



# 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

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1998-03-31

(Date of Publication)

2012-07-09

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1762

(JaLCD0I)

<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。



氏名・(本籍) まきむら しょうじろう 木村尚次郎 (石川県)

博士の専攻分野の名称 博士(理学)

学位記番号 博い第86号

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の日付 平成10年3月31日

学位論文題目 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

審査委員 主査 教授 難波孝夫  
教授 和田信二 教授 鍋木誠  
助教授 太田仁

### 論文内容の要旨

一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体において、スピン量子数が半整数の場合は基底状態と励起状態の間にはエネルギーギャップは存在しないが整数の場合はエネルギーギャップが存在するという Haldane による予想以来、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ている。また最近、Haldane 系に関する議論を拡張した  $S = 1$  反強磁性交替ボンド系の興味深い性質が注目されている。最近の理論計算によると鎖内の交換相互作用の比  $\alpha = J_2/J_1$  が  $\alpha_c = 0.6$  のときに  $S = 1$  反強磁性交替ボンド鎖のエネルギーギャップは消失し、 $\alpha_c$  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。本研究は、Haldane 系の最も理想的なモデル物質として知られる  $Y_2BaNiO_5$  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、 $S = 1$  一次元反強磁性体の電子状態を系統的に明らかにすることを目的として行われた。

第一章では、Haldane 系と  $S = 1$  反強磁性交替ボンド系に関する理論及び本研究で扱った Haldane 系  $Y_2BaNiO_5$  と  $S = 1$  反強磁性交替ボンド系物質  $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(dpt)_2(PF)_6$  等の特徴と、本研究の目的と位置付けについて述べた。 $Y_2BaNiO_5$  は異方性が小さく結晶の対称性がよい理想的な Haldane 物質として知られており、Haldane 系の本質的な性質を実験的に明らかにする上で非常に適した物質である。中性子散乱から  $Y_2BaNiO_5$  のハルデンギャップは約 100 K と見積もられているが、帯磁率測定から見積もると我々が用いた試料の  $Ni^{2+}$  は約 1% の過剰酸素によって生じた  $S = 1/2$  の  $Ni^{3+}$  によって置き換えられており、そのために有限鎖端におけるスピン自由度が生じていると考えられている。我々は、有限鎖端におけるスピン自由度から ESR 信号からこの物質の基底状態を明らかにし、更に励起状態の ESR 遷移を観測することで励起状態の磁場中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 を行った。また、 $S = 1$  反強磁性交替ボンド系については、これまでそのモデル物質に関する帯磁率測定と磁化測定が行われ、ボンド交替比  $\alpha$  の見積もりなど主に基底状態に関する研究が行われてきているが、これに対して我々は、これまでほとんど知見が得られていなかった  $S = 1$  反強磁性交替ボンド系の励起状態を明らかにすることを目的と

してサブミリ波 ESR を行った。

第二章では、測定に用いた ESR 装置について述べた。

第三章では、 $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  に関する測定結果及びその解析について述べた。 $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  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 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考えられている VBS 状態によって説明されることが明らかとなった。更にこの結果を有限鎖端におけるスピン自由度に関する Kaburagi-Tonegawa の理論を用いて解析することにより、 $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  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 Tselik 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  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  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。

第四章では、 $S = 1$  反強磁性ボンド交替系に関する測定結果とその解析について述べた。 $S = 1$  反強磁性ボンド系については、まず、 $\alpha \sim 0.1$  の非常に強いダイマー性をもつと考えられている  $\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{dpt})_2(\text{PF}_6)$  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  $E_g$  をそれぞれ  $D \sim 6 \text{ K}$ 、 $E_g \sim 38 \text{ K}$  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、その測定結果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に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のではないかと示唆された。この解析により、ダイマー性が強い領域での  $S = 1$  反強磁性ボンド交替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り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、上述の  $\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{dpt})_2(\text{PF}_6)$  よりダイマー性がやや弱い  $\alpha = 0.2 \sim 0.3$  の  $\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{Medpt})_2(\text{ClO}_4)$  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  $\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{dpt})_2(\text{PF}_6)$  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。以上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。

最後に第五章において本研究の結論を述べた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文提出者は、その磁氣的性質に於いて量子スピン効果が本質的に重要な役割を占めるHaldane系と $S = 1$ 反強磁性ボンダ交替系についてサブミリ波 ESR 実験を行い、その電子状態について重要な新しい知見を得た。本論文はその結果をまとめたものである。

まず、第一章でHaldane系のモデル物質である $Y_2BaNiO_5$ と $S = 1$ 反強磁性ボンダ交替系のモデル物質の特徴を述べながら量子スピン系についての研究の流れを概観することで、本研究の目的と位置付けが述べられている。第二章では、上記の物質の磁氣的性質を調べるのに本研究で行った高い分解能を有するサブミリ波 ESR 実験手法と ESR で研究することの意義が述べられている。

第三章では、 $Y_2BaNiO_5$ 単結晶についての実験結果と解析結果が述べられている。ESR 信号の詳細な温度変化の測定から、4.2 K における不純物スピンからの吸収と 15 K 以上の温度領域での励起電子状態間の遷移による ESR 信号の観測に成功した。これらの詳細な解析から得られた顕著な成果として、(1) 有限鎖端におけるスピン自由度による ESR 信号の解析により、この物質の基底状態はHaldane系の基底状態を説明するVBSモデルが良く成り立つことや基底状態の電子状態を記述する $S = 1$ スピンのシングライオン型異方性のエネルギー項 $D$ 、 $E$ の符号を実験的に決定した。この結果、 $Y_2BaNiO_5$ は $D$ 項の符号が負( $D < 0$ )となる初めてのHaldane系物質であることを明らかにした。(2) 磁場で分裂した電子の励起状態に基づく複雑な ESR 信号の解析により、この物質の励起状態がTsvetlikによるフェルミオンの理論で説明されることを実験的に示した。(3)  $D < 0$  Haldane系物質でも従来の $D > 0$ のHaldane系物質について構築されてきた理論が成り立つことを実験的に明らかにした。これらにより、Haldane系物質の磁気秩序状態について新しい知見を得ている。

第四章では、 $S = 1$ スピン間にボンダ交替鎖を持つ物質 $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(dpt)_2(PF_6)$ と $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(Medpt)_2(ClO_4)$ についての実験結果と解析結果が述べられている。ボンダ交替比が小さくてダイマー性の強い $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(dpt)_2(PF_6)$ と中間的なボンダ交替比を持つ $Ni_2(\mu-C_2O_4)(\mu-N_3)(Medpt)_2(ClO_4)$ の2種類の物質についての複雑な ESR を詳細に解析することで、従来の単純な孤立ダイマーモデルは成り立たず、ダイマー間相互作用やスピン間の異方的相互作用による励起電子状態間の混成が生じていること等を明らかとした。

以上のように、本論文はHaldane系と $S = 1$ 反強磁性ボンダ交替系物質についてのサブミリ波 ESR 実験を行うことから量子スピン系の磁気秩序状態の全体像を理解する上で新しい知見を与えた。よって、本研究者は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。