状態のエネ ルギー準位の磁場依存性を高い精度で明らかにすることができることから、量子ス ピン系の電子状態を明らかにしてゆく上で最も有効な測定手段の一つである。本研 究の目的は、このサブミリ波ESRを用いてHaldane系およびS=1反強磁性ボンド交替 系の電子状態を明らかにすることである。これまでHaldane系の電子状態を実験的に 明らかにしてゆく上で主に用いられてきたモデル物質はNENPであった。しかし NENPは大きいシングルイオン型異方性D項を持ち、更にその低エネルギー励起はこ の物質の特殊な結晶構造から生ずるstaggerd磁場によって強い影響を受けていると考 えられている。これに対して我々が測定を行ったY2BaNiOsは異方性が小さく結晶構 造の対称性の良い理想的なHaldane物質として知られており、Haldane系の本質的な 性質を明らかにする上でより適したモデル物質であると考えられる。我々は、 Y2BaNiOsの単結晶試料についてわずかに含まれている不純物スピンからのESR信号 を観測して、この物質の基底状態がVBS状態で記述されるのか或いは、Ramirezらが 主張している不純物スピンの振る舞いがS=1スピンで記述される様なVBS状態とは異 なる状態であるのかを明らかにし、更に励起状態間の遷移を観測してこれまで明ら かではなかったこの物質の磁場中での第一励起状態の振る舞いを明らかにすること を目的としてサブミリ波ESRを行なった。

S=1反強磁性ボンド交替系については、これまでの磁化測定と帯磁率測定からそ れぞれのモデル物質に関する磁化過程の観測やボンド交替比αの見積もりなど主に その基底状態に関する研究がなされてきた。しかしこれまでの測定からは、その励 起状態についての知見はほとんど得られていない。S=1反強磁性ボンド交替系の励 起状態について、反強磁性ダイマー間の相互作用の大きさの変化にともないその電 子状態がどのように変化して行くかということや、シングルイオン型異方性が励起 状態にどのような影響を与えるかということを明らかにしてゆくことは非常に興味 深い。そこで我々は、S=1反強磁性ボンド交替系の各モデル物質の励起状態を明ら かにすることを目的として、単結晶試料をもちいたサブミリ波ESRによる励起状態 間の遷移の観測と強磁場磁化測定を測定を行った。さらにそれらの測定結果と Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の測定結果を比較検討することにより、S=1一次元量子スピン系の電子状 態を系統的に明らかにすることが本研究の目的である。

## 第二章 実験装置及び、試料

#### 2-1 サブミリ波ESR装置 [86]

サブミリ波とは、特に厳密な定義はないが、波長がおよそ1mmから0.1mmの間に ある電磁波である。一般にESRの測定はx-band(波長約3cm)などのマイクロ波領域の 電磁波を用いて行われることが多いが、本研究で我々はマイクロ波に比べて数桁、 周波数の高いサブミリ波と強磁場を組み合わせたサブミリ波ESRによる測定を行っ た。Haldane系Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>やボンド交替系Ni<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF)<sub>6</sub>等の低エネルギー 励起状態は、シングルイオン型異方性によって0磁場中で分裂しているが、その分裂 が100GHzを超えるこれらの物質の励起状態間遷移を観測するには、それと comparableのエネルギーの電磁波を用いたサブミリ波ESRを行うことが必要である。 本研究で我々が測定を行った周波数、磁場及び、温度領域を以下に示す。

#### 周波数

光源	周波数領域
後進行波管 (BTWT)	370GHz带(342GHz~383GHz)
	220GHz帯 (200GHz~247GHz)
後進波管 (BWO)	201GHz~286GHz、329GHZ~370GHz
ガン発振器	50, 60, 70, 80, 90, 100, 105, 120, 130, 140, 150,
	160, 300, 315GHz

磁場 パルス磁場~16T

温度領域 4.2K~265K

我々は、測定温度領域に応じてpumping He型と温度変化型及び、Metal Masterを使 い分けている。それぞれの場合のサブミリ波ESR装置のブロックダイヤグラムを図 2-1-1(a),(b)に示す。どちらの場合でもマグネットの中心に設置されたサンプルを透 過してくる電磁波の透過量を検出することによってESR信号を観測している。本研 究では我々は、検出器としてInSbを用いた。バイアス電流をInSbにくわえ、サンプ ルによる電磁波の吸収による電磁波の透過量の変化を それによって生じるInSbの 抵抗の変化からくる電圧の変化として測定する。マグネットには、コンデンサーバ

64

ンクからの放電方式によるパルス強磁場を発生している。パルス磁場発生法とは以下のようなものである。コンデンサーバンクと、マグネットでLC回路を組み、コン デンサーバンクに充電した電荷を回路に放電すると、回路には振動電流が流れる。 回路にダイオードを組み込み一方向にのみ電流が流れるようにすると、回路には半 sin 波の大電流が流れ、マグネットにパルス強磁場が発生する。磁場の発生するパル ス磁場発生時間 r は、コンデンサーバンクの電気容量をC、マグネットのインダク タンスをLとして以下のように計算される。

$$\tau = \pi \sqrt{LC} \tag{2-1-1}$$

我々の用いているコンデンサーバンクは、電気容量が5.2mFで最大23.4kJ(充電圧 3kV時)のエネルギーを蓄えることができる。マグネットに発生する磁場はピック アップコイルに生じる誘導起電力によって測定する。光検出器とピックアップコイ ルの信号を同時にデジタルメモリーに取り込み、その後コンピューターで処理を行 うことによって横軸が磁場の吸収曲線を得ている。

図2-1-1(a)に示したpumping He型と温度変化型の場合では、マグネットがヘリウム デュアー内に設置されている。マグネットには16Tまでのパルス磁場が発生可能で ある。これらのクライオスタットにおけるパルス磁場発生時間 τは、約10msecであ る。温度変化型クライオスタットは、ヒーターによって温度を調節することができ、 4.2Kから70K付近までの測定が可能である。サンプルの温度は、サンプル付近に設 置した熱電対AuFe-Agによって測定される。一方、Pumping He型クライオスタット は、クライオスタットのキャップの部分から油回転ポンプでデュアー内を減圧でき る仕組みになっている。デュアー内を減圧することによって蒸気圧を下げることに より、1.8Kまで温度を低下させることが可能である。一方、図2-1-1(b)に示した Metal Masterでは、液体窒素に浸かっているマグネット部分と、液体ヘリウムに浸か っている必要のあるディテクター部分が分離した形となっている。マグネットは氷 マグネット[87]を使用しており、30Tまでの磁場が発生可能である。このクライオス タットにおけるパルス磁場発生時間 r は、約7msecである。このクライオスタット では、ライトパイプの周辺は三重構造となっている。一番外側が真空断熱層となっ ており、真空断熱層とライトパイプとの間に常温の窒素ガスを流すことによって温 度の調節を行う。86Kから300K付近までの温度範囲で測定が可能である。サンプル の温度はサンプル付近に設置した熱電対Cu-Constantanにより測定する。

## 温度変化型及び、Pumping He型







#### 2-2 サンプル

2-2-1)  $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>

本研究で用いられたY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の単結晶試料は、青山学院大グループから提供された。試料は、フラックス法によって作成された。試料のサイズはおおまかに 5×2×1mmである。試料の外形と各結晶軸方向は以下のように対応している。

長軸 ⇒ a軸、 2番目に長い軸 ⇒ b軸、短軸 ⇒ c軸

ESR測定では、吸収強度を稼ぐため10個程度の試料を用いて測定を行った。

2-2-2) S=1反強磁性ボンド交替系物質

本研究で用いられたボンド交替系物質の単結晶試料は、筑波大学の菊地彦光によって提供された。

i)  $Ni_2(\mu - C_2O_4)(\mu - N_3)(dpt)_2(PF_6)$ 

試料のサイズは大きいものでおおまかに、4×2×1mmである。長軸方向が交替鎖方向に対応している。H⊥chainの測定では板状の試料の面に垂直方向に磁場を加えた。 また、吸収強度を稼ぐため10~15個程度の試料を用いて測定を行った。

ii)  $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(Medpt)_2(ClO_4)$ 

試料のサイズはおおまかに、2×1×1mmである。長軸方向が交替鎖方向に対応している。試料の外見からは交替鎖の垂直方向の区別はつかない。また、吸収強度を稼ぐため15~20個程度の試料を用いて測定を行った。

尚、本研究におけるY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のSQUIDによる磁化測定とボンド交替系物質のパルス 磁場による強磁場磁化測定は、東北大学金属材料研究所で行われた。
# 第三章 Haldane系Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>に関する 実験結果と解析

## 3-1) ESRの吸収波形の温度変化

図3-1-1(a)~(c)に周波数370.4GHzにおいて、この物質のNi-Oチェーン方向であるa 軸方向と、それに垂直方向であるb軸方向とc軸方向にそれぞれ磁場を加えて観測され た吸収波形の温度変化を示す。測定を行った最低温度である4..2Kにおいて、いずれ の軸方向でも多数の吸収が観測されている。Haldane系の基底状態は非磁性のスピン シングレット状態であり、また4.2Kはこの物質のHaldaneギャップム~100Kよりも十 分低温なので熱励起された素励起の励起状態間遷移による吸収は非常に弱いと考え られるため、不純物スピンがなければ4.2KではESR信号は観測されないと期待され る。また、もしこの物質が基底状態から励起状態への直接遷移に関する有限の遷移 確率をもっていたとしても、この物質のHaldaneギャップは周波数370.4GHz~17.8K よりも数倍大きいため、我々の測定した磁場領域では直接遷移は観測されない。従っ て、4.2Kで観測された吸収は、試料に含まれている不純物スピンから来ていると考 えられる。吸収波形の温度変化について最も特徴的なH//bの振る舞いに注目すると、 図3-1-1(b)に示した様に、温度の上昇とともに4.2Kで観測された不純物スピンから来 ていると考えられる吸収の強度は減少して行き、一方15K付近から図中のThi, Thi で 示した新たな吸収が現われてくる。吸収T<sub>b1</sub>, T<sub>b</sub>の強度は温度の上昇とともに増加し ていることから、これらの吸収は励起状態間の遷移であると考えられる。吸収Taoの 共鳴磁場は温度の上昇とともに高磁場側にシフトしてゆく振る舞いを示す。この様 な励起状態間遷移の共鳴磁場の温度変化はNENPについても報告されている。この共 鳴磁場の温度変化は、中性子散乱によって観測されたHaldaneギャップの温度変化に 関連しているのではないかと思われるが、その原因については現在のところ明らか ではない。以上のように周波数370.4GHzでの $Y_2$ BaNiO<sub>s</sub>の温度変化の測定からは、

i) 4.2Kにおいて観測された不純物スピンからの吸収

ii) 15K以上の温度領域で観測された励起状態間の遷移

の2種類のESR信号が観測された。またMetal masterを用いた高温領域での測定によってEPRの観測を試みたが、86K以上の温度領域ではESRの吸収が弱く我々の測定精度の範囲内でESR信号は観測されなかった。以下では、まずi)のESR信号の特徴とその解析結果について述べ、次いでii)のESR信号に関して述べることにする。

68

Transmission (arb. units)



図3-1-1(a) H//a, 370.4GHzで観測された吸収波形の温度変化



図3-1-1(b) H//b, 370.4GHzで観測された吸収波形の温度変化



Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> H//c 370.4GHz

図3-1-1(c) H//c, 370.4GHzで観測された吸収波形の温度変化

## 3-2) 不純物スピンからのESR信号

#### 3-2-1) 実験結果

図3-2-1(a)~(c)に、4.2KにおいてH//a, b, cでそれぞれ観測された吸収波形の周波数 変化を示す。どの軸に磁場を加えた場合でも多数の吸収が観測されている。標準試 料であるg=2のDPPHの吸収の付近に観測された吸収Cは、複数の吸収が重なってい るために先端が複数に分離して観測されている。吸収Cの低磁場側に観測された吸収 Bの吸収強度は、H//aの場合周波数の増加とともに増加するのに対し、H//bとH//cの 場合はそれとは逆に減少している。最も低磁場領域に観測された吸収Aは、磁場を加 えた方向に依らず周波数の増加とともにその強度が減少しており、140GH以下の低 周波数領域でのみ観測された。また吸収E'とFは105GHzから140GHzの周波数領域で のみ観測され、更にその共鳴磁場は磁場を加えた方向にほとんど依存せず全ての磁 場方向でほぼ一致している。観測された吸収の周波数磁場ダイヤグラムをそれぞれ 図3-2-2(a)~(c)に示す。ESRブランチCは全ての軸方向で原点に向かっているように みえる。そのg値はg~2付近であるが、磁場を加えた方向に依存しており異方的であ る。ESRブランチAは原点を横切っておらず0磁場で約80GHzのエネルギーギャップ を持っている。更にESRブランチA, B', Fの傾きは、g~2の傾きを持つESRブランチC やBの約2倍である。またESRブランチE', Fの周波数依存性は、磁場を加えた方向に ほとんど依存せず全ての磁場方向でほぼ一致している。

1-5-2)節で述べたように、 $Y_2BaNiO_5$ の試料に含まれる不純物スピンの起源について はこれまで2通りの解釈があった[58,59]。Yokooらは帯磁率測定の結果から、不純物 スピンは過剰酸素によって生じたS=1/2のNi<sup>3+</sup>イオンとその両隣のNi<sup>2+</sup>サイトに生ずる 有限鎖端のS=1/2自由度から来ているとするVBS状態に基づいたモデルを提出したが [58]、一方Ramirezらは磁場中比熱測定から、この物質の不純物スピンの振る舞いは 孤立したS=1/2スピンよりもむしろS=1スピンによって良く説明されると主張してい る[59]。これに対して、我々のESRによって観測された原点を横切らないESRブラン チAやE', Fの振る舞いは孤立したS=1/2の不純物スピンの振る舞いでは説明がつかず、 更にほとんど軸依存性を示さないESRブランチE', Fの振る舞いはシングルイオン型異 方性を持つ孤立したS=1の不純物スピンの振る舞いでも説明がつかない。また  $Y_2BaNiO_5$ のNiサイトは1種類しかないので、多数の吸収が観測された測定結果は、孤 立した不純物スピンの振る舞いではそのスピン量子数にかかわらず説明がつかない と考えられる。一方、我々が観測したESRブランチBやD'と同様に共鳴磁場がg~2ラ インから離れた値をとるESR信号は、不純物としてS=1/2のCu<sup>2+</sup>をドープした

72



図3-2-1(a) H//a, 4.2Kで観測された吸収波形の周波数変化



図3-2-1(b) H//b, 4.2Kで観測された吸収波形の周波数変化

Transmission (aub. units)



図3-2-1(c) H//c, 4.2Kで観測された吸収波形の周波数変化



# 図3-2-2

4.2Kで観測されたESR信号の周波数磁場ダイヤグラム

NENPでもこれまでに観測されている[30]。1-4-1)節で述べたようにCu<sup>2+</sup>をドープした NENPで観測されたESR信号は、S=1/2のCu<sup>2+</sup>イオンとその両隣のNi<sup>2+</sup>サイトに誘起されたS=1/2自由度が弱い交換相互作用によって結合するとしたモデルによって説明された。そこで、我々はY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の場合についても、帯磁率測定[58]から示唆されたように不純物スピンがS=1/2のNi<sup>3+</sup>イオンとその両隣の有限鎖端のS=1/2自由度から来ているとしたとき、それらのS=1/2スピンの間に弱い交換相互作用が働くと仮定すれば、Cu<sup>2+</sup>をドープしたNENPと同様のモデルを用いて実験結果を取り扱うことが可能であることに着目しこのモデルによる解析を行った。このVBS状態に基づいたモデルを用いたESRブランチの解析結果については、次の節に述べることにする。

3-2-2) 解析結果

a) 現象論的なハミルトニアンによる解析

Cu<sup>2+</sup>をドープしたNENPの場合[29]と同様に、我々が解析に用いた現象論的なハミルトニアンは以下のように記述できる。またこのモデルの模式図を図3-2-3に示す。



図3-2-3 不純物スピンからのESR信号に関する解析に用いたモデル。

$$H = -2\{J_{x}(S_{1}^{x} + S_{2}^{x})S^{x} + J_{y}(S_{1}^{y} + S_{2}^{y})S^{y} + J_{z}(S_{1}^{z} + S_{2}^{z})S^{z}\} + \mu_{B}H\tilde{G}(S_{1} + S_{2}) + \mu_{B}H\tilde{g}S$$

$$\tilde{G} = \begin{pmatrix} G_{x} & & \\ & G_{y} & \\ & & G_{z} \end{pmatrix}, \quad \tilde{g} = \begin{pmatrix} g_{x} & & \\ & g_{y} & \\ & & g_{z} \end{pmatrix}$$
(3-2-1)

ここで $S_1$ ,  $S_2$  はNi<sup>3+</sup>の両隣のNi<sup>2+</sup>サイトに現われたS=1/2のスピン自由度、SはS=1/2の Ni<sup>3+</sup>を示し、G及びgはそれぞれNi<sup>3+</sup>イオンとS=1/2スピン自由度のgテンソルを示す。 S=1/2スピン間に働く交換相互作用を示すJ<sub>i</sub>(i=x,y,z)は異方的であるとする。またx, y, z軸をそれぞれc, b, a軸と定義する。ハミルトニアン(3-2-1)の具体的な行列要素や各エ ネルギー準位間の遷移確率などの詳細についてはAppedix 2に述べることにする。ハ ミルトニアン(3-2-1)に以下のようなパラメータを代入して数値的に解くことによっ て得られたエネルギー準位のH//a, H//b, H//cの磁場依存性をそれぞれ図3-2-4(a)~(c)に 示す。

$$J_x = -392GHz = -18.8K, J_y = -408GHz = -19.6K, J_z = -524GHz = -25.2K$$
  
 $G_x = 2.2, G_y = 2.35, G_z = 2.4, g_x = 2.1, g_y = 2.43$  and  $g_z = 2.2$  (3-2-2)

3つのS=1/2スピンからなる系を仮定したので、ハミルトニアン(3-2-1)からは8つのエネルギー準位が得られる。図3-2-4(a)~(c)の矢印が、磁気双極子遷移を遷移確率を計算して求められた許容遷移を示している。一重矢印で示された遷移A, B', E', Fは、準位間のミキシングが生ずる磁場領域でのみ有限の遷移確率をもつ。遷移B, C, D', C', C"の遷移確率の比はおおまかにB:C:D':C':C"~3:4:3:1:1である。各遷移に関する準位間のエネルギー差の磁場依存性が、ESRブランチの周波数と磁場の関係に対応する。図3-2-2に示した様に、実験結果は上記のパラメータ(3-2-2)から求められた理論曲線によって良く再現することができた。ここで実線は図3-2-4の二重矢印で示した遷移を示し、点線は一重矢印で示した遷移を示す。しかしながら、このESRブランチの解析からのみではJ<sub>4</sub>の値を一義的に決定することはできない。なぜならJ<sub>4</sub>>0であっても、或いはIJ<sub>4</sub>|>IJ<sub>4</sub>|であってもIJ<sub>2</sub>|<IJ<sub>4</sub>|, IJ<sub>4</sub>|であっても、パラメータを調整すれば図3-2-2(a)~(c)とほとんど同じESRブランチが得られるためである。そこで我々はESR信号の吸収強度の温度変化からJ<sub>4</sub>の符号とIJ<sub>4</sub>|とIJ<sub>4</sub>|, IJ<sub>4</sub>|との大小関係を決定した。図3-2-5にそれぞれ、1)J<sub>4</sub><0, IJ<sub>2</sub>|>IJ<sub>4</sub>|, IJ<sub>4</sub>|</bd>

78

たH//cのエネルギーの磁場依存性を示す。パラメータ(3-2-2)は、1)の場合に対応して いる。1)から4)は全てほとんど同じ周波数と磁場の依存性をもつESRブランチを与え るが、それぞれ異なる吸収強度の温度依存性を与える。ESRの吸収強度は、遷移に 寄与する準位間の占有数の差に比例する。従って吸収強度は、温度の上昇にともなっ てエネルギーの低い準位間の遷移のほうが高い準位間の遷移に比べより速やかに減 少する。ここで図3-2-5の遷移B, D'及びE', Fに注目すると、遷移B, D及びE', Fのなか で最もエネルギーの低い準位間の遷移は、1)の場合はD、2)の場合はB、3)と4)の場合 はE', Fとなっており、次にエネルギーの低い準位間の遷移は、1)の場合はB、2)の場 合はD、3)の場合はB、4)の場合はDとなっている。このことから遷移B, D及びE', Fの 吸収強度の相対的な温度依存性を調べることによって、1)から4)のどの場合が実現し ているかを明らかにすることができる。図3-2-6(a),(b)にそれぞれ232.3GHzと 120GHz、H//cで観測された吸収波形の温度変化を示す。観測された遷移B,D及びE', Fの吸収強度の温度変化をそれぞれプロットしたのが、図3-2-7(a), (b)である。実験結 果は遷移Dの吸収強度が温度の上昇とともに最も急速に減少することを示しており、 遷移Dが最もエネルギーの低い準位間の遷移であることを示唆している。このことか ら、この物質では1)の場合が実現していることがわかる。この結果からこの物質の Ni<sup>2+</sup>イオンとNi<sup>3+</sup>イオンの間に働く交換相互作用は強磁性的(J<sub>i</sub><0)であり、その異方性 は Jzl>Jxl, Jylとなっていることが明らかとなった。Cu<sup>2+</sup>をドープしたNENPの場合も Ni<sup>2+</sup>イオンとCu<sup>2+</sup>イオンの間に働く交換相互作用は強磁性的である[29]。またS=1/2ス ピン間に働く交換相互作用J<sub>i</sub>は、中性子散乱から見積もられたNi-Oチェーン内のNi<sup>2+</sup> 同士の交換相互作用 $J_0$ =280K[63]に比べて十分小さく妥当な値となっている。さらに 見積もられた $\tilde{G}$ 、 $\tilde{g}$ はこれまで知られているNi<sup>2+</sup>イオンやNi<sup>3+</sup>イオンのg値とコンシス テントな値となっている。





ハミルトニアン(3-2-1)から得られたエネルギー準位



# 図3-2-5 (1)~(4)のそれぞれのH//xでのエネルギー準位





H//c、232.3GHz(a), 120GHz(b)で観測された吸収波形の温度変化





H//c、232.3GHz(a), 120GHz(b)で観測された吸収強度の温度変化

## b) Kaburagi-Tonegawaの理論

以上の解析より、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の試料に含まれる不純物スピンの振る舞いがVBS状態 に基づくモデルによって説明できることが明らかとなった。このことは、この物質 の基底状態がVBS状態によって記述されることを示している。ここで我々が解析に 用いたハミルトニアン(3-2-1)は、VBS状態を仮定した上で3つのS=1/2スピンを考えた だけの現象論的なものであるが、このハミルトニアンの妥当性はKaburagiと Tonegawaの理論によって検証されている[31]。彼らは、S=1/2の不純物スピンを含む Haldane系を記述するより現実的なハミルトニアンから現象論的なハミルトニアン(3-2-1)が導かれることを示した。KaburagiとTonegawaが取り扱ったのは以下のような周 期的境界条件を持つ系である。またこの系の模式図を図3-2-8に示す。

 $H = H_0 + H$ 

$$H_{0} = J_{0} \left\{ \sum_{l=1}^{N-1} \left( S_{l}^{x} S_{l+1}^{x} + S_{l}^{y} S_{l+1}^{y} + \eta S_{l}^{z} S_{l+1}^{z} \right) + d \sum_{l=1}^{N} \left( S_{l}^{z} \right)^{2} + e \sum_{l=1}^{N} \left( \left( S_{l}^{x} \right)^{2} - \left( S_{l}^{y} \right)^{2} \right) \right\}$$
$$H = J \left( s_{0}^{x} S_{1}^{x} + s_{0}^{y} S_{1}^{y} + \eta' s_{0}^{z} S_{1}^{z} \right) + J \left( s_{0}^{x} S_{N}^{x} + s_{0}^{y} S_{N}^{y} + \eta' s_{0}^{z} S_{N}^{z} \right)$$
(3-2-3)

ここで $H_0$ とHはそれぞれ、S=1のスピンのなす一次元鎖を記述するハミルトニアンと、 鎖端のS=1スピンとS=1/2の不純物スピンの間の相互作用を示すハミルトニアンであ る。 $S_i(i=1, 2, ..., N)$ はS=1のスピンを示し、 $s_0$ がS=1/2の不純物スピンを示す。また d=D/J<sub>0</sub>, e=E/J<sub>0</sub>と $\eta$ ,  $\eta$ 'はそれぞれシングルイオンイオン型異方性と異方的な相互作用を 示すパラメータである。





KaburagiとTonegawaはハミルトニアン(3-2-3)の低エネルギー領域におけるエネルギー 固有値を変分法を用いて求め、それらが現象論的なハミルトニアン(3-2-1)のエネル ギー固有値と以下のような置き換えをすることによって一致することを明らかにし てハミルトニアン(3-2-1)の妥当性を示した。

$$J_{x} \leftrightarrow \sqrt{2}J'\sqrt{1 - \frac{4 - \eta}{4 + \eta}\frac{e}{\eta}}\sqrt{1 - \left(\frac{d - \eta}{4 - \eta}\right)^{2}}$$

$$J_{y} \leftrightarrow \sqrt{2}J'\sqrt{1 + \frac{4 - \eta}{4 + \eta}\frac{e}{\eta}}\sqrt{1 - \left(\frac{d - \eta}{4 - \eta}\right)^{2}}$$

$$J_{z} \leftrightarrow J'\eta'\sqrt{1 - \left(\frac{4 - \eta}{4 + \eta}\frac{e}{\eta}\right)^{2}}\frac{4 - d}{4 - \eta}}$$
(3-2-4)

更に(3-2-4)の関係は、現実的なハミルトニアン(3-2-3)において交換相互作用が等方的 であると仮定して $\eta=\eta$ 'とした場合、 $J_i$ の異方性がS=1スピンのシングルイオン型異方 性D,E項から生じることを示している。(3-2-4)の関係は、 $\eta=\eta$ 'とすると以下のように 書き換えられる。

$$J_{x} \leftrightarrow \sqrt{2}J \sqrt{1 - \frac{3}{5}e} \sqrt{1 - \left(\frac{d-1}{3}\right)^{2}}$$

$$J_{y} \leftrightarrow \sqrt{2}J \sqrt{1 + \frac{3}{5}e} \sqrt{1 - \left(\frac{d-1}{3}\right)^{2}}$$

$$J_{z} \leftrightarrow J \sqrt{1 - \left(\frac{3}{5}e\right)^{2}} \frac{4 - d}{3}$$
(3-2-5)

このときシングルイオン型異方性D, E項がないとしてd=0, e=0とおくと、(3-2-5)から $J_x=J_y=J_z$ となってしまうため、D、E項によって $J_i$ の異方性が生じていることがわかる。この理論を用いることによって、 $J_i$ の値から少なくとも $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>のD, E項の符号を明らかすることが可能である。(ただし(3-2-4)の関係は近似的な方法で求められているため、(3-2-4)或いは(3-2-5)からはD, E項の絶対値は決められない。)(3-2-5)の関係から $J_i$ の各成分の二乗の比は以下のように求められる。

$$\frac{J_y^2}{J_x^2} \leftrightarrow \frac{1 + \frac{3}{5}e}{1 - \frac{3}{5}e}$$
(3-2-6)

$$\frac{2J_z^2}{J_x^2 + J_y^2} \leftrightarrow \frac{\left(1 - \frac{3}{5}e\right)^2 (4 - d)}{2(d + 2)}$$
(3-2-7)

我々のY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の実験からは上で述べたようにJz<Jy<Jx<0と求められているので、 $J_y^2/J_x^2 > 1$ ,  $2J_z^2/J_x^2 + J_y^2 > 1$ である。ここで $J_y^2/J_x^2 > 1$ であるためには、(3-2-6)からe>0 でなければならない。またe>0のときに $2J_z^2/J_x^2 + J_y^2 > 1$ であるためには、dは(3-2-7)から以下のような条件を満たす必要がある。

$$1 > \left(1 - \frac{3}{5}e\right)^2 > \frac{(4 - d)}{2(d + 2)} \tag{3-2-8}$$

したがって、e>Oであれば少なくともd<Oでなければならないことがわかる。以上の 結果からY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のD, E項の符号はD<0, E>Oと求めることができた。得られたD項の 符号はNENPとは逆である。この結果からY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>はD<Oの初めてのHaldane物質で あることが明らかとなった。

一般にシングルイオン型異方性D, E項は、Ni<sup>2+</sup>イオンのスピンが周りの陰イオンからの結晶場の影響をスピン軌道相互作用を介して受けることによって生ずる。我々は、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の結晶場ポテンシャルからこの物質のD, E項の符号を求め、上述の解析から得られたD<0, E>0という結果の検証を行った。この結晶場ポテンシャルに関



### 図3-2-9 Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の結晶場によるNi<sup>2+</sup>イオンの軌道状態の分裂

する計算の詳細についてはAppendix 3で述べることにし、ここではその粗筋について のみ述べる。Hund則に従うと、3d<sup>8</sup>の自由なNi<sup>2+</sup>イオンの最低のエネルギーを持つLS 多重項は、合成軌道角運動量L=3と合成スピンS=1を持つ<sup>3</sup>F状態である。1-5-1)節で述 べたように、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のNi<sup>2+</sup>イオンは6つの酸素イオンのなす八面体に囲まれている (図1-5-2)。このNiO<sub>6</sub>八面体はa軸方向に押つぶされ、c軸方向に引き伸ばされた斜方対 称な形をしている。自由なNi<sup>2+</sup>イオンのL=3の軌道状態の7重縮退は、このNiO<sub>6</sub>八面 体の6つの酸素イオンからの斜方対称な結晶場ポテンシャルV<sub>crys</sub>のもとで、図3-2-9に 示した様に完全に解ける。結晶場のもとで分裂した各状態はS=1のスピンをもつため 3重に縮退しているが、基底状態に対してスピン軌道相互作用の影響を二次摂動で取 り扱うと基底状態の3重縮退したスピン状態が0磁場中で分裂する。この分裂がシン グルイオン型異方性D,E項である。そこで、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のNi<sup>2+</sup>イオンが受ける結晶場ポ テンシャルを点電荷モデルによって計算してこの物質のD,E項の符号を求めたとこ ろD<0,E>0となり、上述のKaburagiとTonegawa理論を用いて得られた解析結果と一 致することが示された。この結果は、D<0の場合であってもKaburagiとTonegawa理論 が成り立つことを示している。

c) Ni<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>間の交換相互作用の符号に関する考察

次にY2BaNiO5のNi2+-Ni3+間の交換相互作用の符号について考察を行う。我々の測定 結果はNi<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>間の交換相互作用が強磁性的であることを示している。Ni<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>間の 交換相互作用が反強磁性的であることから、この結果は一見奇異なもののようにも 思われるが、この様に不純物スピンとホストスピンとの間の交換相互作用の符号が ホストスピン同士のそれと逆になる例は、NENPにCu<sup>2+</sup>イオンをドープした系[29]や、 Mn<sup>2+</sup>イオンが磁性を担うS=5/2一次元ハイゼンベルグ反強磁性体のモデル物質として しられるTMMCにCu<sup>2+</sup>イオンをドープした系[85]においても報告されており、それほ ど特異な現象ではない。以下ではY,BaNiO,のNi<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>間の交換相互作用の符号につい て、超交換相互作用に関するGoodenough-Kanamori理論[89]に基づいた考察を行う。 N<sup>i2+</sup>イオンやNi<sup>3+</sup>イオンのイオン半径は、スレーター則[90,91]からおおまかにそれぞ れ0.736Åと0.805Åと見積もられるが、この値はY,BaNiO,の最近接Niイオン間の距離 3.76Åに比べかなり小さいため、Y2BaNiO5の交換相互作用はNiイオンの間に位置する 酸素イオンを介した超交換相互作用が担っていると考えられる。Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の場合、2 つのNiイオンがO<sup>2</sup>イオンをはさんで一直線状に並んでいる。この様な配置での超交 換相互作用を一般に180°相互作用と呼ぶ。Ni<sup>2+</sup>イオン同士の180°相互作用を例にとっ て、超交換相互作用の機構[91-93]とその符号に関するGoodenough-Kanamori理論 [89,93]について述べることにする。ここでは、上述のシングルイオン型の符号を求

87

めた際の議論とは異なり、結晶場によって分裂したd軌道にd電子がつまって行くと する考え方をとる。またNi<sup>2+</sup>-O<sup>-2</sup>-Ni<sup>2+</sup>を結ぶ方向をz方向にとる。イオン間に相互作用 がないときのNi<sup>2+</sup>-O<sup>-2</sup>-Ni<sup>2+</sup>の状態を図3-2-10(a)に示す。Ni<sup>2+</sup>イオンでは8個のd電子が Hund則にしたがって結晶場によって分裂したd軌道につまってゆくので、3つのd ε軌 道は完全に占有され、2つのdγ軌道にはそれぞれ1個ずつ電子がスピンの向きを揃え て入る。また、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のNiO<sub>6</sub>ユニットの結晶場ポテンシャルから計算されたd(3z<sup>2</sup>r<sup>2</sup>)とd(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)の2つのdγ軌道のエネルギーの大小関係は E(d(3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)>E(d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>))である (Appendix 3)。一方、O<sup>2</sup>イオンでは3つのp軌道が6個の電子によって完全に占有され ている。ここで実際には、それぞれのNi<sup>2+</sup>とO<sup>2-</sup>はこの様な完全なイオン状態にはな く多少の共有結合性を持つため、O<sup>2</sup>イオンのp電子が隣のNi<sup>2+</sup>イオンに飛び移る機会 を持つ。飛び移りで可能な過程は、Ni<sup>2+</sup>のdy軌道にいる電子と逆向きのスピンを持つ p電子が、dγ軌道に飛び移る過程である(図3-2-10(b))。この様な飛び移りが生じると O<sup>2</sup>イオンのp軌道には飛び移った先のNi<sup>2+</sup>のスピンと同じ向きのスピンを持つ電子が 残される。この電子は反対隣りのNi<sup>2+</sup>イオンのdy軌道にいる電子と直接交換相互作用 によってcoupleする。この結果、Ni<sup>2+</sup>イオン同士に交換相互作用が働くようになる。 これが超交換相互作用である。超交換相互作用の大きさJ<sub>super</sub>は大まかに次の様に与え られる。

$$J_{\text{super}} \sim \frac{4\left|t_{\text{pd}}\right|^2 J_{\text{pd}}}{\Delta E}$$
(3-2-9)

ここで、 $J_{pd}$ は $O^2$ イオンのp電子とNi<sup>2+</sup>イオンのd電子との交換相互作用、 $\Delta E$ はp電子が d軌道に飛び移った際の電子間相互作用による励起エネルギーを示し、 $t_{pd}$ は $O^2$ イオン のp軌道とNi<sup>2+</sup>イオンのd軌道の間の飛び移りの確率を与える移動積分

$$t_{\rm pd} = \int \varphi_d^* V_{dp} \varphi_p dr \tag{3-2-10}$$

である。ここでV<sub>dp</sub>はp電子とd電子が受けるクーロンポテンシャルである。この超交換相互作用に関して、d軌道とp軌道の対称性を考察しその符号についての理論を提出したのがGoodenough-Kanamoriである[89]。Goodenough-Kanamori理論で重要なのは次の二点である。

1. 陰イオンから隣の磁性イオンへの電子移動は、互いに直交しない軌道の間でのみ起る。

2. d電子と陰イオンのp電子の間の直接交換相互作用は、2つの電子の軌道が直交

していれば強磁性的で、直交していなければ反強磁性的である。

180°相互作用を考えた場合、 $O^{2\cdot}$ イオンのp軌道のうち超交換相互作用に最も寄与するのは、z方向に向いているため両隣のNiイオンのd軌道との重なりが最も大きいと期待される $p_z$ 軌道であると考えられる。 $O^{2\cdot}$ イオンの $p_z$ 軌道と、Ni<sup>2+</sup>イオンの不対d電子が占有するd( $3z^2-r^2$ )及びd( $x^2-y^2$ )軌道の関係は以下のようになる。

	直交性	交換相互作用の符号
p <sub>z</sub> 軌道とd(3z <sup>2</sup> -r <sup>2</sup> )軌道	直交しない	反強磁性的
p <sub>z</sub> 軌道とd(x²-y²)軌道	直交する	強磁性的

上記のように、Ni<sup>2+</sup>イオンの2つのdy軌道のうちp<sub>2</sub>軌道と直交しないのはd(3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)軌道 であるので、p電子はd(3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)軌道に飛び移る(図3-2-10(b))。ここでNi<sup>2+</sup>イオンのスピ ンと逆向きのスピンを持つp電子が飛び移るので、O<sup>2-</sup>イオンのp<sub>2</sub>軌道には、飛び移っ た先のNi<sup>2+</sup>イオンのスピンと同じ向きのスピンを持つp電子が残される。このp電子と 反対側のNi<sup>2+</sup>イオンのd電子が直接交換相互作用をするが、Ni<sup>2+</sup>イオンの2つのdy軌道 のうちこの直接交換相互作用により大きく寄与するのはz方向に向いたd(3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)軌道 であると期待される(図3-2-10(c))。p<sub>2</sub>軌道とd(3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)軌道は直交しないのでこの直接交 換相互作用は反強磁性的である。従って、Ni<sup>2+</sup>イオンのあいだには反強磁性的な超交 換相互作用が働くことになる。この結果はY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のNi<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>交換相互作用が反強磁 性的であるという実験結果と一致している。

次にY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のNi<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>交換相互作用について同様の考察を行ってみる。ここで、Ni<sup>3+</sup>イオンの周りの結晶場の対称性はNi<sup>2+</sup>イオンの場合と同じであると仮定する。イオン間に相互作用がないときのNi<sup>2+</sup>-O<sup>2</sup>-Ni<sup>3+</sup>の状態を図3-2-11(a)に示す。Ni<sup>3+</sup>イオンでは低スピン状態を仮定しているので、7個のd電子のうち6個はde軌道を完全に占有し、残りの1つのd電子がd(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)軌道に入る。O<sup>2-</sup>イオンのp<sub>2</sub>軌道のp電子の飛び移り先としてNi<sup>3+</sup>イオンとNi<sup>2+</sup>イオンの2種類が考えられるが、まず前者について考察する。p電子がNi<sup>3+</sup>イオンのd(3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)軌道に飛び移る場合、d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)軌道のd電子のスピンと同じ向きのスピンを持つp電子が飛び移る。従ってO<sup>2-</sup>イオンのp<sub>2</sub>軌道には、先程のNi<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>交換相互作用の場合とは逆に、飛び移った先のNi<sup>3+</sup>イオンのスピンと逆向きのスピンを持つp電子が残される(図3-2-11(b))。このp<sub>2</sub>軌道のp電子とNi<sup>2+</sup>イオンのd(3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)軌道のd電子のスピンと逆向きのスピンを持つp電子が残される(図3-2-11(b))。このp<sub>2</sub>軌道のd電子とNi<sup>2+</sup>イオンのd(3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)軌道にれての超交換相互作用は反強磁性的であるので、結局Ni<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>間の超交換相互作用は反強磁性的であるので、結局Ni<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>間の超交換相互作用は反強磁性的であるので、結局Ni<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>間交換相互作用のところで述べたようにO<sup>2-</sup>イオンのp<sub>2</sub>軌道にはNi<sup>3+</sup>イオンのスピンと同じ向きのスピンを持つp電子が残される(図3-2-11(c))。このp電子が





















図3-2-11 Ni<sup>2+</sup> - Ni<sup>3+</sup>イオン間の超交換相互作用

Ni<sup>3+</sup>イオンのd(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)軌道のd電子と直接交換相互作用をするが、 $p_{z}$ 軌道とd(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)軌道 は直交するのでこの相互作用は強磁性的である。従ってこの場合もNi<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>間の超交 換相互作用は強磁性的になる。また $p_{z}$ 軌道との重なりが小さいd(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)軌道が寄与す るので、この後者の過程による超交換相互作用は、前者のp電子がNi<sup>3+</sup>イオンに飛び 移るとした超交換相互作用に比べ小さいと考えられる。以上のように $Y_{z}BaNiO_{s}$ の Ni<sup>2+</sup>-Ni<sup>3+</sup>交換相互作用が強磁性的であるという実験結果は、Goodenough-Kanamori理 論によって定性的に説明された。

#### d) SQUIDによる磁化測定

以上の結果を更に検証するために我々は、ESRに用いたY2BaNiO5単結晶試料の SQUIDによる磁化測定を行った。図3-2-12にそれぞれ、1) J<sub>1</sub><0, |J<sub>2</sub>|>|J<sub>2</sub>|, |J<sub>2</sub>|、2) J<sub>2</sub><0,  $|J_z| < |J_x|, |J_v|, 3) J_j > 0, |J_z|, > |J_x|, |J_v|, 4) J_j > 0, |J_z| < |J_x|, |J_v| の場合にハミルトニアン(3-2-$ 1)から数値計算によって求められた不純物スピンの4.5Kでの磁化過程を示す。これ からわかるように、計算された各軸方向の磁化過程の傾きの大きさの順番はそれぞ れの場合で異なる。従って、磁化過程を観測することによって1)から4)のどの場合が 実現しているかを検証することができる。ESRから予想されている1)が実現している 場合、磁化過程の傾きの大小関係はM(H//a)>M(H//b)>M(H//c)となる。図3-2-13に4.5K で各結晶軸方向に磁場を加えて観測された磁化過程を示す。Y,BaNiO,のHaldane ギャップから見積もれられる非磁性スピンシングレット相から磁性相への転移磁場 H。は60T以上であるので、この測定で観測された有限の磁化のほとんどは試料の不純 物スピンから来ていると考えられる。観測された磁化過程の傾きはM(H//a)>M(H//b)> M(H//c)となっており、ESRから予想された結果と定性的に一致した。しかし、ESR から求められたパラメータ(3-2-2)を用い、Ni<sup>3+</sup>イオンの全Niイオンに対する濃度nを n=0.45%として求めた図中の理論曲線は実験結果と、1)実験結果は理論曲線に比べて より高磁場まで飽和しようとしない、2)観測された磁化過程の傾きの軸方向による 違いが理論曲線に比べてかなり大きい、という2点で食い違っている。特に2)の軸方 向による磁化過程の傾きの違いを再現するためには、J.= -392GHz= -18.8K, J J=-408GHz=-19.6K, J,=-640GHzといったより異方的な交換相互作用を仮定しなければな らないが、この様なパラメータを仮定した場合、ESRブランチAの0磁場ギャップω<sub>A</sub> はω<sub>A</sub>~150GHzと計算されるためESRの実験結果とは大きく矛盾することになる。そ こで磁化過程に対する不純物スピン以外の寄与を考えてみる。その一つとして考え られるのは、熱的に励起された励起状態からの寄与である。しかし、温度T=4.5K、 Haldaneギャップム/k<sub>n</sub>=100Kとしてボルツマン分布から計算された励起状態の占有確



図3-2-12 (1)~(4)のそれぞれの場合に期待される磁化過程



図3-2-13 4.5Kで観測された磁化過程と、ハミルトニアン(3-2-1)から 得られた理論曲線

率pはp=exp(-Δ/k<sub>B</sub>T)~2.23×10<sup>-7</sup>で不純物スピン濃度と比較して非常に小さいため、こ れからの寄与はほとんどないと考えられる。次に考えられるのは、シングルイオン 型異方性D,E項によって生じる励起状態の基底状態へのミキシングによる効果であ る。D項によるこのミキシングから生じるOKでの有限の帯磁率の値はRegnaultによっ て以下のように与えられている[94]。

$$\chi(0) \sim 2N_{\rm A}(g\mu_{\rm B})^2 (1/4J_0S) (D/J_0)^2$$
(3-2-11)

ここで $N_A$ はアボガドロ数、 $\mu_B$ はボーア磁子である。しかし、 $|D/J_0| \sim 0.03$ の等方的な  $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>の場合、この値は $\chi(0) \sim 1.85 \times 10^{-5}$ [emu/mol]と小さい。この効果によって現 われる磁化Mは5TでM $\sim 0.92$ [emu/mol]であり、観測された磁化に対して無視するこ とができる。そこで我々はそれら以外の効果としてVan Vleck常磁性による寄与を考 えた。Van Vleck常磁性とは、結晶場のもとで分裂したNiイオンの軌道状態間の外部 磁場によるミキシングによって生じる効果で、温度に依存しない常磁性帯磁率 $\chi_{vv}(i)$  (i=x, y, z)を与える。結晶場ポテンシャルによる軌道状態の分裂がゼーマンエネルギー より十分大きいとして $\chi_{vv}(i)$ が磁場変化しないと仮定すると、観測された磁化 $M_i$ (H) は $M_i$ (H)= $M_{imp}$ (H)+ $\chi_{vv}(i)$ Hで表わされる。ここで $M_{mp}$ (H)は不純物スピンの磁化である。 パラメータ(3-2-2)を用い $\chi_{vv}(i)$ とNi<sup>3+</sup>イオン濃度nをフィッティングパラメータとして 求めた理論曲線を図3-2-14に示す。実験結果は理論曲線によってほぼ再現されている。この解析から $\chi_{vv}(i)$ とnはそれぞれ以下のように見積もられた。(ここでx⇒c, y ⇒b, z ⇒aに対応している。)

$$\chi_{vv}(x)=1.0\times10^{-4}$$
[emu/mol],  $\chi_{vv}(y)=3.8\times10^{-4}$ [emu/mol],  $\chi_{vv}(z)=6.0\times10^{-4}$ [emu/mol], n=0.315% (3-2-12)

見積もられた $\chi_{vv}(i)$ の各成分を平均した値 $\chi_{vv}=\chi_{vv}(x)+\chi_{vv}(y)+\chi_{vv}(z)=3.6\times10^{-4}$ [emu/mol]は、Darrietらの粉末試料の帯磁率測定[56]から見積もられた温度に依存しない帯磁率成分 $\chi_0=3.1\times10^{-4}$ [emu/mol]とほぼ一致している。また $\chi_{vv}(i)$ は次の様な式で与えられる。

$$\chi_{VV}(i) = 2N_A \mu_B^2 \Lambda_i \tag{3-2-13}$$

ここでΛiは

$$\Lambda_i = \sum_j \frac{\left| \left\langle j | L_j | g \right\rangle \right|^2}{E_j - E_g} \tag{3-2-14}$$

である。 $E_j$ と $J_j$ と $J_j$ と結晶場のもとで図3-2-9の様に分裂した各軌道状態のエネルギーと 固有状態を示し、添字gがつくものは基底状態を示している。 $L_i$  (i=x, y, z)は軌道 角運動量演算子のi成分である。この $\Lambda_i$ とスピン軌道相互作用係数 $\lambda$ を用いて、シング ルイオン型異方性D, E項は次の様に記述される。

$$D = -\lambda^2 \left\{ \Lambda_z - \frac{1}{2} \left( \Lambda_x + \Lambda_y \right) \right\}, \quad E = -\frac{\lambda^2}{2} \left( \Lambda_x - \Lambda_y \right)$$
(3-2-15)

したがって、D,Eと\chivv(i)は次の様な関係を持つ。

$$\frac{D}{E} = \frac{2\left\{\chi_{VV}(z) - \frac{1}{2}(\chi_{VV}(x) + \chi_{VV}(y))\right\}}{\chi_{VV}(x) - \chi_{VV}(y)}$$
(3-2-16)  
$$D = -\frac{\lambda^2}{2N_A \mu_B^2} \left\{\chi_{VV}(z) - \frac{1}{2}(\chi_{VV}(x) + \chi_{VV}(y))\right\}$$
(3-2-17)

(3-2-16)式に $\chi_{vv}(i)$  (3-2-12)を代入するとD/E~-2.6となるが、この値は中性子散乱[63] から求められたD=-8.4K, E=2.8Kから得られる値D/E=-3.0とほぼ一致している。また (3-2-17)式に $\chi_{vv}(i)$ を代入してD=-8.4Kとなるようにスピン軌道相互作用係数の大きさ  $\lambda$ lを見積もると $\lambda$ l=190cm<sup>-1</sup>となるが、この値は自由なNi<sup>2+</sup>イオンの値 $\lambda$ =-334cm<sup>-1</sup>と比べてコンシステントな値となっている。以上のように我々のY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>試料で観測された磁化過程は、VBS状態に基づいた仮定から得られる不純物スピンの磁化とVan Vleck常磁性からの寄与を考慮することによってほぼ説明された。しかし上述の解析 から得られたNi<sup>3+</sup>イオン濃度n=0.315%は、Yokooらによるこの試料の帯磁率測定[57 から見積もられた値n=1.9%よりもかなり小さい。不純物スピン濃度から予想される よりも観測された磁化が小さいという測定結果は、NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>2DMIzにZu<sup>2+</sup>をドープした 系のKikuchiらによる磁化測定からも報告されている[27]。彼らはその原因が、有限 鎖の両端のスピン間に働くeffectiveな交換相互作用J<sub>eff</sub>~J<sub>0</sub>exp(-L/ξ)から来ていると解 釈している。しかし、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の磁化過程にもその様な有限サイズの効果が現われ ているかどうかは現在のところ明らかでない。



図3-2-14 4.5Kで観測された磁化過程と、Van-Vleck常磁性項からの寄与を取り入れて得られた理論曲線

#### 3-3 励起準位間の遷移

#### 3-3-1) 実験結果

H//b,35Kで観測された吸収波形の周波数変化を図3-3-1に示す。図中の吸収T」と吸 収T<sub>bo</sub>が励起状態関の遷移であると考えられる吸収である。また吸収T<sub>bu</sub>, T<sub>ba</sub>以外の DPPH付近に観測されている吸収は、不純物スピンからの吸収である。吸収Tmの強度 は吸収Tuに比べかなり強い。励起状態間の遷移から来ていると考えられる吸収は、 H/b以外にH//aとH//cでも観測された。図3-1-1(a)と(c)の吸収T,T,が、吸収強度の温 度依存性から励起状態間の遷移であると考えられる。H//aの場合の吸収T,はその他の 軸と比べて強度が非常に弱い。それぞれの軸方向に磁場を加えた場合の励起状態間 の遷移から来ていると考えられる吸収の周波数磁場ダイヤグラムを図3-3-2(a)~(c)に 示す。H//bで観測されたESRブランチT<sub>w</sub>がほぼg=2の傾きをもつのに対し、ESRブラ ンチT<sub>h</sub>とH//cのESRブランチT<sub>cl</sub>はそのほぼ2倍の傾きをもつ。観測されたESRブラン チは0磁場において約200GHzのエネルギーギャップをもつ。図1-5-8に中性子散乱か ら得られたY,BaNiO,[62,63]とNENP[39]の、0磁場、波数k=πでの第一励起状態のエネ ルギーギャップを示す。ESRで観測された0磁場でのエネルギーギャップω~200GHz は、中性子散乱によって観測されたこの物質の0磁場中における波数k=πでの第一励 起状態の異方性による分裂の大きさΔ<sub>x</sub>-Δ<sub>b</sub>=10.5K~217GHz、Δ<sub>b</sub>-Δ<sub>a</sub>=10.5K~266GHz [62,63]とcomparableである。220GHz帯以下の周波数領域では、励起状態間の遷移か ら来ていると考えられる吸収はH//bの232.3GHzとH//cの105GHzでしか観測されなかっ た。これは、この物質のHaldaneギャップは我々の用いた周波数のエネルギーよりか なり大きいため、220GHz帯以下の周波数領域では遷移に寄与する準位間の占拠数の 差が小さくなり励起状態間遷移の吸収強度が弱くなってその観測が困難になるため であると考えられる。観測されたESRブランチの解析結果については次の節で述べ ることにする。

#### 3-3-2) 解析結果

我々は、 $Y_2BaNiO_5$ で観測された励起準位間の遷移と考えられる吸収の解析を NENPの場合と同様に波数 $k=\pi$ の第一励起状態間の遷移であるとして行った。フェル ミオンの理論[37,38]によると、磁場中での波数 $k=\pi$ の第一励起状態のエネルギーは H//aの場合、(1-4-10)式で $k'=k-\pi=0$ として以下のようになる。



図3-3-1 35K、H//cで観測された吸収波形の周波数変化



図3-3-2 励起三重項間遷移の周波数磁場ダイヤグラムと、 磁場中の励起三重項のエネルギー

$$E_1 = \Delta_a$$

$$E_{2,3} = \left[ \left( \Delta_b^2 + \Delta_c^2 \right) / 2 + \left( g \mu_{\rm B} H \right)^2 + \left( \left( g \mu_{\rm B} H \right)^2 \left( \Delta_b + \Delta_c \right)^2 + \left( \Delta_b^2 - \Delta_c^2 \right)^2 / 4 \right) \right]^{1/2}$$
(3-3-1)

ここでム(i=a, b, c)はゼロ磁場でi方向に振動する励起モードのエネルギーギャップを 示す。他の軸方向に磁場を加えた場合のエネルギーは、(3-3-1)式で $\Delta_a$ ,  $\Delta_b$ ,  $\Delta_c$ のcircular permutationを行えばよい。(3-2-5)式にSakaguchiらの中性子散乱[63]から求められた Δ<sub>a</sub>=87K=1814GHz, Δ<sub>b</sub>=100K=2080GHz, Δ<sub>c</sub>=110K=2297GHzと、粉末試料の帯磁率測定 [55]から得られたg=2.26を代入して得られた、各結晶軸方向に磁場を加えた場合のエ ネルギー準位の磁場依存性を図3-3-2の右側の図に示す。図中の実線の矢印は磁気量 子数が1だけ異なる準位間のΔ<sub>m</sub>=1の許容遷移を示し、点線の矢印は磁気量子数が2だ け異なる準位間の $\Delta_m=2$ の遷移を示す。 $\Delta_m=2$ の遷移は一般に選択則から禁止されてい る。各準位間のエネルギー差からもとめたESRブランチの理論曲線を図3-3-2の周波 数磁場ダイヤグラムの実線と点線で示す。実線と点線はそれぞれΔ<sub>m</sub>=1とΔ<sub>m</sub>=2の遷移 をに対応している。H//aとH//cの遷移IIIの遷移エネルギーはこの物質のHaldane ギャップに比べ小さいため、遷移に寄与する準位間の占拠数の差が小さくなること を反映してその遷移の観測は困難なものとなっており、限られた周波数でしか観測 されなかった。実験結果は求められた理論曲線によってほぼ再現されている。この ことは $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>で観測された励起準位間の遷移と考えられる吸収がNENPの場合と同 様に波数k=πの第一励起状態間の遷移であることを示しており、さらにこの物質の第 一励起状態のエネルギー準位の磁場依存性がフェルミオンの理論によって説明され ることを示している。また解析結果は370GHz帯で観測されたH//cの吸収T<sub>c</sub>とH//aの吸 収 $T_a$ が、本来禁止されている $\Delta_m$ =2遷移であることを示している。この様な $\Delta_m$ =2遷移 はNENPにおいても観測されている[42-45]。Δm=2の遷移の観測は第一励起状態間の ミキシングが生じていることを示唆している。このようなミキシングはシングルイ オン型異方性によって起こり得る。しかしY2BaNiOsやNENPの持つ異方性によって強 磁場中でもΔm=2の遷移が観測されるほどのミキシングが生じ得るかどうかを定量的 に評価した理論は現在のところない。

# 第四章 S=1反強磁性ボンド交替系物質に関する 実験結果と解析

本研究において我々は、Singlet dimer相に位置していると考えられているS=1反強 磁性ボンド交替系物質Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)とNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)に 関するサブミリ波ESRと強磁場磁化測定を行った。以下では、まずNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)に関する測定結果について述べ、次いでNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>) に関して述べることにする。

# 4-1) Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)

Ni<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>Q<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)は、これまでの帯磁率測定と磁化測定[77,84]からボン ド交替比αがα=0.1と見積もられている非常にダイマー性の強い物質である。これま でのNarumiらによるこの物質の磁化測定は粉末試料によるものであったが、我々は まずこの物質の異方性を明らかにするため単結晶試料を用いた各軸方向の磁化測定 を行ってこの物質のおおまかな異方性とエネルギーギャップを見積もった。次いで 行ったESRの温度変化測定からは、孤立ダイマーのモデルから期待されるようなエ ネルギーギャップを持つ励起準位間の遷移が観測され、そのESR信号の周波数と共 鳴磁場の関係は孤立ダイマーのモデルによってほぼ説明された。またこの測定から は、孤立ダイマーのモデルから予想されるよりも多数のESR信号が観測されたが、 この振る舞いは、ダイマー間相互作用や異方性による励起状態間のミキシングが生 じていることを示しているのではないかと考えられる。

#### 4-1-1) 実験結果

a)磁化测定

東北大金研において、30Tまでのパルス磁場を用いて観測されたNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)単結晶試料のH/chainとH⊥chainの磁化過程を図4-1-1に示す。単結晶試料を用いた各軸方向の磁化測定は、我々のグループによるこの測定が初めてである。この物質の基底状態が非磁性のスピンシングレット状態であるであることを反映して、15T以下の磁場領域での磁化はどちらの軸方向でも非常に小さい。20T付近から磁化は急激に増加し始め、30T付近でS=1反強磁性ボンド交替系物質に特有な飽和磁化の半分の磁化1 $\mu_p$ /Ni<sup>2+</sup>をもつプラトーが観測されようとしている。磁化過程はどちらの軸方向でも、転移磁場H<sub>c</sub>~24T付近でヒステリシスをともなっている。この様なヒステリシスは、S=3/2のCr<sup>3+</sup>のなすダイマーをもつCs<sub>3</sub>Cr,Cl<sub>6</sub>の磁化過程[95]でも観



図4-1-1 Ni<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)単結晶試料の磁化過程と 微分磁化率dM/dH
測されており、ダイマー性の強い物質に共通の性質である。磁化Mを磁場Hで微分 した微分磁化dM/dHのピークを転移磁場とすると、H//chainとH⊥chainの転移磁場は それぞれ $H_{cl}$ =23.7Tと $H_{cl}$ =24.9Tとなる。この転移磁場の異方性は、この物質のもつシ ングルイオン型異方性から来ていると考えられる。

b) 常磁性共鳴

133Kで観測されたNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)単結晶試料のH//chainとH⊥chainの ESRの吸収波形を図41-2(a)に示す。測定を行った133Kはこの物質の帯磁率曲線がピー クを示す温度T<sub>max</sub>~35Kよりも十分高温であるので、この温度ではスピン系は常磁性 状態にあると考えられる。図4-1-2(a)に示したように、どちらの軸方向でもブロード な常磁性共鳴の吸収がg~2付近に観測されている。この様に吸収がブロードに観測 されているのは、この物質が異なる複数のNiサイトをもつことやシングルイオン型 異方性から、本来複数に分離して観測されるはずの吸収線が交替鎖内の交換相互作 用によって一本に先鋭化されて観測されているためであると考えられる。観測され た常磁性共鳴の周波数磁場ダイヤグラムを図4-1-2(b)に示す。得られた結果を原点を 通過する直線でフィッティングすることにより、H//chainとH⊥chainのg値は、それぞ  $n_{g_{1}}=2.30, g_{1}=2.36$ と見積もられた。 $g_{1}=2.30$ はKikuchiらによる帯磁率測定[77]から見 積もられた $g_{1}=2.05$ に比べると多少大きい。この食い違いは、Kikuchiらの帯磁率曲線 の解析にシングルイオン型異方性が考慮されていないことから生じている可能性が ある。また見積もられたg値は、Ni<sup>2+</sup>イオンのg値としては妥当な値である。

c) ESRの温度変化測定

Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)は、その基底状態が非磁性のスピンシングレット状態 で且つスピンギャップをもつため、この物質のサブミリ波ESRの温度変化測定から は、基底状態から熱的に励起された素励起の励起状態間の遷移が観測されることが 期待される。図4-1-3(a), (b)に周波数300GHzで観測されたNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF)<sub>6</sub> 単結晶試料のH//chainとH⊥chainの吸収波形の温度変化を示す。この物質の基底状態 が非磁性のスピンシングレット状態であるであることを反映して、どちらの軸方向 についても測定された最低温度である4.2KではESR信号はほとんど観測されていな い。温度の上昇とともに多数の吸収が現われてくるが、これらの吸収は温度の上昇 とともに強度が増して行くことから励起準位間の遷移から来ていると考えられる。 H//chainでは、6K付近からa<sub>1</sub>~f<sub>1</sub>の5本の吸収線が現われる。吸収f<sub>1</sub>は3本に吸収線に 分裂している。低磁場領域で観測された吸収a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>の強度は、ほかの吸収に比べかな り強度が強い。また吸収a<sub>1</sub>~e<sub>1</sub>の線幅はかなり鋭い。特に吸収a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>の線幅は測定さ





133Kで観測されたNi<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)の常磁性共鳴

れた全温度領域で温度が上昇しても鋭さを保っているが、この振る舞いは温度の上 昇とともに線幅が急激に広がってゆくHaldane物質Y,BaNiO,の励起状態間遷移(図3-1-1(b)の吸収T<sub>b1</sub>とT<sub>b2</sub>)の振る舞いとは大きく異なっている。温度が10K付近に上昇する と吸収 $a_{''} \sim f_{''}$ のほかに、吸収 $g_{''}, h_{''}$ が新たに現われてくる。吸収 $g_{''}, h_{''}$ の線幅は吸収 $a_{''} \sim$  $f_{\mu}$ に比べるとややブロードである。更に20K以上の温度が上昇すると吸収 $\alpha_{\mu}$ 、 $\sim \delta_{\mu}$ が現 われてくる。吸収a<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>の吸収強度が20Kから30K付近に最大を示している様にみえ るのに対し、吸収 $\alpha_{\mu}$ 、 $\sim \delta_{\mu}$ の強度は約40Kで最大を示しそれ以上の温度領域でほぼー 定である。この結果は、吸収 $\alpha_{\mu}$ ~ $\delta_{\mu}$ が、吸収 $a_{\mu}$ ~ $h_{\mu}$ よりも高いエネルギーギャップ をもつ励起状態間の遷移からきていることを示唆している。H1chainにおいてもH// chainで観測された吸収a,,b,と同様に線幅が鋭く強度が強い吸収a,,b,が低磁場領域に 観測された。吸収 $a_{\mu}, b_{\mu}$ と吸収 $a_{1}, b_{1}$ の共鳴磁場はほとんど一致している。また吸収 $a_{\mu}$ b,以外のHLchainの吸収の共鳴磁場は、全体的にH//chainの吸収よりも高磁場側に観 測されているようにみえる。DPPH付近に観測された吸収c,~f,の共鳴磁場は近接し ており、個々の吸収の温度変化を識別することは困難である。また、DPPHの高磁場 側に複数の吸収g<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>が分離して観測されている。図4-1-4(a), (b)に周波数160GHzと 150GHzで観測されたH//chainの吸収波形の温度変化を示す。300GHzの場合と同様に 温度の上昇にともなって、励起準位間の遷移から来ていると考えられる吸収が観測 された。周波数が300GHzのほぼ1/2であることから、遷移に寄与する準位間の占拠 数の差が小さくなるため観測された吸収は300GHzの場合に比べると多少不鮮明であ る。この周波数領域では7K付近から吸収G<sub>1/1</sub>, G<sub>2/1</sub>, G<sub>2/1</sub>, G<sub>3/1</sub>が現われてくる。これら の吸収の強度は、300GHzで観測された吸収a<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>と同様に20~30K付近で最大を示 す。一方、20K付近から新たな吸収H<sub>0//</sub>, H<sub>1//</sub>, H<sub>2//</sub>, H<sub>3//</sub>が現われてくるが、これらの吸 収の強度は約40Kで最大を示しそれ以上の温度領域ではほぼ一定しており、300GHz で観測された吸収 $\alpha_{\prime\prime}$ ~ $\delta_{\prime\prime}$ と同様の振る舞いを示す。図4-1-5に周波数150GHzで観測さ れたH⊥chainの吸収波形の温度変化を示す。H⊥chainでは4.2Kで不純物スピンからの ものと思われる吸収がg~2付近に観測された。温度が上昇するとH//chainの場合と同 様に7K付近から励起状態からのものと思われる吸収が観測され始める。2T付近に最 も強度の強い吸収G<sub>11</sub>が観測され、その高磁場側に吸収G<sub>21</sub>、G<sub>31</sub>、G<sub>31</sub>が観測されて いる。また更に温度が上昇すると、H//chainの場合と同様に新たな吸収HouがIT付近 に現われてくる。H//chain、H⊥chainともに観測された全ての吸収の共鳴磁場は、全 周波数にわたってほとんど温度変化を示さない。

図4-1-6(a), (b)に約20Kで観測されたH//chainとH⊥chainの吸収波形の測定された全 周波数領域での周波数変化を示す。また図4-1-7(a), (b)と図4-1-8(a), (b)に、周波数領 域200GHz~370GHz及び、105GHz~160GHzで観測された約20Kでの各軸方向の吸収

波形の周波数変化を示す。図4-1-7(a), (b)をみると、強い吸収強度をもつ吸収a<sub>#</sub>とa<sub>4</sub>及 び、吸収b"とb,の共鳴磁場がそれぞれほとんど同じ周波数依存性を示ことがわかる。 また吸収 $a_{\parallel}$ と $a_{\perp}$ 及び、吸収 $b_{\parallel}$ と $b_{\perp}$ はそれぞれ250GHzと270GHz以上の周波数領域での み観測された。吸収a<sub>1</sub>とa<sub>1</sub>及び、吸収b<sub>1</sub>とb<sub>1</sub>以外の吸収の周波数依存性は、軸方向で 異なっている。また図4-1-8(a)のH//chainの105GHz~160GHzでの周波数変化に注目す ると、吸収G<sub>20</sub>の周波数依存性からこの吸収が約110GHzの0磁場エネルギーギャップ をもつがわかる。また160GHzの吸収 $G_{1/}$ は吸収 $G_{2/}$ の周波数依存性からはずれており、 吸収Guのものとは別の約160GHzの0磁場エネルギーギャップをもつESRブランチが 存在することを示唆している。観測された吸収の周波数磁場ダイヤグラムを図4-1-9 (a), (b)に示す。吸収波形の周波数変化から予想されるように、ESRブランチa "とa,及 び、ESRブランチb,,とb,はそれぞれほとんど同じ周波数と磁場の依存性を示す。ESR ブランチa,,とb,,と、ESRブランチa,とb,は周波数が増加するにしたがってお互いにわ ずかに漸近して行くようにみえる。これらのESRブランチの約3T以上での傾きは EPRラインよりも大きい。H//chainのa<sub>//</sub>とb<sub>//</sub>以外のESRブランチは、g=2.30のEPRライ ンとほぼ平行の傾きをもつ。これに対してH⊥chainのa」とb」以外のESRブランチは、 g=2.36のEPRラインに周波数の増加とともに漸近して行くようにみえる。また 105GHz~160GHzでのESRブランチの振る舞いに注目すると、H//chainのESRブラン チG<sub>1//</sub>は高周波領域のESRブランチc//, d//、ESRブランチG<sub>2//</sub>はESRブランチe<sub>//</sub>、ESRブ ランチH<sub>1</sub>,  $\mu$ はESRブランチβ<sub>1</sub>、ESRブランチG<sub>3</sub>,  $\mu$ ESRブランチg',  $\mu$ にそれぞれつながっ ているようにみえる。H⊥chainの場合は、ESRブランチG<sub>11</sub>とG<sub>21</sub>がESRブランチc<sub>1</sub>~f<sub>1</sub> がつながっているようにみえる。また、ESRブランチG41は、BWOの測定領域にESR ブランチi、よりも高磁場側にさらに別のESRブランチが存在することを示唆している。 多数のESRブランチが観測されたこの測定結果は、この物質の励起状態が非常に複 雑な構造をもつことを示している。また0磁場でのESRブランチのエネルギーギャッ プから、この物質の励起状態は0磁場で少なくとも4つに分裂しており、その分裂幅 がそれぞれ約270GHz、約250GHz、約110GHz、約160GHzであることが予想される。 観測された吸収の強度の温度依存性とESRブランチの解析に関しては、次の節で述 べることにする。





H//chain, 300GHzで観測された吸収波形の温度変化





H⊥chain, 300GHzで観測された吸収波形の温度変化



図4-1-4(a)

H//chain, 160GHzで観測された吸収波形の温度変化



図4-1-4(b)

Transmission (arb. units)

H//chain, 150GHzで観測された吸収波形の温度変化





H⊥chain, 150GHzで観測された吸収波形の温度変化



図4-1-6(a) H//chain, 20Kで観測された吸収波形の周波数変化



図4-1-6(b) H<sub>L</sub>chain, 20Kで観測された吸収波形の周波数変化



図4-1-7(a) BWOによってH//chain, 20Kで観測された吸収波形の周波数変化



図4-1-7(b) BWOによってH1chain, 20Kで観測された吸収波形の周波数変化



図4-1-8(a) ガン発振器によってH//chain, 20Kで観測された 吸収波形の周波数変化



図4-1-8(b) ガン発振器によってH1chain, 20Kで観測された吸収波形の周波数変化



図4-1-9 20K, H//chain(a)及び、H⊥chain(b)で観測されたESR信号 の周波数磁場ダイヤグラム

4-1-2) 解析結果

a) 磁化過程

図4-1-1に示したように、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)単結晶試料の磁化は、低磁場 領域ではこの物質の基底状態が非磁性のスピンシングレット状態であることを反映 して非常に小さく、20T付近から急激な増加を示す。この磁化の急激な増加は強磁 場中で、非磁性のスピンシングレット相から磁性相への基底状態の相転移が生じて いることを示している。微分磁化のピークから見積もられたH//chainとH⊥chainの転 移磁場H<sub>c</sub>はそれぞれH<sub>cl</sub>=23.7TとH<sub>cl</sub>=24.9Tと異方的であった。この結果はこの物質が 有限のシングルイオン型異方性をもつことを示唆している。また、観測された転移 磁場付近でのかなり鋭い磁化の増加はこの物質が強いダイマー性を持つことを示唆 している。これまでのKikuchiらの帯磁率測定[77]からもこの物質が $\alpha$ ~0.1の強いダ イマー性をもつことが示されていることから、孤立したS=1反強磁性スピンダイマー のモデルがこの物質の電子状態の良い近似となっていることが期待される。そこで 我々は、磁化測定で得られた転移磁場の値をシングルイオン型異方性を持つS=1反 強磁性スピンダイマーモデルを用いて解析した。S=1反強磁性スピンダイマーのハ ミルトニアンH<sub>dim</sub>は以下のように記述される。

$$H_{\text{dim}} = JS_1S_2 + D\left\{ \left(S_1^z\right)^2 + \left(S_2^z\right)^2 \right\} + E\left\{ \left(S_1^x\right)^2 - \left(S_1^y\right)^2 + \left(S_2^x\right)^2 - \left(S_2^y\right)^2 \right\} + \mu_B H\tilde{g}(S_1 + S_2)$$

$$(S=1, J>0) \qquad (4-1-1)$$

ここで第一項目はスピン間相互作用、第二、三項目はシングルイオン型異方性、第 四項目はゼーマンエネルギーである。またz方向を交替鎖方向とする。2つのスピン  $S_1 \ge S_2$ を合成した状態 $|S_{tot}, S_{tot}^2 > e \pm g$ にとったときの、ハミルトニアン $H_{dim}$ の行列要 素をTable4-1に示す。ここで $S_{tot} = S_1 + S_2, S_{tot}^2 = S_1^2 + S_2^2$ である。このハミルトニアンか らD>0, E=0の場合に求められたエネルギー準位を図4-1-10に示す。D=0, E=0でシン グルイオン型異方性がない場合のS=1反強磁性スピンダイマーの電子状態は、基底 状態が $S_{tot} = 0$ のスピンシングレット状態、第一励起状態が $S_{tot} = 1$ のスピントリプレット 状態、第二励起状態が $S_{tot} = 2$ のスピン五重項状態となっている。第一励起状態と第二 励起状態のエネルギーはそれぞれJ及び3Jである。有限のシングルイオン型異方性が あると、それぞれ3重と5重にそれぞれ縮退していた第一励起状態と第二励起状態が0 磁場中で分裂する。ここで、Table4-1で合成スピン $S_{tot} = 1$ の状態11,1>, 11,0>, 11,-1>で 張られる部分空間に注目すると その行列要素が、D,E項をもつ1つのS=1スピンの

大大
の行列
モデルの
4
いンダイ
<b>賛性ス</b> ビ
反強破
S=1

$$H_{\text{dim}} = JS_1S_2 + D\left\{ \left(S_1^z\right)^2 + \left(S_2^z\right)^2 \right\} + E\left\{ \left(S_1^x\right)^2 - \left(S_1^y\right)^2 + \left(S_2^x\right)^2 - \left(S_2^y\right)^2 \right\} + \mu_B H\tilde{g}(S_1 + S_2)$$

$ \begin{array}{c}  0,0\rangle \\ (2\sqrt{3}/3)E \end{array} $	$\frac{2\sqrt{2}}{3}D$	$\left(2\sqrt{3}/3\right)E$	0
(1-'1)		-E $(h_x - ih_y)/\sqrt{2}$	$J - (1/3)D - h_z$
(1.0)		$\frac{(h_x - ih_y)}{J + (2/3)D}$	$(h_x - ih_y)/\sqrt{2}$
(1 '1)		$J - (1/3)D + h_z$ $(h_x - ih_y)/\sqrt{2}$	- E
2,-2}	$\left(\sqrt{6}/3\right)E$ $\left(l_{1}-il_{1}\right)$	$3J + (2/3)D - 2h_2$	$\left(2\sqrt{3}/3\right)E$
2,-1} E	$\left(\sqrt{6}/2\right)\left(h_x - ih_y\right)$	$(h_x - ih_y)$	
$(\sqrt{6},13)E \\ (\sqrt{6},12)(h_x - ih_y)$	3J - (2/3)D $(\sqrt{6}/2)(h - ih)$	$\left(\sqrt{6}/3\right)E$	$\frac{2\sqrt{2}}{3}D$
$ 2, l\rangle  (h_x - ih_y) 3J + (1/3)D + h_z$	$\left(\sqrt{6}/2\right)\left(h_x - ih_y\right)$	1	
$ 2,2\rangle$ $3J + (2/3)D + 2h_{z}$ $\left(h_{x} - ih_{y}\right)$	$\left(\sqrt{6}/3\right)E$		$\left(2\sqrt{3}/3\right)E$
<ul><li>(2, 2)</li><li>(2, 1)</li></ul>	(2,0  (21]	<pre>&lt;2,-2  &lt;1,1  &lt;1,0 </pre>	0'0\  1-'1\

(状態10,0>のエネルギーを0にするため、各対角項には-(4/3)Dが加えてある。

S=1スピンの行列要素

$$H = D(S^{2})^{2} + E\left\{ \left( S^{x} \right)^{2} - \left( S^{y} \right)^{2} \right\} + \mu_{B} H \tilde{g} S$$

$$\begin{cases} I, I & I, I \\ \langle I, I & J + (I/3)D + h_{2} & [I, 0\rangle & [I, -I\rangle \\ \langle I, 0 & (h_{x} - ih_{y})] \sqrt{2} & J - (2/3)D & (h_{x} - ih_{y}) / \sqrt{2} \\ \langle I, -I & E & (h_{x} - ih_{y}) / \sqrt{2} & J + (I/3)D - h_{2} \end{cases}$$

ここで $h_i=g_i\mu_B H_i$  (i=x,y,z)である。

Table 4.1





S=1反強磁性ダイマーのエネルギー準位



## 図4-1-11 S=1反強磁性ダイマーの磁場中のエネルギー準位

ハミルトニアン  $H = D(S^{z})^{2} + E\left\{(S^{x})^{2} - (S^{y})^{2}\right\} + \mu_{B}H\tilde{g}S$ の行列要素と、-D⇒D、-E⇒-Eと置き換えることで一致することが分かる。したがってS=1反強磁性ダイマーの第 一励起状態は、磁場中で-D,-Eのシングルイオン型異方性をもつS=1スピンと同様に 振る舞う。またD, E項によってスピンシングレット状態 10,0>と第二励起状態12,0>、 l2,±2>との間にミキシングが生じるがH<<H.,, J>> IDI, IEIであれば、このミキシング は電子状態にほとんど影響を与えない。z方向とz垂直方向に磁場を加えたときのエ ネルギー準位の磁場依存性を図4-1-11に示す。磁場の印加とともに第一励起状態の1 つの準位E1のエネルギーが下がってくる。この準位とスピンシングレット状態が交 差する磁場が転移磁場 $H_{cl}$ となる。 $H_{cl}$ で基底状態が非磁性のスピンシングレット状態 からS=1のスピントリプレット状態に移り変わることを反映して、H<sub>el</sub>で磁化は階段 状に増加しダイマー当り1μの磁化が現われる。更に磁場が増加すると第二励起状態 から下がってきた準位E2がE1と二段目の転移磁場H。で交差する。H。で磁化は二段 目の増加を示し飽和に達する。このようにダイマー間の相互作用のない孤立したS= 1反強磁性スピンダイマーでは二段の階段状の磁化過程が観測される。ここでシング ルイオン型異方性がある場合は、エネルギー準位の磁場依存性が軸方向で異なるた め、転移磁場は異方的になる。D>0の場合、z方向とz垂直方向の転移磁場の大小関 係は $H_{c1//} < H_{c1//} < H_{c2//} > H_{c2//} > H_{c2//} > C_2 O_4)(\mu - N_3)(dpt)_2(PF_6)で観$ 測された転移磁場 $H_{ul}$ と $H_{cl}$ の解析を行った。我々の常磁性共鳴から得られた $g_{ll}$ = 2.30、g<sub>1</sub>=2.36を用い、モデルから得られるH<sub>cl</sub>とH<sub>cl</sub>が実験結果H<sub>cl</sub>=23.7TとH<sub>c1</sub>= 24.9Tを再現するようにJ, Dを見積もるとJ=38K、D=6Kとなった。この解析ではダ イマー間相互作用が無視されていることから、ここで見積もられたJはこの物質のダ イマー内相互作用というよりも0磁場中での分裂した励起三重項のエネルギーの重心 Δ<sub>0</sub>と解釈される。D項によって励起三重項は一重項と二重項に分裂するが、この解 析から見積もられたそれぞれのエネルギーギャップは、Δ=36KとΔ=42Kである。分 裂幅6Kは、ESRの周波数変化で観測されたESRブランチG<sub>20</sub>の0磁場でのエネルギー ギャップ約110GHz=5.3Kとcomparableである。ただしこのモデルは、ダイマー間相 互作用を無視している以外にも、Ni,(μ-C,O<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(dpt),(PF),のダイマーを形成して いる2つのNi<sup>2+</sup>イオンのサイトが異なっていることや、2種類の異なる方向を向いた ダイマーがあることを考慮していない。

b) ESR信号の吸収強度の温度変化

一般に、ESR信号の吸収強度は遷移に寄与する準位間の占有数の差に比例する。 また、それぞれの準位の占有数はその準位のエネルギーと温度に依存する。従って 観測されたESR信号の吸収強度の温度依存性から、そのESR信号がどのようなエネ ルギーギャップを持つ準位間の遷移からきているかを見積もることができる。前節 で述べたESRの温度変化測定の結果を振り返っておくと、H//chain, 300GHzでは7K~ 10K付近から現われて20K~30Kに吸収強度のピークを示す吸収a<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>と、20K付近か ら現われて強度が約40Kで最大を示しそれ以上の温度領域でほぼ一定である吸収α<sub>1</sub> ~ $\delta_{II}$ が観測された。また吸収a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>の強度はほかの吸収に比べ非常に強い。吸収a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub> と同様の非常に強度が強い吸収a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>は、HLchain, 300GHzの測定でも観測された。ま たHLchain, 300GHzの測定ではDPPH付近に吸収c<sub>1</sub>~f<sub>1</sub>が観測されたが、その共鳴磁場 はお互いに密接しているため、吸収c<sub>1</sub>~f<sub>1</sub>の個々の吸収強度の温度依存性はあまり明 らかでない。DPPHの高磁場側の吸収g<sub>1</sub>~k<sub>1</sub>の強度の温度依存性は、吸収a<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>%吸 収a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>と同様に振る舞っているようにみえる。ガン発振器を用いた測定では、吸収 a<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>と同様に振る舞っているようにみえる。ガン発振器を用いた測定では、吸収 な<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>と同様に振る舞っているようにみえる。ガン発振器を用いた測定では、吸収 な<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>と同様に振る舞っているようにみえる。ガン発振器を用いた測定では、吸収 な<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>と同様に振る舞っているようにみえる。ガン発振器を用いた測定では、吸収 な<sub>1</sub>~h<sub>1</sub>と同様に振る舞っているようにみえる。ガン発振器を用いた測定では、吸収 な<sub>1</sub>~h<sub>1</sub><br/>と同様に振る舞っているようにみえる。ガン発振器を用いた測定では、吸収 な<sub>1</sub>~h<sub>1</sub><br/>と同様に振る舞っているようにみえる。ガン発振器を用いた測定では、吸収 な<sub>1</sub>~h<sub>1</sub><br/>と同様により高温側で現われる吸収H<sub>01</sub>~H<sub>34</sub>及びH<sub>01</sub>が観測された。特徴的な振る舞い を示す吸収について、その強度の温度依存性を図4-1-12(a)~図4-1-12(e)に示した。各 図はそれぞれ次の様に対応している。

図4-1-12(a)	吸収a <sub>//</sub> , a <sub>1</sub> , c <sub>//</sub>	周波数300GHz
図4-1-12(b)	吸収h <sub>//</sub> , α <sub>//</sub>	周波数300GHz
図4-1-12(c)	吸収G <sub>1//</sub> , H <sub>2//</sub>	周波数160GHz
図4-1-12(d)	吸収G <sub>0//</sub> , H <sub>2//</sub>	周波数150GHz
図4-1-12(e)	吸収吸収 $c_1 \sim f_1$	周波数300GHz

ここでH⊥chainの吸収c<sub>1</sub>~f<sub>1</sub>は個々の吸収が分離できなかったため、吸収c<sub>1</sub>~f<sub>1</sub>を合わせた吸収強度をプロットした。それぞれの吸収が熱的に励起された素励起の励起 準位間の遷移からきていることを反映して、その吸収強度は温度の上昇とともに増加し有限温度でピークを示すが、吸収a<sub>1</sub>, a<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, h<sub>1</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>0</sub>, と吸収α<sub>1</sub>, H<sub>21</sub>,の強度の温度 依存性は明らかに異なっており、吸収α<sub>1</sub>, H<sub>21</sub>,のほうがより高温まで強度が増加し続 けている。また吸収c<sub>1</sub>~f<sub>1</sub>の強度は、吸収a<sub>1</sub>などと同様に20K付近に最大を示すが、 それ以上の温度でほぼ一定しており高温領域ではむしろ吸収α<sub>1</sub>, H<sub>21</sub>,と類似した振る 舞いを示す。我々は、図4-1-13に示した様な単純な三準位のモデルを仮定して、以 下のようなボルツマン分布に基づいた理論関数による実験結果のフィッティングを 行い、それぞれの吸収からエネルギーギャップΔ(i)を見積もった。



図4-1-12 ESR信号の吸収強度の温度依存性



$$I_i(T) \propto \frac{\exp(\Delta(i)/k_B T) (1 - \exp(h\nu/k_B T))}{1 + \exp(\Delta(i)/k_B T) + \exp\{(\Delta(i) + h\nu)/k_B T\}}$$
(4-1-2)

フィッティングの結果を図4-1-12(a)~(e)の実線で示す。それぞれの吸収から、見積 もられたエネルギーギャップΔ(i)は以下のようになった。

 $\Delta(\mathbf{a}_{\prime\prime})=28.7\text{K}, \ \Delta(\mathbf{a}_{\perp})=28.1\text{K}, \ \Delta(\mathbf{c}_{\prime\prime})=28.1\text{K}, \ \Delta(\mathbf{h}_{\prime\prime})=23.0\text{K}, \ \Delta(\mathbf{G}_{1\prime\prime})=33.6\text{K}, \ \Delta(\mathbf{G}_{0\prime\prime})=31.5\text{K}, \ \Delta(\mathbf{a}_{\prime\prime})=78.0\text{K}, \ \Delta(\mathbf{H}_{2\prime\prime})=78.7\text{K}\sim79.0\text{K}, \ \Delta(\mathbf{c}_{\perp}\sim\mathbf{f}_{\perp})=37.0\text{K}, \ (4-1-3)$ 

この結果は、 $\Delta(a_{II})$ 、 $\Delta(a_{L})$ 、 $\Delta(c_{II})$ 、 $\Delta(G_{III})$ 、 $\Delta(G_{0II})$ がほぼ等しく、吸収 $a_{II}$ , $a_{\perp}$ , $c_{II}$ ,  $h_{II}$ , $G_{0II}$ がそれぞれほぼ同じエネルギーギャップをもつ励起準位からの遷移から来 ていることを示唆している。またこれらは磁化測定から見積もられた励起三重項の エネルギーギャップ $\Delta_s$ =36Kとcomparableである。 $\Delta(h_{II})$ はほかと比べてやや小さめに 見積もられているが、吸収 $h_{II}$ は他の吸収よりも高磁場側で観測されており、この吸 収が磁場とともにエネルギーが下がってくる準位からの遷移から来ているためであ ると考えられる。これに対して $\Delta(\alpha_{III})$ 、 $\Delta(H_{2II})$ は、 $\Delta(a_{III})$ のほぼ3倍と見積もられた。図 4-10-1のS=1反強磁性ダイマーモデルのエネルギー準位で示したように、反強磁性ダ イマーのS<sub>tot</sub>=2の励起五重項状態は励起三重項の3倍のエネルギーをもつ。このこと から、吸収 $\alpha_{lp}$  H<sub>2l</sub>はダイマーモデルから期待される様な第二励起状態間の遷移から きていることが予想される。この様な遷移の観測はNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF)<sub>6</sub>の励 起状態が反強磁性ダイマーのそれにかなり近いことを示唆していると思われる。

以上の解析から、ESRの温度変化測定では2種類のエネルギーギャップを持つ励起 状態間の遷移が観測されたことが明らかとなった。観測された遷移は以下のように 分類される。

遷移I

吸収 $a_{\prime\prime}$ ~ $h_{\prime\prime}$ 、吸収 $a_{\perp}$ ,  $b_{\perp}$ 、吸収 $h_{\perp}$ ~ $k_{\perp}$ 吸収 $G_{0\prime\prime}$ ~ $G_{3\prime\prime}$ 、吸収 $G_{01}$ 、 $G_{11}$ 

約30Kのエネルギーギャップを持つ励起状態からの遷移

遷移II

吸収 $\alpha_{II} \sim \delta_{II}$ 、吸収H<sub>0</sub>,~H<sub>3</sub>,吸収H<sub>0</sub>

約80Kのエネルギーギャップを持つ励起状態からの遷移

また吸収強度の温度依存性が、遷移Iと遷移IIとの中間の振る舞いを示す吸収c<sub>1</sub>~f<sub>1</sub>では、両者が重なって観測されていると考えられる。

c) 周波数磁場ダイヤグラム

i) S=1反強磁性ダイマーモデルを用いた解析

図4-1-9(a), (b)に示した様に、20Kの周波数変化の測定からは多数の複雑なESRブラ ンチが観測された。観測された遷移は、前節のESR信号の吸収強度の温度依存性の 解析から、それぞれS=1反強磁性スピンダイマーモデルから期待される励起三重項 と励起五重項に対応するようなエネルギーギャップをもつ準位間の遷移であること が明らかになっている。そこでS=1反強磁性スピンダイマーモデルを用いて、観測 されたESRブランチの解析を行った。常磁性共鳴から得られた $g_{I/}=2.30$ 、 $g_{\perp}=2.33$ と、 転移磁場のダイマーモデルを用いた解析から得られたJ=38K, D=6Kをハミルトニア ン $H_{dim}$ (4-1-1)に代入して求められたH//zとH<sub>1</sub>zのエネルギーの磁場依存性とESRの共 鳴磁場の周波数依存性を図4-2-14(a), (b)と図4-1-15(a), (b)とに示す。磁気双極子遷移 は一般に異なる合成スピンをもつ状態間に遷移確率をもたないことから、観測され たESR信号は合成スピンS<sub>tor</sub>=1の励起三重項内とS<sub>tor</sub>=2の励起五重項内の遷移から来て





S=1反強磁性ダイマーモデルを用いた解析結果(H//chain)





S=1反強磁性ダイマーモデルを用いた解析結果 (H⊥chain)

いると仮定する。図4-1-14(b)と図4-1-15(b)の実線と点線は、それぞれの準位内の $\Delta_m$ =1の遷移から得られた理論曲線を示す。実線と点線はそれぞれ励起三重項内と励起五 重項内の遷移を示している。実験結果は理論曲線によってほぼ説明されている。以 上の結果からこの物質の電子状態が孤立ダイマーのモデルでほぼ説明されることが 示された。また、この解析から、エネルギーギャップとシングルイオン型異方性は それぞれJ=38K, D=6Kと見積もられた。

ii) ダイマー間相互作用を取り入れた解析

以上のように磁化測定とESRの結果は孤立ダイマーのモデルによって、コンシス テントにほぼ説明された。しかし、細かく見て行くと、このモデルでは、吸収強度 の温度依存性から同じ程度のエネルギーギャップを持つ励起状態からの遷移である 考えられるESRブランチc<sub>µ</sub>~h<sub>µ</sub>が分裂していることや、ESRブランチa<sub>µ</sub>, b<sub>µ</sub>とa<sub>⊥</sub>, b<sub>⊥</sub>が説 明できない。このことは、この物質の励起状態が単純なS=1スピンダイマーモデル から予想されるよりも複雑なものであることを示している。この物質の励起状態を より正確に取り扱うには、ダイマー間相互作用や2種類の異なる方向を向いたダイマー があることなどのこの物質のボンド交替系物質としての性質を考慮する必要がある と考えられる。そこで我々は、ダイマー間相互作用αJをダイマー内相互作用Jに対す る一次摂動として取り扱って、ダイマー性が強い領域でのS=1ボンド交替鎖の励起 状態について調べた。まずシングルイオン型異方性D, E項のない等方的な場合のS=1 ボンド交替鎖について考察する。このとき系のハミルトニアンは以下のように記述 される。

$$H = H_0 + H_1$$
  

$$H_0 = J \sum_{i=1}^N S_{2i-1} S_{2i} , \quad H_1 = \alpha J \sum_{i=1}^N S_{2i} S_{2i+1} \quad (J > 0, 0 < \alpha < 1)$$
(4-1-4)

 $H_0$ がダイマー内相互作用、 $H_1$ がダイマー間相互作用を示すが、ここで $\alpha$ <<1として $H_1$ を $H_0$ の摂動として取り扱うことにする。一個のS=1反強磁性スピンダイマーの電子状態は、上述したように基底状態はスピンシングレット状態、第一励起状態と第二励起状態はスピントリプレット状態とスピン五重項状態でそれぞれのエネルギーは、0,J及び3Jである。次に、ハミルトニアン  $H_0$ で記述される図4-1-16に示した様なN個の孤立したスピンダイマーのなす系を考える。ここで2j-1番目と2j番目のスピンが形成するダイマーを j番目のダイマーと呼ぶことにする。この系の基底状態は全てのダイマーがスピンシングレット状態にある状態 $\Phi_0$ である(図4-1-17(a))。



 $\Phi_0 = \phi_1(0,0)\phi_2(0,0)\cdots\phi_i(0,0)\cdots\phi_N(0,0)$ (4-1-5)

ここで $\phi_j(S, S)$ はj番目のダイマーが、合成スピンSと磁気量子数S<sup>s</sup>を持つ状態を示す。 この系の第一励起状態はどれか一つのダイマーがスピントリプレット状態に励起さ れた状態である(図4-1-17(b))。ここでj番目のダイマーがS=1, Sz= $\sigma$  ( $\sigma$ =0, ±1)のスピン トリプレット状態に励起された状態を $\Phi(j, \sigma)$ と定義する。

 $\Phi(j,\sigma) \equiv \phi_1(0,0)\phi_2(0,0)\cdots\phi_1(1,\sigma)\cdots\phi_N(0,0)$ (4-1-6)

どのダイマーが励起された場合もエネルギーは等しいので、S=1スピンの3重縮退を 考慮すると、N個の孤立スピンダイマーの系の第一励起状態は3N重に縮退している。 この状態にダイマー間交換相互作用 $H_1$ が働くとこの縮退が解け、離散的であった 励起状態が $\alpha$ Jのオーダーの幅をもつ様になる。このダイマー間互作用 $H_1$ の効果を一 次摂動で取り扱うことにする。まず基底状態 $\Phi_0$ のダイマー間互作用 $H_1$ に関する期待 値を求めると、

 $\left\langle \Phi_0 \left| H_1 \right| \Phi_0 \right\rangle = 0 \tag{4-1-7}$ 

となるので、 $H_1$ は一次摂動の範囲内では基底状態に影響を与えない。次に第一励起 状態 $\Phi(j, \sigma), (j=1,2,...,N. \sigma=0, \pm 1)$ に関する $H_1$ の行列要素を求めると、状態 $\Phi(j, \sigma)$ は隣 のダイマーがトリプレット状態に励起された状態 $\Phi(j\pm 1, \sigma)$ とのあいだに行列要素を 持つ。

$$\left\langle \Phi(j,\sigma) \middle| H_1 \middle| \Phi(i,\sigma') \right\rangle = \left\langle \Phi(i,\sigma') \middle| H_1 \middle| (j,\sigma) \right\rangle = -\frac{2}{3} \alpha J \delta_{i,j\pm 1} \delta_{\sigma,\sigma'} \tag{4-1-8}$$

したがって、i番目のダイマーに励起されたスピントリプレットはダイマー間相互作用によって隣のダイマーに飛び移ることができるようになる(図4-2-17(c))。また飛び



図4-1-17 N個のダイマーのなす系の基底状態と第一励起状態

移りに際してスピントリプレットはその磁気量子数を変えない。状態Φ(j, σ)は複数 のダイマーがスピントリプレット状態に励起された状態とのあいだにもHに関する 行列要素を持つが、その様な行列要素は我々の行った一次摂動の範囲では無視する。 H,の一次摂動のエネルギーは、状態Φ(j, σ), (j=1,2,...,N. σ=0, ±1)で張られる次の様な 部分空間でH<sub>0</sub>とH<sub>1</sub>の対角化を行えばよい。



行列(4-1-9)の対角化は、基底を $\Phi(j, \sigma)$ のフーリエ分解 $\Phi(k, \sigma)$ にとることで行うこと ができる。

$$\Phi(k,\sigma) = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{j}^{N} e^{ikr_{j}} \Phi(j,\sigma) \qquad (k = \frac{2\pi m}{N}, m=0, \pm 1, \pm 2, \dots N/2) \qquad (4-1-10)$$

ここでrjはj番目のダイマーの座標であり、最近接ダイマー間距離aをa=1とした。こ のとき波数kを持つ状態 $\Phi(\mathbf{k}, \sigma)$ のエネルギー $\mathbf{E}_{\mathbf{k}\sigma}$ は以下のようになる。

$$E_{\mathbf{k},\sigma} = \left\langle \Phi(k,\sigma) \middle| H_0 + H_1 \middle| \Phi(k',\sigma') \right\rangle = J - \frac{4}{3} \alpha J \cos k \cdot \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'}$$
(4-1-11)

 $\alpha$ を変化させたときの第一励起状態のエネルギー $E_{k,\sigma}$ の分散関係を図4-1-18に示す。 $\alpha$ の増加にともなって、ダイマーに励起されたスピントリプレットのとなりのダイマー への飛び移りが起りやすくなることを反映して、分散の幅が広がって行く様子が分 かる。またこの第一励起状態は合成スピンS=1を持つため三重に縮退している。最 もエネルギーの低い励起状態は、波数k=0に位置しそのエネルギーは



 $E_{k=0,\sigma} = J - \frac{4}{3}\alpha J$  (4-1-12)

である。この結果からは、 $\alpha$ =0.75でエネルギーギャップが消失することになる。この値は数値対角化などから見積もられた $\alpha_c$ ~0.6からずれているが、このずれは $\alpha$ が大きい領域では一次摂動が有効でないことからきている。S=1反強磁性ボンド交替鎖の励起スペクトルは、Yamamotoによるモンテカルロシュミレーションによっても求められている[96]。彼によって32個のスピン系について求められた $\delta$ =(1- $\alpha$ )/(1+ $\alpha$ )を変化させたときの励起スペクトルを図4-1-19に示す。(Yamamotoは最近接スピン間距離を単位長さとして定義しているため、彼によって求められた分散関係の波数は我々の場合と1/2倍だけ異なっている。また、彼はハミルトニアン(1-6-2)を用いて計算を行った。) $\delta$ =1がスピンダイマー、 $\delta$ =0がuniform チェーンに対応するが、波数k=0でのエネルギーギャップはスピンダイマーに近い $\delta$ =0.8から $\delta$ が減少するとともに減少しギャップレス点 $\alpha_c$ =0.6に対応する $\delta$ =0.25で極小を示す。さらに $\delta$ =0.25から $\delta$ が減少するとエネルギーギャップは再び増加する。また分散の幅は $\delta$ の減少とともに単調に増加する。更に彼はこの結果を無限系に外挿することで $\delta$ =0.25( $\alpha_c$ =0.6)でエネルギーギャップが消失することを示している。ダイマー性が強い領域で、我々の一次摂動の結果(4-1-11)式とYamamotoによるモンテカルロシュミレーションの結果を



図4-1-19 モンテカルロシュミレーションから得られ たS=1反強磁性ボンド交替系の励起スペクトル



図4-1-20 モンテカルロシュミレーションと一次摂動から得られ た結果との比較



図4-1-21 Totsukaらによる計算結果

比較したものを図4-1-20に示す。この結果から、Ni<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)のもつボ ンド交替比α~0.1付近で、両者が非常によく一致していることが分かる。また Totsukaらよる我々と同様の一次摂動に基づく計算からも(4-1-11)式と同じ結果が得ら れているが、彼らは、16個のスピンの系に関するハミルトニアン(4-1-4)の数値対角 化から得られた励起スペクトルと(4-1-11)式とを比較した[5]。α=0.2とα=0.4に関する 結果を図4-1-21(a), (b)に示す。図中の+、×はそれぞれ数値対角化から得られた磁気量 子数S<sub>tot</sub><sup>z</sup>=0,1を持つ励起状態を示す。またsingle-particle exitation及びmulti-particle exitationとあるのは、それぞれ1つ及び複数のダイマーがトリプレット状態に励起さ れた状態からなる励起状態を示す。α=0.2の場合では、点線で示した(4-2-11)式から 得られた理論曲線によって、single-particle excitation状態が非常によく再現されてい る。single-particle excitationはS=1のスピントリプレット状態であることを反映して、 +、×印で示したS<sub>tot</sub><sup>2</sup>=0とS<sub>tot</sub><sup>2</sup>=1の状態が縮退した状態となっている。また、multiparticle excitationは複数のダイマーが励起された状態であることを反映して連続スペ クトルとなっている。αが小さい領域では、single-particle excitationとmulti-particle excitationの間にはエネルギーギャップが存在する。α<<1の場合のS=1反強磁性ボン ド交替鎖の励起スペクトルは、直観的には図4-1-22に示した模式図のようになると 考えられる。第一励起状態はS<sub>tot</sub>=1のsingle-particle excitation、第二励起状態は2つの ダイマーがトリプレット状態に励起された2-particle excitationの連続スペクトル、第 三励起状態は、一つのダイマーがS<sub>ta</sub>=2のスピン五重項状態に励起されたS<sub>ta</sub>=2-singleparticle excitationと、3つのダイマーがトリプレット状態に励起された3-particle excitation及び、両者が混合した状態からなっていると考えられる。

以上のようにダイマー性の強い領域での等方的なS=1反強磁性ボンド交替鎖の第 一励起状態については、一次摂動の結果が数値計算と良く一致することが示された。 このことからNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)に関して、そのダイマー間相互作用を一次 摂動で取り扱うことが妥当であることが期待される。一次摂動から得られた第一励 起状態 $\Phi(\mathbf{k}, \sigma)$ は、一つのダイマーに励起されたスピントリプレットが、波数kで交替 鎖内を飛び移って行く状態である。この状態 $\Phi(\mathbf{k}, \sigma)$ を1-magnon状態と呼ぶことにす る。1-magnon状態 $\Phi(\mathbf{k}, \sigma)$ のエネルギーE<sub>k,o</sub>は、(4-1-11)式で与えられ、基底状態との エネルギーギャップE<sub>g</sub>は波数k=0でのエネルギー(4-1-12)式で与えられる。(4-1-12)式 にKikuchiらによる帯磁率測定から得られたNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)の交換相互作 用J=33K,  $\alpha$ J=3.3Kを代入して、この物質のエネルギーギャップE<sub>g</sub>を評価するとE<sub>g</sub>= 28.6Kとなる。この値は、前節の吸収強度の温度依存性から見積もられた遷移Iのエ ネルギーギャップ $\Delta$ ~30Kとほぼ等しい。したがって遷移Iは1-magnon状態間の遷移 であることが期待される。次にシングルイオン型異方性D項の1-magnon状態と基底 状態に対する影響を調べる。まず最初に以下の様な各Niサイトに共通のシングルイ オン型異方性を仮定する。

$$H_D = D \sum_{i=1}^{2N} \left( S_i^z \right)^2 \tag{4-1-13}$$

基底状態Φ<sub>0</sub>のH<sub>0</sub>に関する期待値は以下のようになる。

$$\left\langle \Phi_{0} \left| H_{D} \right| \Phi_{0} \right\rangle = \frac{3}{4} ND \tag{4-1-14}$$

次に1-magnon状態 $\Phi(k, \sigma)$ の $H_{D}$ に関する行列要素を求めると、 $\Phi(k, \sigma)$ は $H_{D}$ について対角要素しか持たない。その対角要素は波数kによらず次の様になる。

$$\langle \Phi(k,\pm 1) | H_D | \Phi(k',\pm 1) \rangle - \frac{3}{4} ND = -\frac{1}{3} D \cdot \delta_{k,k'}$$
  
 
$$\langle \Phi(k,0) | H_D | \Phi(k',0) \rangle - \frac{3}{4} ND = +\frac{2}{3} D \cdot \delta_{k,k'}$$
 (4-1-15)

ここで(4-1-15)式では、基底状態のエネルギーを0とするために、各対角項から $H_{\rm D}$ に関する基底状態のエネルギー  $\langle \Phi_0 | H_D | \Phi_0 \rangle = \frac{3}{4} ND$ を差し引いている。(4-1-15)式から得られた励起スペクトルを図4-1-23に示す。 $H_{\rm D}$ によって1-magnon状態は、S<sup>2</sup>=±1の二



図4-1-22 α<<1の場合のS=1反強磁性ボンド交替鎖の 励起スペクトル



図4-1-23 D項がある場合の1magnon状態

重項とS<sup>2</sup>=0の一重項に分裂し、その分裂の大きさDは波数によらない。次にゼーマンエネルギーの1-magnon状態に関する効果を調べると、1-magnon状態はゼーマンエネルギー $H_i$ に対してS=1スピンと同様に振る舞う。ある波数kの1-magnon状態に関する $H_{\rm D}$ と $H_i$ の行列要素を以下に示す。

$$\begin{aligned} & |\Phi(k,1)\rangle & |\Phi(k,0)\rangle & |\Phi(k,-1)\rangle \\ & \langle \Phi(k,1)| & -(1/3)D + h_z & (h_x - ih_y)/\sqrt{2} \\ & \langle \Phi(k,0)| & (h_x - ih_y)/\sqrt{2} & -(2/3)D & (h_x - ih_y)/\sqrt{2} \\ & \langle \Phi(k,-1)| & (h_x - ih_y)/\sqrt{2} & -(1/3)D - h_z \end{aligned}$$
(4-1-16)

ここで、 $h_i$ はゼーマンエネルギー $h_i=g_i\mu_BH_i$ を示す。 $H_D$ と $H_z$ は異なる波数を持つ1magnon状態間のミキシングを起さない。(4-1-16)の行列要素は、Table 4.1に示した S=1スピンダイマーモデルのトリプレット状態に関する $H_D$ と $H_z$ の行列要素と一致し ている。従って、この場合1-magnon状態は $H_D$ と $H_z$ にたいしてS=1スピンダイマーの トリプレット状態と同様に振る舞う。このことから、ダイマー間相互作用を取り入 れても、各サイトに共通のシングルイオン型異方性を仮定したのでは、孤立ダイマー の結果と同じ結果になってしまう。

そこで我々は $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(dpt)_2(PF_6)$ のボンド交替鎖の特殊な構造に注目して、 以下の様なモデルを用いた解析を行った。この物質では、図4-1-24(a)で示したよう
ダイマーごとにD項の主軸の向きのことなるボンド交替鎖を仮定



図4-1-24 Ni<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)のボンド交替鎖

に、交互に向きの異なるNi-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiダイマーがN<sub>3</sub>分子によって結合することによっ てボンド交替鎖が形成されている。また交替鎖内で隣り合うNi-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Niダイマーの 間には鏡映面が通っている。したがってこの構造から、Niイオンのシングルイオン 型異方性D項の主軸の方向がダイマーごとに交互に異なっていることが期待される。 そこで我々は、D項の主軸の方向がチェーン方向であるz方向に対し角度± $\theta$ だけダイ マーごとに交互に傾いたボンド交替鎖(図4-1-24(b))のモデルを仮定し、その励起状態 を求めた。主軸の方向がy軸周りに角度 $\theta$ だけz方向から回転した場合のシングルイオ ン型異方性D項のハミルトニアン $H_{D}(\theta)$ は以下のようになる。

 $H_{\rm D}(\theta) = S\tilde{R}(\theta)^{-1}\tilde{D}\tilde{R}(\theta)S \tag{4-1-17}$ 

ここで **R**(θ)と **D**はそれぞれ、y軸周りの回転操作のための変換行列とシングルイオン 型異方性D項を示すテンソルである。それらは次の様に記述される。

$$\tilde{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix}, \quad \tilde{D} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix}$$
(4-1-18)

(4-1-18)を用いて、 $H_{p}(\theta)$ を書き下すと以下のようになる。

$$H_{\rm D}(\theta) = D\left\{ \left(S^{\rm x}\right)^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \left(S^{\rm x}S^{\rm z} + S^{\rm z}S^{\rm x}\right) \sin 2\theta + \left(S^{\rm z}\right)^2 \cos^2 \theta \right\}$$
(4-1-19)

同様に、H<sub>p</sub>(-θ)は以下のようになる。

$$H_{\rm D}(-\theta) = D\left\{ \left(S^{\rm x}\right)^2 \sin^2 \theta - \frac{1}{2} \left(S^{\rm x}S^{\rm z} + S^{\rm z}S^{\rm x}\right) \sin 2\theta + \left(S^{\rm z}\right)^2 \cos^2 \theta \right\} \quad (4-1-20)$$

従ってθがダイマーごとにその符号を変えると仮定すると、ボンド交替鎖全体のハミ ルトニアンは以下のようになる。



図4-1-25 H<sub>u</sub>による1-magnon状態の分裂

$$H = J \sum_{i=1}^{N} (S_{2i-1}S_{2i} + \alpha S_{2i}S_{2i+1}) + H_{u}(D) + H_{st}(D)$$

$$H_{u}(D) = D\sum_{i=1}^{N} \left\{ \left( \left( S_{2i-1}^{x} \right)^{2} + \left( S_{2i}^{x} \right)^{2} \right) \sin^{2} \theta + \left( \left( S_{2i-1}^{z} \right)^{2} + \left( S_{2i}^{z} \right)^{2} \right) \cos^{2} \theta \right\}$$
$$H_{st}(D) = \frac{D}{2} \sum_{i=1}^{N} (-1)^{i} \left( S_{2i-1}^{x} S_{2i-1}^{z} + S_{2i}^{x} S_{2i}^{z} + S_{2i-1}^{z} S_{2i-1}^{x} + S_{2i}^{z} S_{2i}^{x} \right) \sin 2\theta$$
(4-1-21)

 $H_u(D) > H_{st}(D)$ は、それぞれ異方性エネルギーについて全てのNiサイトでuniformな部 分とダイマーごとに符号を変えるstaggerdな部分を示す。以下では、先ほどの解析と 同様に $\alpha <<1$ として、一次摂動から得られた基底状態 $\Phi_0$  > 1-magnon状態のみを考慮し て異方性エネルギー $H_u(D) > H_{st}(D)$ の影響を調べることにする。まず基底状態につい て $H_u(D) + H_{st}(D)$ の期待値を求めると以下のようになる。

$$\langle \Phi_0 | H_{\rm st}(D) + H_{\rm u}(D) | \Phi_0 \rangle = \frac{3}{4} ND \cos^2 \theta$$
 (4-1-22)

また基底状態は、1-magnon状態との間に $H_u(D)+H_{st}(D)$ に関する行列要素を持たないの で $H_u(D)+H_{st}(D)$ によって基底状態と1-magnon状態のミキシングが起ることはない。次

に異方性のuniformな部分 $H_u(D)$ の1-magnon状態に対する影響を調べると、図4-1-25に示した様に $H_u(D)$ によって、1-magnon状態は先ほどの解析の場合と同様に波数によらない一定の大きさで分裂する。ここで、異方性のstaggerdな部分 $H_{st}(D)$ が働くと次の様な興味深い振る舞いが生ずることになる。 $H_{st}(D)$ はダイマーごとにその符号を変えるので、ダイマー間距離を単位長さにとった場合、波数 $k=\pi$ を持った摂動として働く。また $H_u(D)$ の持つスピン演算子  $S^x S^z$ は昇降演算子  $S^+$ ,  $S^-$ を用いて

$$S^{x}S^{z} = \frac{1}{2}(S^{+} + S^{-})S^{z}$$
(4-1-23)

と書き直される。従って S<sup>x</sup>S<sup>z</sup> は磁気量子数が±1だけ異なる状態間に行列要素を持つ。 このことから、 $H_{st}(D)$ によって、磁気量子数が±1だけ異なり、且つ波数がπだけ異なる1-magnon状態の間  $\Phi(k,\sigma) \leftrightarrow \Phi(k+\pi,\sigma\pm1)$  にミキシングが生ずることになる。ボンド交替鎖全体のハミルトニアンHに関する1-magnon状態の行列要素をTable4.2に示す。ここでTable4.2では基底状態のエネルギーを0にとるために、各対角項から基底状態の $H_u(D)$ + $H_{st}(D)$ に関する期待値  $\frac{3}{4}$  ND cos<sup>2</sup>  $\theta$  を差し引いてある。波数kがπだけ異なる状態の間の行列要素Fが、 $H_{st}(D)$ による行列要素である。この行列に以下のようなパラメータを代入して数値的に求められた0磁場中での1-magnon状態の分散関係を図4-1-26に示す。

J=43K, 
$$\alpha$$
J=3.5K, D=5.7K,  $\theta$ =4.5° (4-1-24)

波数kがπだけ異なる状態の間のミキシングが起っていることを反映して、異方性が uniformの場合に2πだった励起スペクトルの周期がその半分のπになり、波数±π/2で 分散関係が折り返された形になる。

エネルギー準位が離散的でなく上の様な波数依存性を持つ場合のESR遷移については、Affleckによって以下のような考察がなされている[38]。一般に、ESR信号の強度を示す複素帯磁率χ"は、エネルギー準位が波数依存性を持つ場合に次の様に書かれる。

$$\chi'' \propto \left(1 - e^{-hv/k_{\rm B}T}\right) \int dk e^{-E_{\rm min}(k,H)/k_{\rm B}T} \left| \langle k, 2|S^{\alpha}|k,1 \rangle \right|^2 \delta \left( \left| E_{\rm I}(k,H) - E_{2}(k,H) \right| - hv \right)$$
(4-1-25)

また

$$E_{\min}(k, H) \equiv \min\{E_1, E_2\}$$
(4-1-26)

Table 4. 2





ここで、 $(1-e^{-h\nu/k_{B}T})e^{-E_{mn}(k,H)/k_{B}T}$  は遷移に寄与する準位間の占有数の差、  $|\langle k,2|S^{\alpha}|k,1\rangle|^{2}$  ( $\alpha$ =x,y,z)は磁気双極子遷移の遷移確率、 $\delta$ 関数は入射した電磁波のエネ ルギーが準位間のエネルギー差に等しいときのみ遷移が起ることを示している。(4-1-25) 式は次の様に書き換えられる。

$$\chi'' \propto \int dk_0 \left( 1 - e^{-h\nu/k_{\rm B}T} \right) e^{-E_{\rm min}(k,H)/k_{\rm B}T} \left| \langle k, 2 | S^{\alpha} | k, 1 \rangle \right|^2 \left| \frac{\partial E_1(k_0,H)}{\partial k} - \frac{\partial E_2(k_0,H)}{\partial k} \right|^{-1}$$
(4-1-27)

ここで、 $k_0 d |E_1(k_0, H) - E_2(k_0, H)| - hv$  を満たす波数である。(4-1-27)の  $|\partial E_1(k_0, H)/\partial k - \partial E_2(k_0, H)/\partial k|^{-1}$ の項に注目すると、微分 $\partial E(k_0, H)/\partial k$ が図4-1-26で求められた全てのエネルギースペクトルの分散関係に関して波数k=0で0になるため、 $\chi''$ は波数k=0で発散することになる。したがって図4-1-26で示される励起スペクトルを持つ系のESR測定では、波数k=0における6つの準位間の遷移が観測されることになる。

図4-1-27に、H//chainの場合の1magnon状態の波数k=0でのエネルギー準位の磁場依存性を パラメータ(4-1-24)と常磁性共鳴から得られた $g_{//}=2.30$ を用いて計算した結果を示す。ここで、パラメータ(4-1-24)のJとDは、磁化測定で観測された転移磁場 $H_{c//}=23.7T$ 及び $H_{c1}=24.9T$ を再現するように決められた。得られた準位間の遷移から求められたESRブランチの理論曲線と実験結果を比較したものを図4-1-28に示す。理論曲線によって、ESRブランチc<sub>//</sub>~ $h_{//}$ が多数に分裂して観測された実験結果が定性的に再現されている。また、この解析から転移磁場は、 $H_{c}(//z)=23.6T$ ,  $H_{c}(//y)=24.7T$ と見積もられ、実験結果とほぼ一致した。更に、我々の解析から見積もられたダイマー間相互作用 $\alpha$ J=3.5Kは、Kikuchiらによる帯磁率測定[77]から見積もられた値 $\alpha$ J=3.3Kとコンシステントである。一方、ダイマー間相互作用J=43Kは、Kikuchiらによる帯磁率測定から見積もられた値J=33Kより多少大きいが、この食い違いは、1)帯磁率曲線の解析にD項が考慮されていない、2)我々は微分磁化dM/dHがピークを示す磁場H<sub>p</sub>を転移磁場としたが、このH<sub>p</sub>が、この物質で実際に有限の磁化が現われ始める磁場H<sub>co</sub>よりも高磁場側で観測されている可能性がある、という2点から来ているのではないかと考えられる。

以上の結果から、この物質の電子状態が、孤立ダイマーモデルによってかなり良 く記述されるということが明らかとなった。また、ダイマー間相互作用を取り入れ た更に詳しい解析からは、この物質のダイマー間相互作用やシングルイオン型異方 性のサイトごとの違いによる効果によって、励起状態間のミキシングが生じている のではないかということが示された。一方、ダイマー間相互作用を取り入れた解析





波数k=0における1-magnon状態の磁場中のエネルギー



図4-1-28 ダイマー間相互作用とD項の主軸の交替を 取り入れた解析結果

でも、ESRブランチa,, b,,は説明がつかないが、このことはダイマーを形成する2つの Ni<sup>2+</sup>イオンの結晶場がそれぞれ非等価であることや、ダイマー間相互作用やシング ルイオン型異方性によるmulti-magnon状態やS<sub>tot</sub>=2の1-magnon状態の第一励起状態へ のミキシングなどのより高次の効果を考慮する必要があることを示しているのでは ないかと考えられる。今後、この様な効果を考慮した解析を行うことが望まれる。

4-2) Ni  $_{2}(\mu$ -C  $_{2}O_{4})(\mu$ -N  $_{3})(Medpt) _{2}(ClO _{4})$ 

これまでの磁化測定[75,78]によってNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)の非磁性相から 磁性相への転移磁場はNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)のそれと同程度であることが明ら かにされているが、このことは両者が同程度のエネルギーギャップをもつことを示 唆している。したがって、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)はNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub> (PF<sub>6</sub>)と同程度のエネルギーギャップをもち、異なるボンド交替比αをもつボンド交 替系物質であるといえる。これまでの測定から見積もられたNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>) (Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)のボンド交替比αはα=0.2~0.3でNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)のα~0.1よ りも多少大きいが[77,80]、ESR測定からはこのαの変化にともなう両者のかなり異なっ た振る舞いが観測された。

#### 4-2-1) 実験結果

a) 常磁性共鳴

この物質の帯磁率曲線がピークを示す温度 $T_{max}$ ~40Kよりも十分高温である111Kで 観測された、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)単結晶試料の常磁性共鳴の吸収波形を 図4-2-1に示す。Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)の場合と同様にブロードな吸収がg~2付 近に観測されている。観測された常磁性共鳴の周波数磁場ダイヤグラムを図4-2-2に 示す。この関係を原点を通過する直線でフィッティングすることにより、H//chainと H⊥chainのg値は、それぞれ $g_{1/2}$ =2.34、 $g_1$ =2.20と見積もられた。 $g_{1/2}$ =2.34はKikuchiらに よる帯磁率測定[75]から見積もられた $g_{1/2}$ =2.17より多少大きいが、Narumiらによるシ ングルイオン型異方性を考慮した帯磁率曲線の解析[80]から見積もられた $g_{1/2}$ =2.29と はcomparableである。





, **;** 

111Kで観測された $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(Medpt)_2(ClO_4)$ の吸収波形



図4-2-2 111Kで観測されたESR信号の周波数磁場ダイヤグラム

b) 温度変化測定

図4-2-3(a), (b)~図4-2-5(a), (b)にそれぞれ周波数300GHz, 150GHz, 80GHzで観測され たNi<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)単結晶試料のH//chainとH⊥chainの吸収波形の温度 変化を示す。300GHzでの測定では、この物質の基底状態がスピンシングレット状態 であることを反映して、どちらの軸方向でも4.2KではESR信号はほとんど観測され ておらず、約10K以上の温度領域でg=2のDPPH付近にブロードな吸収V<sub>11</sub>及びV<sub>11</sub>が現 われてくる。この吸収は、温度の上昇とともに強度が増して行くことから励起状態 間の遷移から来ていると考えられる。多数の鋭い吸収が観測されたNi<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)の場合とは対照的に、この物質では励起状態間の遷移から来ている と考えられる吸収は1本だけ観測された。図4-2-6(a), (b)に、Ni<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>  $(ClO_4)$ と $Ni_2(\mu$ - $C_2O_4)(\mu$ - $N_3)(dpt)_2(PF_6)$ の300GHzでの測定で観測された励起状態間遷移 からの吸収の線幅の温度変化を示す。Ni<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)で観測された 吸収の線幅は温度の上昇ととも増加して15K付近で最大を示した後、それ以上の温 度で減少しており、温度の上昇とともに線幅が単調に増加するNi<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)の振る舞いとは異なる傾向を示す。この振る舞いは、Ni<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)の励起状態間遷移による吸収が、約20K付近から温度の上昇ととも に常磁性共鳴に徐々に移行して行くことを示しているのではないかと思われる。ま たH⊥chainで観測された吸収のピーク磁場は温度の上昇とともにわずかに低磁場側に シフトしているようにみえる。150GHzと80GHzの測定では、4.2Kから不純物による ものと思われる弱い吸収が観測されている。この吸収の強度はあまり顕著な温度変 化を示さない。またH//chainの150GHzでは、10K~20K付近で低磁場領域に矢印で示 した弱い吸収V2/が観測されている。20K、HLchainで観測された吸収波形の周波数 変化を図4-2-7に示す。200GHz以上の周波数領域でブロードな1本の吸収がDPPH付 近に観測されている。Narumiらの帯磁率測定と磁化測定[80]からは、この物質が小 さなシングルイオン型異方性をもつことが示唆されているが、我々のESR測定では 異方性によって複数に分裂した吸収がそれぞれの吸収線幅が広いため重なって一つ の吸収として観測されている可能性がある。20Kで観測された吸収の周波数磁場ダ イヤグラムを図4-2-8に示す。H⊥chainの吸収V」はg」=2.20のEPR line上にほぼ載って いるが、H//chainのg~2付近で観測された吸収V<sub>10</sub>はg<sub>0</sub>=2.34のEPR lineよりも高磁場側 にわずかにずれている。またH//chainの低磁場領域でのESRブランチV<sub>2//</sub>はEPR lineの ほぼ2倍の傾きをもつが、この起源については現在のところ明らかでない。

図4-2-3(a) 300GHz、H//chainで観測された吸収波形の温度変化

151



図4-2-3(b) 300GHz、H⊥chainで観測された吸収波形の温度変化



図4-2-4(a) 150GHz、H//chainで観測された吸収波形の温度変化



図4-2-4(b)

300GHz、H⊥chainで観測された吸収波形の温度変化



図4-2-5(a) 80GHz、H//chainで観測された吸収波形の温度変化



図4-2-5(b)

80GHz、H⊥chainで観測された吸収波形の温度変化



Ni<sub>2</sub>(µ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF)<sub>6</sub> (b)の吸収線幅の温度依存性





H^chain, 20Kで観測された吸収波形の温度変化



図4-2-8 H⊥chain, 20Kで観測されたESR信号の周波数磁場ダイヤグラム

#### 4-2-2) 解析結果

図4-2-9にH⊥chain, 300GHzで観測された吸収V<sub>11</sub>の吸収強度の温度依存性を示す。 吸収V<sub>11</sub>が励起状態間の遷移から来ていることを反映して、その吸収強度は約20K付 近で最大を示しそれ以上の温度で徐々に減少する。吸収V<sub>11</sub>がどのようなエネルギー ギャップを持つ励起状態からの遷移に対応しているかを明らかにするために、先ほ どのNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF)<sub>6</sub>の場合と同様の吸収強度の温度依存性に関する解析 を行った。(4-1-2)式を用いてフィッティングを行った結果を図4-2-9の実線で示す。 このフィッティングからエネルギーギャップΔはΔ=37Kと見積もられた。一方、 Table1.4に示したこれまでの帯磁率測定[77,80]から見積もられたJとαを 前節の一次 摂動による解析から得られた第一励起状態のエネルーギーギャップの理論式(4-1-12) に代入して得られた値は、次の様になる。

Δ=30.2K (Kikuchiらの帯磁率)、Δ=25.7K (Narumiらの帯磁率) (4-2-1)

我々のESRから得られたエネルギーギャップΔ=37Kは、(4-2-1)に示したものより多少 大きいが、これは上で述べたように温度の上昇とともに励起三重項間遷移からEPR へ吸収が移行してゆくことからきているのではないかと考えられる。

以上の解析から、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)についてもNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub> (PF)<sub>6</sub>の場合と同様に第一励起状態間の遷移からの吸収が観測されたことが示された が、両物質が同程度のエネルギーギャップをもつのに対し、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>) (Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)で観測された第一励起状態間の遷移からの吸収の線幅は、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>) (Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)で観測された吸収に比べ非常にブロードであった。この違いは、両物 質の間のボンド交替比αの変化にともなう励起状態における電子状態の変化を反映 していると考えられる。一般にESRの線幅は、緩和時間の逆数1/τを反映する。いま の場合、緩和時間τに対応するのは熱的に励起された素励起の寿命であると考えられ る。我々の測定結果は、αの増加にともなってS=1反強磁性ボンド交替鎖の素励起の 寿命が著しく短くなることを示しているのではないかと考えられる。



図4-2-9 300GHz, H⊥chain, 観測されたESR信号V<sub>11</sub>の 吸収強度の温度依存性

#### 第五章 結論

本研究は、Haldane系のモデル物質としてしられるY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>及び、最近発見された S=1反強磁性交替ボンド系のモデル物質についてサブミリ波ESRと磁化測定を行うこ とにより、その電子状態を明らかにすることを目的として行われた。

Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>単結晶試料のサブミリ波ESRからは、1)有限鎖端におけるスピン自由度 からのESR信号と、2)励起状態間の遷移によるESR信号、の2種類のESR信号が観測 された。1)のESR信号に関する解析からは、この物質の基底状態が、Haldane系の基 底状態を記述するといわれているVBS状態によって説明されることが明らかとなっ た。更にこの結果をKaburagi-Tonegawaの理論を用いて解析することにより、 Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>がシングルイオン型異方性D項の符号がD<0である初めてのHaldane系であ ることが明らかとなった。また、2)のESR信号からは、この物質の励起準位の磁場 依存性がTsvelikによるフェルミオンの理論によって説明されることが示された。以 上の結果より、この物質がHaldane系の良いモデル物質であることが明らかとなった。 また、これまでHaldane系の電子状態を明らかにして行く上で用いられてきたのは NENPを代表とするD>0のモデル物質であったのに対し、本研究でのY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>に関す る測定によって、D<0である場合についてもVBS状態やKaburagi-Tonegawaの理論な どのHaldane系の理論が成り立つことが初めて実験的に検証された。

S=1反強磁性交替ボンド系については、まず、α~0.1の非常に強いダイマー性をも つと考えられているNi<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)単結晶試料の各軸方向に関する強磁 場磁化測定から、この物質の非磁性相から磁性相への転移磁場が軸方向によって異 なることを初めて明らかにし、転移磁場の解析からこの物質のシングルイオン型異 方性D項とエネルギーギャップE<sub>g</sub>を それぞれD~6K、E<sub>g</sub>~38Kと見積もった。この 物質の励起状態を明らかにするために行ったサブミリ波ESRからは、励起状態間の 遷移によるものと考えられる多数の鋭いESR信号が観測された。ESR信号の吸収強 度の温度依存性に関する解析によって、観測されたESR信号は、それぞれ孤立した S=1反強磁性ダイマーモデルから期待される励起三重項と励起五重項に対応する様 なエネルギーギャップをもつ励起状態間の遷移からきていることが示された。更に、 このESR信号の周波数と磁場の関係は、孤立したS=1反強磁性ダイマーモデルによっ てほぼ説明された。このことから、この物質の励起状態が孤立ダイマーのそれに非 常に近いことが明らかとなった。また、このESR測定からは孤立ダイマーのモデル から期待されるよりも多数のESR信号が観測されていたが、それについてダイマー 間相互作用を取り入れたより詳しい解析を行ったところ、この物質の励起状態間

162

はダイマー間相互作用やシングルイオン型異方性によるミキシングが生じているで はないかということが示唆された。この解析により、ダイマー性が強い領域でのS= 1反強磁性交替ボンド系の第一励起状態が、全てのダイマーがシングレットペアーを 組んだ基底状態から一つのダイマーにスピントリプレットが励起され、そのスピン トリプレットが交替鎖内をとび移って行くとするモデルによってかなり良く記述さ れるということが明らかとなった。また、Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)よりダイマー 性がやや弱い $\alpha$ =0.2~0.3 $\sigma$ Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(Medpt)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)についてのサブミリ波ESR からも励起状態間の遷移が観測されたが、そのESR信号の吸収線幅はNi<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)(dpt)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)の場合に比べ非常にブロードであった。このことは、ダイマー間相互 作用の増加にともなって、熱的に励起された素励起の寿命が著しく短くなることを 示しているのではないかと考えられる。このように本研究によって、これまで実験 的な研究がほとんど行われていなかった、S=1反強磁性ボンド交替系の励起状態に 関する数多くの新たな知見が得られた。

以上のように、我々は本研究において、Haldane系Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>及び、ダイマー性が 強い領域に位置するS=1反強磁性ボンド交替系物質に取り組むことにより、S=1一次 元量子スピン系の電子状態に関する数多くの重要な知見を得ることができた。今後 は、本研究で得られた成果を踏まえて、 $\alpha_c \sim 0.6$ 付近のボンド交替比αをもつと考え られているS=1反強磁性ボンド交替系物質trans-Ni(333-tet)(N<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)の電子状態を明 らかにして行くことに興味が持たれる。これまで、Haldane系とS=1反強磁性ボンド 交替系の基底状態がともにスピンシングレット状態であることは知られていた。し かし、本研究から示されたように、前者の基底状態はVBS状態で記述されるのに対 し、ダイマー性が強い領域での後者の基底状態は交替鎖内のS=1スピンが1つおきに シングレットダイマーを組むような状態で記述され、両者は本質的に異なる電子状 態をもつ。これに対し、ギャップレス点 $\alpha_c \sim 0.6$ 付近でのS=1反強磁性交替ボンド系 は、更にこの両者とも全く異なる電子状態をもつことが期待されるため非常に興味 深い。将来、trans-Ni(333-tet)(N<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)のサブミリ波ESRにより、S=1一次元量子スピ ン系の電子状態に関するより深い理解が得られることが期待される。

### 謝辞

本研究は、筆者が神戸大学理学部物理学科、極限物性研究室に在籍した6年間に行われました。研究を進める上で多くの方々のご協力をいただきました。

太田仁助教授には、指導教官として6年間にわたって懇切丁寧な指導をしていただ き、本研究をまとめるにあたって多大なる労を執っていただきました。ここに厚く 感謝いたします。

本研究の主査を快く引き受けていただき、有意義な御助言ならびに御討論をしていただきました難波孝夫教授に心から感謝いたします。

鏑木誠教授、和田信二教授には論文審査をしていただき、有意義な議論をしてい ただきました。深く感謝いたします。

東北大学金属材料研究所の本河光博教授には、筆者が修士1年のときまで神戸大 において直接指導していただき、御転任された後も様々なご指導をしていただきま した。誠に感謝いたします。

 $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>単結晶試料を提供していただき、議論していただいた青山学院大学の横 尾哲也氏に感謝いたします。

S=1反強磁性ボンド交替系物質の単結晶試料を提供していただき、議論していただいた気波大学の菊地彦光博士に感謝いたします。

 $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>単結晶試料のSQUIDによる磁化測定をともに行っていただいた東北大学 金属材料研究所の高橋弘紀氏に感謝いたします。

S=1反強磁性ボンド交替系物質の強磁場磁化測定を行っていただいた東北大学金属材料研究所の野尻浩之助教授に感謝いたします。

共に実験をしていただき、たいへん有意義な御助言をしていただきました大久保 晋博士に心から感謝いたします。

共に実験を行い、S=1反強磁性ボンド交替系に関して議論していただいた修士2年 の林繁利氏に感謝いたします。本研究のS=1反強磁性ボンド交替系に関するデータ 整理及び、ダイマーモデルを用いた解析のほとんどは林繁利氏によるものです。修 士2年の秋岡幸司氏、有岡俊彦氏、池内洋仁氏、林繁利氏、洗暢俊氏をはじめとした 神戸大学極限物性研究室の大学院生並びに学部4年生の皆様には、本研究をまとめる にあたり様々な手助けをしていただき、たいへんありがとうございました。6年間に わたってはげましあいながらともに研究生活を送りました藤田全基氏に心から感謝 いたします。

最後に、長年にわたる本研究を行うにあたりこれまで支えてくれた両親に感謝い たします。

## 参考文献

- [1] F. D. M. Haldane: Phys Rev. Lett. 50 (1983) 1153.
- [2] I. Affleck: Nucl. Phys. B 257 (1985) 397.
- [3] R. R. P. Singh and M. P. Gelfand: Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2133.
- [4] Y. Kato and A. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1277.
- [5] K. Totsuka, Y. Nishiyama, N. Hatano and M. Suzuki: J. Phys. Condens. Matter 7 (1995) 4895.
- [6] T. Tonegawa, T. Nakao, M. Kaburagi: J. Phys. Soc. Jpn 65 (1996) 3317.
- [7] H. Bethe: Z. Phys. 71 (1931) 205.
- [8] L. Hulthén: Ark. Met. Astron. Fysik 26A (1938) Na. 11.
- [9] J. Des Cloizeaux and J. J. Pearson: Phys. Rev. 128 (1962) 2131.
- [10] Y. Yamada: Prog. Theor. Phys.: 41 (1969) 880.
- [11] J. C. Bonner, B. Sutherland and P. Recherds: AIP Conf. Proc. 24 (1975) 335.
- [12] R. Orbach: Phys. Rev. 112 (1958) 309.L. R. Walker: Phys. Rev. 116 (1959) 1289.
- [13] P. W. Anderson: : Phys. Rev. 86 (1952) 694.
- [14] M. P. Nightingale and H. W. Blöde: Phys. Rev. B 33 (1986) 659.
- [15] T. Sakai and M. Takahashi: Rev. B 42 (1990)1090.
- [16] K. Nomura: Phys. Rev. B 40 (1989) 2421.
- [17] R. Botet, R. Jullien and M. Kolb: Rev. B 28 (1983) 3914.
- [18] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb and H. Tasaki: Phys Rev. Lett. 59 (1987) 799.
- [19] M. den Nijs and K. Rommelse: Phys. Rev. B 40 (1989) 4709.
- [20] H. Tasaki: Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 798.
- [21] T. Kennedy: J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 5737.
- [22] S. Yamamoto and S. Miyashita: Phys. Rev. B 50 (1994) 6277.
- [23] S. Miyashita and S. Yamamoto: Phys. Rev. B 48 (1993) 913.
- [24] J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod and W. G. Stirling and: Europhys. Lett. 3 (1987) 945.
  - J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod,
  - J. Ribas, W. G. Stirling and C. Vettier: J. Appl. Phys. 63 (1988) 3538.
- [25] V. Gadet, M. Verdaguer, V. Briois, A. Gleizes, J. P. Renard, P. Beauvillain,C. Chappert, T. Goto, K. Le Dang and P. Veillet: Rev. B 44 (1991) 705.

[26] H. Mutka, C. Payen, P. Molinie, J. L.Soubeyroux, P. Colombet and A. D. Taylor: Phys. Rev. Lett. 64 (1991) 497.

T. Asano, Y. Ajiro, M. Mekata, H. Yamazaki, H. Hosoito, T. Shinjo and H. Kikuchi: Solid State Commun. 90 (1994) 125.

[27] H. Kikuchi, Y. Ajiro, N. Mori, T. Goto and H. Aruga Katori: Solid State Commun. 76 (1990) 999.

H. Kikuchi, Y. Ajiro, N. Mori, H. Aruga Katori, T. Goto and H. Nagasawa: Physica B 201 (1994) 186.

H. Kikuchi, H. Nagasawa, K. Mibu, T. Ono, N. Hosoito and T. Shinjyo: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3429.

- [28] T. Delika, K. Kopinga, H. Leschike and K. K. Mon: Europhys. Lett. 15 (1991) 55.
- [29] M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck, B. I. Halperin and J. P. Renard: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3181-3184.

K. Katsumata: J. Magn. Magn. Mater 140-144 (1995) 1595.

- [30] M. Hagiwara, K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, M. Date, A. Yamagishi, J. P. Renard and I. Affleck: Physica B 177 (1992) 386.
- [31] M. Kaburagi and T. Tonegawa: J. Phys. Soc. Jpn 63 (1994) 420.M. Kaburagi and T. Tonegawa: Phyica B 221 (1995) 193.
- [32] M. Takahashi: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2313.
- [33] K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, M. Date, A. Yamagishi and J. P. Renard: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 86.
- [34] T. Takeuchi, M. Ono, H. Hori, T. Yoshida, Y. Yamagishi and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 3255.
- [35] O. Golinelli, Th. Jolioeur and R. Lacaze: Phys. Rev. B 4 5 (1992) 9798.
- [36] O. Golinelli, Th. Jolioeur and R. Lacaze: J. Phys. Condens. Matter 5 (1993) 7847.
- [37] A. M. Tsvelik: Phys. Rev. B 42 (1990) 10499.
- [38] I. Affleck: Phys. Rev. B 46 (1992) 9002.
- [39] L. P. Regnault, I. Zaliznyak, J. P. Renard and C. Vettier: Phys. Rev. B 50 (1994) 9174.
- [40] N. Fujiwara, T. Goto, G. Maegawa and t. Kohmoto: Phys. Rev. B 47 (1993) 11860.
- [41] M. Date and K. Kindo: Phys. Lev. Rett. 65 (1990) 1659.
- [42] L. C. Brunel, T. M. Brill, I. Zaliznyak, J. P. Boucher and J. P. Renard: Phys. Rev. Lett.69 (1992) 1699.
- [43] T. M. Brill, J. P. Boucher, L. C. Brunel, J. P. Renard and M. Verdaguer: Physica B 204 (1995) 303.

- [44] W. Palme, H. Kriegelstein, B. Lüthi, T. M. Brill, T. Yoshida and M. Date: Int. J. Mod. Phys. B7 (1992) 1016.
- [45] M. Sieling, W. Palme and B. Lüthi: Z. Phys. B 96 (1995) 297.
- [46] W. Lu, J. Tuchendler, M. von Ortenberg and J. P. Renard: Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3716.
- [47] S. Luther, M. von Ortenberg, J. Tuchendler and J. P. Renard: Physica B 211 (1995) 213.
- [48] M. Hagiwara and K. Katsumata: Phys. Rev. B 53 (1996) 14319.
- [49] N. Koido, T. Kambe, S. Teraoka, S. Hirai, T. Goto, L.-K. Chou, D. R. Talham, M. W. Meisel and K. Nagata: J. Magn. Magn. Mater 140-144 (1995) 1639.
- [50] T. Sakai and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 867.
  H. Shiba, T. Sakai, B. Lüthi, W. Palme and M. Sieling: J. Magn. Magn. Mater 140-144 (1995) 1590.
- [51] M. Chiba, Y. Ajiro, K. Kikuchi, T. Kubo and T. Morimoto: Phys. Rev. B 44 (1991) 2838.
- [52] S. H. Glarum, S. Geschwind, K. M. Lee, M. L. Kaplan and J. Michel: Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1614.
- [53] Y. Ajiro, T. Uchikawa, T. Asano, M. Mekata and N. Mori: J. Phys. Soc. Jpn 66 (1997) 971.
- [54] M. Hagiwara and K. Katsumata: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 1481.
- [55] D. J. Buttrey, J. D. Sullivan and A. L. Rheingold: J. Solid State Chem. 88 (1990) 291.
- [56] J. Darriet and L. P. Regnault: Solid State Commun. 86 (1993) 409.
- [57] M. Troyer, H. Tsunetsugu and D. Wurtz: Phys. Rev. B 50 (1994) 13515.
- [58] T. Yokoo, T. Sakaguchi, K. Kakurai and J. Akimitsu: J. Phys Soc. Jpn. 64 (1995) 3651.
- [59] A. P. Ramirez, S-W. Cheong and M. L. Kaplan: Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3108.
- [60] T. Shimizu, D. E. MacLaughlin, P. C. Hammel, J. D. Thompson and S.-W. Cheong: Phys. Rev. B 52 (1995) R9835.
- [61] Y. Itoh and H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 334.
- [62] K. Kojima, A. Keren, L. P. Le, G. M. Luke, B. Nachumi, W. D. Wu, Y. J. Uemura, K. Kiyono, S. Miyasaka, H. Takagi and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3471.
- [63] T. Sakaguchi, K, Kakurai, T. Yokoo and J. Akimitsu: J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 3025.
- [64] Guangyong Xu, J. F. DiTusa, T. Ito, K. Oka, H. Takagi, C. Broholm and G. Aeppli: Phys. Rev. B 54 (1996) R6827.

- [65] Y. Imanaka, N. Miura, H. Nojiri, S. Luther, M. Von Ortenberg, T. Yokoo and J. Akimitsu: To appear in Phyica B.
- [66] S. Okubo, M. Hayashi, H. Ohta, M. Motokawa, H. Kikuchi, H. Nagasawa and N. Kitamura: To appear in J. Magn. Magn. Mater. (1998).
- [67] T. Yokoo, A. Zheludev, M. Nakamura and J. Akimutsu: Phys. Rev. B 55 (1997) 11516.
- [68] J. F. DiTusa, S-W. Cheong, J.-H. Park, G. Aeppli, C. Broholm and C. T. Chen: Phys Rev. Lett. 7 3 (1994) 1857.
- [69] V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada and G. Shirane: Phys. Rev. B 48 (1994) 9658.
- [70] E. Galcia-Matres, J. Rodrfguez-Carvajal and J. L. Martinez: Solid State Commun. 85 (1993) 553.
- [71] T. Yokoo, S. Raymond, A. Zheludev, S. Maslov, I. Zaliznyak J. Akimutsu and R. Erwin: To appear in Phys. Rev. B.
- [72] M. C. Cross and D. S. Fisher: Phys. Rev. B 19 (1979) 402.
- [73] T. Sakai and M. Takahashi: Phys. Rev. B 4 3 (1992) 13383.
- [74] A. Escuer, R. Vicente, X. Solans and M. Font-Bardia: Inog. Chem. 33 (1994) 6007.
- [75] M. Hagiwara, K. Kobayashi and T. Chihara: J. Phys. Soc. Jpn 66 (1997) 1702.
- [76] A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. E. Fallah, X. Solans and M. Font-Bardia: Inog. Chem. 33 (1994) 1842.
- [77] H. Kikuchi: Private communication.
- [78] J. J. Borras-Almenar, E. Coronado, J. Curely and R. Georgrs: Inog. Chem. 34 (1994) 2699.
- [79] A. Escuer, R. Vicenteand J. Ribas: Inog. Chim. Acta.216 (1994) 139.
- [80] Y. Narumi, M. Hagiwara, R. Sato, K. Kindo, H. Nakano and M. Takahashi: To appear in Physica B.
- [81] 菊地彦光、長沢博、網代芳民、浅野貴行、後藤恒昭: 日本物理学会1996年秋の分 科会 第3分冊 p67 2a-YF-16.
- [82] M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, M. Kohno, H. Nakano, R. Sato and M. Takahashi: Submitted to Phys. Rev. Lett.
- [83]S. Eggert, L. Affleck and M. Takahashi: Phys. Rev. Lett. 7 3 (1994) 332.
- [84] 鳴海康夫、金道浩一、萩原政幸: 日本物理学会1995年春の年会 第3分冊 p221 3a-YE-10.
- [85] A. Meyer, A. Gleizes, J.-J. Girerd, M. Verdaguer and O. Kahn: Inorganic Chem. 21 (1982) 1729.

- [86] M. Motokawa, H. Ohta and N. Makita: Int. J. Infrared MMW 12 (1991) 149.
  S. Kimura, H. Ohta, M. Motokawa, S. Mistudo, W.-J. Jang, M. Hasegawa and H. Takei: Int. J. Infrared MMW 17 (1996) 833.
- [87] M. Motokawa, H. Nojiri and Y. Tokunaga: Physica B 155 (1989) 96.
- [88] C. Dupas and J. P. Renard: Phys. Rev. B 18 (1978) 401.
- [89] J. Kanamori: J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 87.
  - J. B. Goodenough: Phys. Rev. 100 (1955) 564.
- [90] J. C. Slater: Phys. Rev. 36 (1930) 57.
- [91] 安達健吾: 化合物磁性 局在電子系(物性科学選書 裳菓房)
- [92] P. W. Anderson: Phys. Rev. 79 (1950) 350.
- [93] 望月和子: 固体物理 9 (1974) 433.
- [94] L.-P. Regnault, I. A. Zaliznyak and S. V. Meshkov: J. Phys. Condens. Matter 5 (1993) L667.
- [95] Y. Ajiro, H. Kikuchi, T. Inami, T. Sakakibara and T. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 1021.
- [96] S. Yamamoto: Phys. Rev. B 51 (1995) 16128.

### Appendix 1 シングルイオン型異方性 [A1]

シングルイオン型異方性とは、物質中で磁性イオンのスピンが結晶場の影響をス ピン軌道相互作用を介して受けることによって生じる異方性で、スピン量子数が1よ り大きい場合に一般に現われる。シングルイオン型異方性のハミルトニアンは一般 に次の様に記述される。

 $H_{D,E} = D(S^{z})^{2} + E\left\{ (S^{x})^{2} - (S^{y})^{2} \right\}$ (A-1-1)

この異方性は、磁気双極子相互作用や異方的交換相互作用による異方性とことなり、 スピン1個のみでも現われるので、シングルイオン型異方性という名称がつけられた。 シングルイオン型異方性のハミルトニアンH<sub>DE</sub>は、Pryceによるスピンハミルトニア ン近似によって導出される。スピンハミルトニアン近似は、遷移金属イオンの場合 に一般に用いられる、中間の強さの結晶場の近似と呼ばれる立場に基づいている。 これは電子に働く相互作用の大小関係を

原子内のクーロンカ>>結晶場>>スピン軌道相互作用+Zeemanエネルギー と仮定する見方である。ここで、スピン軌道相互作用とZeemanエネルギーのハミル トニアンは以下のように記述される。

$$H = \lambda L \cdot S + (L + 2S)\mu_B H \tag{A-1-2}$$

この立場に基づくと、まずHund則にしたがって、電子が磁性イオンにつまって行き、 合成軌道角運動量L、合成スピン角運動量Sの状態をとる。次いで結晶場によって 2L+1重に縮退した軌道状態が分裂する。この分裂の際、基底状態が軌道一重項状態 となる場合にスピンハミルトニアン近似は有効である。この場合、基底状態に関す る軌道角運動量の期待値 $\langle \varphi_0 | L | \varphi_0 \rangle$ は必ず $\langle \varphi_0 | L | \varphi_0 \rangle = 0$ となることが示される。この 軌道角運動量の消失が生じるため、基底状態が軌道一重項状態の場合、軌道角運動 量はその磁性イオンの磁性にあらわには影響を与えなくなる。しかし、スピン軌道 相互作用とZeemanエネルギーのハミルトニアンH(A-1-2)に含まれる軌道角運動量演 算子によって、結晶場分裂した軌道状態の間にミキシングが生じるため、軌道角運 動量が多少の影響を磁性イオンに及ぼすことになる。スピンハミルトニアン近似に 従うとこの影響によって、1)シングルイオン型異方性、2)g値が異方的になる、 3)Van-Vleck常磁性帯磁率、の主に3つの効果が現われる。 スピンハミルトニアン近似では、ハミルトニアンH(A-1-2)を結晶場エネルギーに 対する二次摂動で取り扱う。ここで結晶場分裂した軌道状態のエネルギー固有値を エネルギーの低い順から $E_0, E_1, E_2....$ とし、波動関数を $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2....$ とおく。このとき 基底状態に関する一次摂動のエネルギーE'(1)は、 $\langle \varphi_0 | L | \varphi_0 \rangle = 0$ より

$$\vec{E}(1) = 2\mu_B S H \tag{A-1-3}$$

となる。次に二次摂動のエネルギーE'(2)は、

$$E'(2) = -\sum_{n \neq 0} \frac{1}{E_n - E_0} \left| \sum_{\mu} \lambda \langle n | L_{\mu} | 0 \rangle S_{\mu} + \mu_B \langle n | L_{\mu} | 0 \rangle H_{\mu} \right|^2$$
(A-1-4)

と求められる。ここで次の様なテンソル $\Lambda_{\mu\nu}$ を定義すると

$$\Lambda_{\mu\nu} = \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|L_{\mu}|n\rangle\langle n|L_{\nu}|0\rangle}{E_n - E_0} \qquad (\mu, \nu = x, y, z) \qquad (A-1-5)$$

上の摂動エネルギーは次の様に記述される。

$$\tilde{H} \equiv E'(1) + E'(2) = 2\mu_B S(1 - \lambda \tilde{\Lambda})H - \lambda^2 S \tilde{\Lambda} S - \mu_B^2 H \tilde{\Lambda} H$$
(A-1-6)

このスピン関数のみの自由度をもつハミルトニアン $\tilde{H}$ が、Pryceによるスピンハミル トニアンである。第一項目はZeemanエネルギーを示すが、 $\lambda \tilde{\Lambda}$ 項によって有効g値は  $\tilde{g} = 2(1 - \lambda \tilde{\Lambda})$ と異方的になる。また第二項目がシングルイオン型異方性、第三項目が Van-Vleck常磁性帯磁率を与える。x, y, zを結晶場の主軸に選ぶと $\Lambda_{\mu\nu}$ は対角テンソル となり、 $\tilde{H}$ の第二項目は次の様に書くことができる。

$$H_{D,E} = -\lambda^2 S \tilde{\Lambda} S = D\left\{ \left( S^z \right)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E\left\{ \left( S^x \right)^2 - \left( S^y \right)^2 \right\}$$
(A-1-7)

ここで、

$$D = -\lambda^2 \left\{ \Lambda_z - \frac{1}{2} \left( \Lambda_x + \Lambda_y \right) \right\}, \quad E = -\frac{\lambda^2}{2} \left( \Lambda_x - \Lambda_y \right)$$
(A-1-8)

これが、シングルイオン型異方性D,E項である。スピン量子数SがS=1/2の場合は、 その磁気量子数S<sup>2</sup>が+1/2であっても-1/2であっても、H<sub>DE</sub>のエネルギーに違いが現わ れないため、S=1/2の場合はシングルイオン型異方性をもたず、S=1以上のときのみ シングルイオン型異方性は現われる。一般に結晶場が正方対称な場合にD項が現われ、それに斜方対称なひずみが加わった場合にE項が現われる。D>0の場合が容易面型、D<0の場合が容易軸型の異方性に対応する。

.

# Appendix 2 VBS状態に基づく現象論的 ハミルトニアン

 $Y_2$ BaNiO<sub>5</sub>で観測された不純物スピンからのESR信号に関する解析に用いた、現象 論的なハミルトニアンは以下のように記述される。

$$H = -2\{J_{x}(S_{1}^{x} + S_{2}^{x})S^{x} + J_{y}(S_{1}^{y} + S_{2}^{y})S^{y} + J_{z}(S_{1}^{z} + S_{2}^{z})S^{z}\}$$
  
+  $\mu_{B}H\tilde{G}(S_{1} + S_{2}) + \mu_{B}H\tilde{g}S$   
 $\tilde{G} = \begin{pmatrix} G_{x} & & \\ & G_{y} & \\ & & G_{z} \end{pmatrix}, \quad \tilde{g} = \begin{pmatrix} g_{x} & & \\ & g_{y} & \\ & & g_{z} \end{pmatrix}$  (A-2-1)

ここで

$$A = -J_{z} + G\mu_{B}H + \frac{1}{2}g\mu_{B}H, A' = -J_{z} - G\mu_{B}H - \frac{1}{2}g\mu_{B}H$$

$$B = J_{z} + G\mu_{B}H - \frac{1}{2}g\mu_{B}H, B' = -J_{z} - G\mu_{B}H + \frac{1}{2}g\mu_{B}H$$

$$C = \frac{1}{2}g\mu_{B}H, P = \frac{1}{2}(J_{y} - J_{x}), Q = \frac{1}{2}(J_{x} + J_{y})$$
(A-2-3)
$$\sharp \uparrow_{z}$$

$$|a\rangle = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, |b\rangle = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, |c\rangle = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, |d\rangle = \left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$$
$$|e\rangle = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, |f\rangle = \left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, |g\rangle = \left|-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, |h\rangle = \left|-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$$
$$(A-2-4)$$

行列(A-2-2)は、以下のような基底変換を行うことによって、2つの3 ×3行列と1つの2 ×2行列に分けることができる。

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|e\rangle + |f\rangle), \ |l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|e\rangle - |f\rangle)$$
$$|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|c\rangle + |d\rangle), \ |q\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|c\rangle - |d\rangle)$$
(A-2-5)

この基底変換によって得られる行列は次の様になる。

行列	$M  a\rangle  g\rangle  q\rangle \\ \langle a  A 0 -P \\ \langle g  0 B -Q \\ \langle q  -2D -2Q -C \end{cases}$	(A-2-6)
行列	N $ b\rangle$ $ h\rangle$ $ k\rangle$ $\langle b $ $B$ $0$ $-Q$ $\langle h $ $0$ $A'$ $-P$ $\langle k $ $-2Q$ $-2P$ $C$	(A-2-7)
行列	$ \begin{array}{c c} L \\  l\rangle &  p\rangle \\ \langle l  & C & 0 \\ \langle p  & 0 & -C \end{array} $	(A-2-8)

これらの行列を解くことによって、系のエネルギーが求められる。他の軸方向に磁場を加えたについては、 $J_i(i=x,y,z)$ ,  $G_i(i=x,y,z)$ ,  $g_i(i=x,y,z)$ のcircular permutationを行えばよい。H//xの場合に、以下のパラメータを用いて数値的にそれぞれの行列を解くことによって求められたエネルギーの磁場依存性を図A-2-1に示す。

$$J_x = -392GHz, J_y = -408GHz, J_z = -524GHz, G_x = 2.2, g_x = 2.1$$
 (A-2-9)

行列M,N,Lから、それぞれ求められるエネルギー準位は以下のようである。

行列  $M \Rightarrow エネルギー準位 M_1, M_2, M_3$ 行列  $N \Rightarrow エネルギー準位 N_1, N_2, N_3$ 行列  $L \Rightarrow エネルギー準位 L_1, L_3$ 

次に各準位間の磁気双極子遷移の遷移確率を求める。状態|u>から|v>への、磁気双 極子遷移の遷移確率W<sub>u</sub>,u次の様な行列要素に比例する。

$$W_{u,v} \propto \left| \langle u | S_{\text{tot}}^{\alpha} | v \rangle \right|^2$$
 (A-2-10)

ここで、 $S_{tot}^{\alpha} = S_1^{\alpha} + S_2^{\alpha} + S^{\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ )である。図A-2-2(a)~(c)に、それぞれ以下のような磁気双極子遷移に関するスピンのx,y成分とz成分の行列要素を パラメータ(A-1-8)を用いて計算した結果を示す。

$$W_{u,v}^{x,y} \propto \left| \langle u | 2 \left( S_{tot}^{x} + S_{tot}^{y} \right) | v \rangle \right|^{2}$$

$$W_{u,v}^{z} \propto \left| \langle u | S_{tot}^{z} | v \rangle \right|^{2}$$
(A-2-11)

図A-2-2(a), (b)に示した様に、遷移B, C, D', C', C"の遷移確率の比はおおまかに B:C:D':C':C"~3:4:3:1:1である。また、図A-2-2(c)に示した様に、遷移A, B', E', Fの遷 移確率は、スピンのz成分について有限の値をとり、且つ状態間のミキシングが生じ る磁場付近でのみ有限になる。




図A-2-1

ハミルトニアン(A-2-1)から得られたH//xの場合のエネルギー



図A-2-2 H//xの場合の遷移確率

## Appendix 3 Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の結晶場ポテンシャル

シングルイオン型異方性D, E項とは、磁性イオンのスピンが周りの陰イオンからの 結晶場の影響をスピン軌道相互作用を通して受けることによって生ずる異方性であ る。我々は、点電荷モデルを用いてY<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>の結晶場ポテンシャルを計算し、この 物質のD, E項の符号を求めた。我々は、遷移金属イオンの場合に一般に用いられる、 中間の強さの結晶場の近似と呼ばれる立場にたって計算を行った。これは電子に働 く相互作用の大小関係を 原子内のクーロン力>>結晶場>>スピン軌道相互作用 と 仮定する見方である。1-5-1)節で述べたように、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>のNi<sup>2+</sup>イオンは6つの酸素 イオンのなす八面体に囲まれている(図1-5-2)。このNiO<sub>6</sub>八面体はa軸方向に押つぶさ れ、c軸方向に引き伸ばされた斜方対称な形をしている。NiO<sub>6</sub>八面体の中央に位置す るNi<sup>2+</sup>イオンの結晶場ポテンシャルV<sub>crys</sub>は、等価演算子O<sub>n</sub><sup>m</sup>により以下のように記述 される[A2]。

$$V_{crys} = V_{cub} + V_{tet} + V_{orth}$$

$$V_{\text{cub}} = B_4 \left( O_4^0 - 5O_4^4 \right)$$
  

$$V_{\text{tet}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0$$
  

$$V_{\text{ort}} = B_2^2 O_2^2 + B_4^2 O_4^2 + 5B_4 (\cos 4\alpha + 1)O_4^4$$
(A-3-1)

ここで $V_{cub}$ ,  $V_{tet}$ ,  $V_{ont}$ はそれぞれ立方対称結晶場と正方対称及び斜方対称なひずみによる結晶場を示す。(ref. A2の場合と我々とでは x,y軸のとり方が異なっているため、ref. A2の場合は立方対称な結晶場ポテンシャル  $V_{cub}$ の表記が $V_{cub} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4)$ となり、我々とは異なっているが、両者は同等である。)また $B_n^m$ は以下のようなパラメータである。

$$B_{4} = \frac{2e^{2}\langle r^{4} \rangle}{360p^{5}}, B_{2}^{0} = \frac{4e^{2}\langle r^{2} \rangle}{105} \left(\frac{1}{q^{3}} - \frac{1}{p^{3}}\right), B_{2}^{2} = \frac{12e^{2}\langle r^{2} \rangle}{105p^{3}}\cos 2\theta$$
$$B_{4}^{0} = \frac{2e^{2}\langle r^{4} \rangle}{630} \left(\frac{1}{q^{5}} - \frac{1}{p^{5}}\right), B_{4}^{2} = -\frac{2e^{2}\langle r^{4} \rangle}{126p^{5}}\cos 2\theta$$
(A-3-2)

ここでp,qはそれぞれ頂点方向と面内方向のNi-O間の距離を示し、θは面内のNi-Oボ ンドとc軸方向のなす角を示す。またrはNi<sup>2+</sup>イオンのd電子と原子核との距離である。 Hund則に従うと3d<sup>8</sup>の自由なNi<sup>2+</sup>イオンの最低のエネルギーを持つLS多重項は、合成 軌道角運動量L=3と合成スピンS=1を持つ<sup>3</sup>F状態である。立方対称結晶場V<sub>cub</sub>は軌道 角運動量L=3、磁気量子数M=±3, ±2, ±1,0の状態の波動関数 IM>の次の様な一次結合 を基底にとることによって対角化される。

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( \sqrt{5} |3\rangle - \sqrt{3} |-1\rangle \right), |b\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( \sqrt{3} |1\rangle + \sqrt{5} |-3\rangle \right), |c\rangle = |0\rangle,$$
  

$$|d\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( \sqrt{3} |3\rangle + \sqrt{5} |-1\rangle \right), |e\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( \sqrt{5} |1\rangle + \sqrt{3} |-3\rangle \right), |f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |2\rangle - |-2\rangle \right),$$
  

$$|g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |2\rangle + |-2\rangle \right)$$
(A-3-3)

図3-2-6に示した様に、7重に縮退していた自由イオンの軌道状態は $V_{cub}$ によって2つの三重項と、1つの一重項に分裂する。次に、我々は正方対称及び斜方対称なひずみによる結晶場 $V_{tet}+V_{orth}$ を $V_{cub}$ に対する一次摂動で取り扱った。一次摂動によって得られた全結晶場ポテンシャル $V_{crys}$ の固有状態は以下のような波動関数で記述される。

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\rangle - |b\rangle), |l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\rangle + |b\rangle), |c\rangle$$
  

$$|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|d\rangle + |e\rangle), |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|d\rangle + |e\rangle),$$
  

$$|f\rangle, |g\rangle$$
(A-3-4)

またそれぞれの状態のエネルギーE<sub>j</sub>(j=k,l,c,m,n,f,g)は以下のように計算される。 \_

$$\begin{split} E_{k} &= 360B_{4} + 6B_{2}^{0} + 135B_{4}^{0} - 45B_{4(or)} + \frac{1}{2} \left( 3B_{2}^{2} - 180B_{4}^{2} \right) \\ E_{l} &= 360B_{4} + 6B_{2}^{0} + 135B_{4}^{0} - 45B_{4(or)} - \frac{1}{2} \left( 3B_{2}^{2} - 180B_{4}^{2} \right) \\ E_{k} &= 360B_{4} - 12B_{2}^{0} + 360B_{4}^{0} \\ E_{m} &= -120B_{4} + 105B_{4}^{0} + 45B_{4(or)} + \frac{1}{2} \left( 15B_{2}^{2} + 60B_{4}^{2} \right) \\ E_{n} &= -120B_{4} + 105B_{4}^{0} + 45B_{4(or)} - \frac{1}{2} \left( 15B_{2}^{2} + 60B_{4}^{2} \right) \\ E_{f} &= -120B_{4} - 420B_{4}^{0} - 60B_{4(or)} \\ E_{g} &= -720B_{4} + -420B_{4}^{0} + 60B_{4(or)} \end{split}$$
(A-3-5)

(A-3-2)及び(A-3-5)式にp=1.88[Å], q=2.18[Å],  $\theta$ =39°と、スレーター則から求められた< r>=0.619[Å<sup>2</sup>], <r  $\rightarrow$ =0.619[Å<sup>4</sup>]を代入するとNi<sup>2+</sup>イオンの軌道状態は図3-2-6に示した様 に分裂する。V<sub>tet</sub>+V<sub>ort</sub>によってNi<sup>2+</sup>イオンの軌道状態の縮退は完全に解ける。それぞ れの状態は合成スピンS=1を持つため三重に縮退している。このとき基底状態|g>に 対するスピン軌道相互作用の効果を二次摂動で取り扱うと、S=1スピンの三重縮退 が0磁場中でも解けて分裂する。この分裂がシングルイオン型異方性D,E項である。 一般のスピンハミルトニアン近似を用いるとシングルイオン型異方性D,E項はそれ ぞれ以下のように記述される。

$$D = -\lambda^2 \left( \Lambda_z - \frac{1}{2} \left( \Lambda_x + \Lambda_y \right) \right)$$
  
$$E = -\frac{\lambda^2}{2} \left( \Lambda_x - \Lambda_y \right)$$
(A-3-6)

ここでλはスピン軌道相互作用係数で、Λ<sub>(</sub>(i=x,y,z)は以下のようなパラメータである。

$$\Lambda_i = \sum_j \frac{\left| \left\langle g | L_i | j \right\rangle \right|}{E_j - E_g} \tag{A-3-7}$$

(A-2-7)式に(A-2-4)式を代入してA,を求めると以下のようになる。

$$D = -4\lambda^{2} \left( \frac{1}{E_{\rm f} - E_{\rm g}} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_{\rm n} - E_{\rm g}} + \frac{1}{E_{\rm m} - E_{\rm g}} \right) \right)$$
$$E = -2\lambda^{2} \left( \frac{1}{E_{\rm m} - E_{\rm g}} - \frac{1}{E_{\rm n} - E_{\rm g}} \right)$$
(A-3-8)

この物質の場合に計算された軌道状態のエネルギー $E_j$ (j=m,n,f,g)の大小関係は、図3-2-6に示した様に  $E_g < E_f < E_n < E_m$ であるため、D, E項の符号はD<0, E>0と計算される。

## 参考文献

.

1

[A1] 電子スピン共鳴: 電子スピン共鳴(新物理学シリーズ 20 培風館)

[A2] M. T. Hutchings: Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ion in Crystalline Electric Fields, ed. F. Seitz and D. Turnbull (Solid State Physics 16, Academic Press, 1964) p. 227.