



多重極限下におけるESRシステムの開発と低次元磁性体への応用

櫻井, 敬博

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2004-03-31

(Date of Publication)

2008-06-23

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3110

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003110>

※ 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

多重極限下における ESR システムの開発と
低次元磁性体への応用

平成 16 年 3 月
神戸大学大学院自然科学研究科

櫻井敬博

目次

1	序論	4
1.1	背景	4
1.2	本研究の目的	13
2	多重極限下 ESR システムの開発	15
2.1	装置概要	15
2.2	エディカレントの影響	25
2.2.1	磁場遮蔽効果とその見積もり	25
2.2.2	ヒーティング効果	40
2.3	ルビーによる圧力較正	47
2.3.1	ルビーについて	47
2.3.2	圧力下におけるルビーの強磁場 ESR 測定と圧力較正方法	50
2.4	まとめと課題	55
3	低次元磁性体への応用	57
3.1	無機スピンパイエルス化合物 CuGeO_3	57
3.1.1	CuGeO_3 の物性とねらい	57
3.1.2	結果と考察	58
3.2	遷移金属錯体 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$	64
3.2.1	$\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ の物性とねらい	64
3.2.2	結果と考察	67
3.3	低次元量子スピン系 CsCuCl_3	69
3.3.1	CsCuCl_3 の物性とねらい	69
3.3.2	結果と考察	71
3.4	有機磁性体 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$	75
3.4.1	$(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の物性とねらい	75
3.4.2	実験	78
3.4.3	結果	79
3.4.4	考察	82
3.4.5	結論	87
3.5	有機スピンパイエルス化合物 $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$	87
3.5.1	$\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ の物性とねらい	87
3.5.2	実験	91
3.5.3	結果	91
3.5.4	考察	94

3.5.5 結論	96
4 総括	98

概要

近年、高圧下、強磁場下といった極限環境下での物性測定はますますその重要性を増している。その中で高周波数・強磁場下での ESR 測定は、本研究で対象とする低次元磁性体に対し、系の基底状態、第一励起状態を明らかにする上で、非常に威力を発揮する。本研究ではこの様な背景の下、低次元磁性体の基底状態や第一励起状態をより詳細に明らかにするという念頭に、圧力というパラメーターを導入した高周波数・強磁場 ESR システムの開発を行った。開発したシステムにより、温度領域 1.7~70 K、最大磁場 16 T、周波数領域 70~460 GHz、最大圧力 3.5 kbar という多重極限下での ESR 測定が可能となった。

システムの特徴として、サファイアピストンを用いたクランプ式ピストンシリンダー型圧力セルを利用した点を挙げることが出来る。サファイアピストンを用いることで、高周波数の電磁波が容易に透過し、広い周波数領域での ESR 測定が可能となった。またもう一つの特徴として、圧力によるルビーの共鳴磁場のシフトを利用した独自の圧力較正方法を確立した点を挙げることが出来る。

本システムでは磁場はパルス磁場によって得られるが、パルス磁場発生に伴い、圧力セルシリンダー部分にエディカレントが発生することを見出した。更にこのエディカレントが磁場の遮蔽効果、試料へのヒーティング効果を生ずることを明らかにし、これらを定量的に評価することで、測定に与える誤差、実験上留意すべき点等を指摘した。

本研究では更に、低次元磁性体として、無機化合物 CuGeO_3 及び CsCuCl_3 、遷移金属錯体 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ 、有機化合物 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ 及び $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ を取り上げ、開発した多重極限下 ESR システムを応用した。無機スピニエル化合物である CuGeO_3 に関しては、スピニエル転移温度以下における、スピニエル相から磁氣的相への磁気相転移の転移磁場の圧力に伴う増大を ESR によって確認した。これは世界で初めての高周波数・強磁場下での圧力下 ESR 測定の例である。低次元磁性体 CsCuCl_3 に関しては、磁場中で量子揺らぎが誘起する相転移の転移磁場が、圧力によって増大することを見出した。同時に圧力下では反強磁性ギャップが増大することを見出した。これらの増大を量子揺らぎと競合する異方性エネルギーの変化と関連して議論した。遷移金属錯体 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ に関しては、圧力下で系には常磁性スピニが生じていることを見出した。有機磁性体 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ に関しては、常圧下、圧力下において反強磁性共鳴を観測し、反強磁性共鳴モードの解析から、スピニフロップ磁場が圧力によって低下していることを見出した。この結果を系の一次元性と関連して議論した。有機スピニエル化合物である $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ に関しては、圧力下では、常圧下とは全く異なる振る舞いを観測し、特に低温領域で多重に分裂した強度の強いシグナルを観測した。この圧力に伴う特異な振る舞いは、常磁性スピニと局所的な内部磁場によって説明できることが分かった。

これらの結果から本システムが低次元磁性体の基底状態、第一励起状態の圧力効果を研究する上で、非常に有力な測定手段であることが明らかとなった。

1 序論

1.1 背景

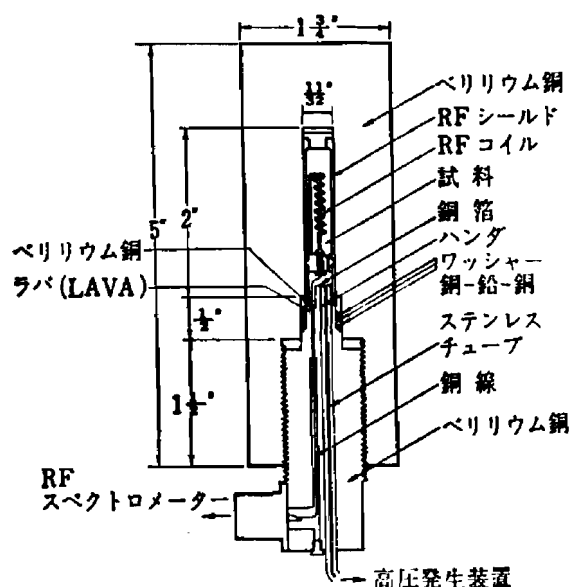


図 1: NMR 用圧力セル [1].

固体結晶の物性研究において、系の電子状態を知ることは一つの大きな目的でありその根幹をなす。その中で圧力は温度と同様に物質の状態を決める基本的な熱力学的パラメーターの一つである。本研究で対象としている物質は磁性体であり、電子スピン共鳴 (ESR) は磁性体の研究には無くてはならない。ESR は対象である電子のスピン自身をプローブとして、共鳴磁場、線幅、吸収強度、線型等を通してスピンの置かれた局所的な情報を与える。そして圧力下における ESR 測定は、圧力による系の状態変化を微視的観点から捉える最も有効な手段の一つである。

さて圧力下における物性測定方法には様々なものがあり、近年では電気伝導度、帯磁率、比熱等のマクロな物理量の測定は、物性研究上、欠くことの出来ないものになっている。一方、ESR 測定等の微視的観点からの圧力下測定は、圧力下での電子状態と発現するマクロな物性との関係を調べるといって非常に重要である。X線回折、赤外領域等での分光測定等はダイヤモンドアンビルが発明されて以来、急速に発展してきたようである。磁気測定では、核磁気共鳴 (NMR)、中性子回折はピストンシリンダー型圧力セルを用いて比較的古くから行われている。これらは文献 [1] 等に詳しい。一方 ESR は X-band 領域 (~ 10 GHz、波長 3 cm、共鳴磁場は自由電子に対しておよそ 0.35 T) を除くと、圧力下での測定は広く行われているとは言い難い。これは同じ電波分光学的性格を持つ NMR では使用する電磁波の周波数が MHz 帯でありその取り扱いが比較的容易であるのに対して、GHz 帯の電磁波を使用する ESR ではその取り扱いがそれほど容易ではないためであろうと思われる。まず比較の

ために NMR 用の圧力セルを図 1 に示す [1]。圧力セルは bomb 型と呼ばれるものである。試料には RF コイルが巻かれ、このコイルが試料に振動磁場を与える。圧力は RF コイルが巻かれた状態で印加される。ESR は、NMR と同様、スピンの振動磁場を与える必要があるが、その共鳴周波数は例えばプロトンのそれとは 700 倍程度も異なるため、L-band (~ 1 GHz) 等の低周波数 ESR をのぞいては同じ方法を用いることが出来ない。従ってより高周波数の振動磁場（電磁波）をいかに試料に与えるかが開発上の一つのポイントになる。これまでに開発された圧力下の ESR 装置は、大きくは、Walsh らが開発したタイプ、Lawson らが開発したタイプ、Gardner らが開発したタイプ、Sakai らが開発したタイプの四系統に分けることができる。以下に示されるようにこれらの多くは X-band 領域での測定であり、その開発の歴史は、いかにして試料に振動磁場を与え、発生圧力を高め、そしてより感度を高めるかという点に注力されている。そしてこれらは全て定常磁場を用い、共振器法によって測定されたものであり、後述する様に本研究で開発した ESR システムはパルス磁場を用いた透過法によるものであって、その点で決定的に異なっている。そしてこのパルス磁場による透過型 ESR 測定では、広い周波数、磁場範囲での測定が可能となる。

圧力下での ESR 測定は 1957 年に Walsh らによって初めてなされた [2, 3] (図 2)。圧力は

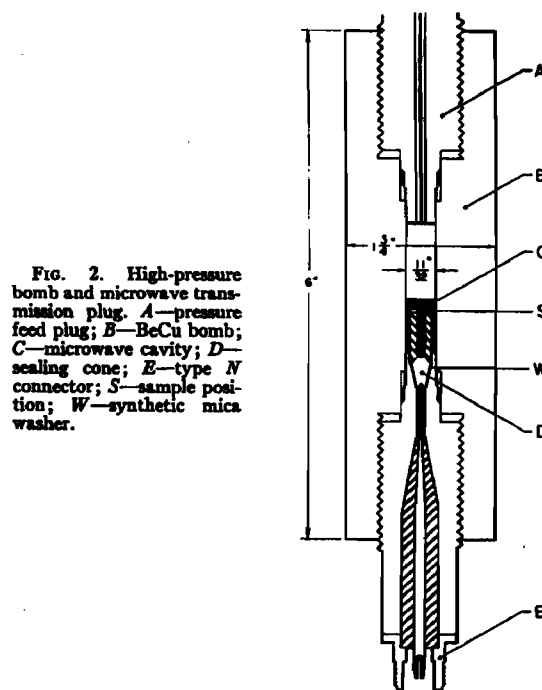


FIG. 2. High-pressure bomb and microwave transmission plug. A—pressure feed plug; B—BeCu bomb; C—microwave cavity; D—sealing cone; E—type N connector; S—sample position; W—synthetic mica washer.

図 2: Walsh らによって開発された X-band ESR 用の bomb 型圧力セル [2, 3].

bomb 型と呼ばれるセルによって保持されている。ピストンシリンダー型とは異なりクランプはせず、圧力媒体を常に片側のプラグから送り込みその送圧を調節する仕組みになっている。室温付近のみの測定であるが、圧力は最大 10 kbar に到達する。圧力セル内に同軸共振

器を設け、X-bandでの測定が可能である。電磁波は圧力セル内の共振器まで同軸ケーブルで導かれるが、この同軸ケーブルはプラグ内を通り sealing cone と呼ばれる部品（図のD）で終端される。この部品は圧力のシーリングと同軸共振器の中心導体の一部を兼ねており、この点がWalshらによる圧力下 ESR 装置の最大の特徴であると言える。この後、Walshらの開発した方法に沿って、Clarkら [4]、Plachyら [5]、Stankowskiら [6]、Cevcら [7]により発展させられ、あるいは独自の要求を満たすように改良が加えられていった。いずれも X-bandでの測定のみである。Cevcらはクランプ式ピストンシリンダー型圧力セルを初めて導入した。bomb型では装置が大型化するため温度を変えることには不向きであったが、Cevcらの方法によって液体窒素温度までの測定が可能になった。

一方、Lawsonらは1959年に円錐形のサファイアを導波管の共振器側に使用する方法で圧力セル内の共振器に電磁波を導くことに成功した [8]。図3は、Lawsonらによって開発されたK、Q-band ESR用圧力セルプラグを示したものである。円筒導波管がプラグと直接つ

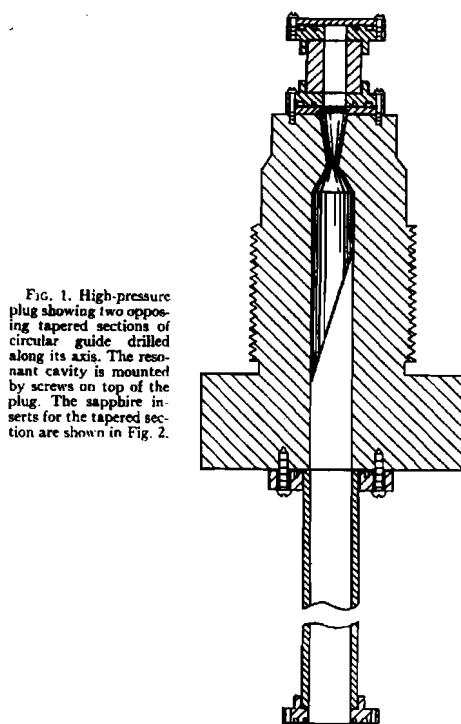


図3: Lawsonらによって開発されたK、Q-band ESR用圧力セルプラグ [8].

ながっており、電磁波は導波管から円錐形サファイアを通してプラグの先端に設けられた空洞共振器に直接導かれる。サファイアは誘電損失が小さい ($\delta \sim 10^{-3}$) ため電磁波のエネルギーの損失を抑えることができ、かつ機械的強度にも優れるため圧力を支持することが出来る。Lawsonらの開発した方法はWalshらの方法に比べ共振器のQ値が増大するという点が特徴である。しかし円錐形のサファイアで導波管の出口が絞られるため、必然的にサイズの小さなキャビティと接することになり、試料サイズを小さくする必要がある。また従ってこ

これらのほとんどが K-band (~ 24 GHz)、Q-band (~ 34 GHz) 等の周波数帯での測定である。このプラグを、例えば図 2 に示した同軸ケーブルを含むプラグの代わりに用いることで、共振器全体を加圧することが出来る。Lawson らの方法は、Goodrich ら [9]、Riami ら [10]、Stankowski ら [6]、Rupp ら [11] によって発展させられた。Rupp らによるものを除くと圧力は bomb 型で保持されている。Stankowski らは室温で 15 kbar までの圧力に成功した。Rupp らはピストンシリンダー型の圧力セルを用い、最大圧力は 3.5 kbar とそれほど高くないものの、液体ヘリウム温度から室温までの測定を可能にした。

さて、圧力の発生方法の代表的なものに対向アンビルを用いるものがある。この方法を利用した圧力下 ESR 装置も Gardner ら [12] によって 1963 年に開発されている。図 4 は Gardner らが開発した X-band ESR 用サファイアアンビルを、図 5 はその試料付近の拡大図を示したものである。アンビルを用いることの最大の利点は発生圧力が非常に高くなるという点である。Gardner らはサファイアアンビルを用い、室温で 60 kbar の圧力を達成した。対向アンビルの片側を誘電体共振器として兼用し (図 4 の②)、ガスケット (あるいはワッシャー) 中の試料の ESR を検出する (図 5)。測定は X-band で行われた。同様の方法は Hurren ら [13]、Barnett ら [14] によって行われた。Barnett らの改良の最大の特徴は、ESR 測定の他に試料にレーザーを照射できるようにした点である。これにより試料空間にルビーを入れることで、ルビーの R 線の蛍光の波長シフト [15] から精度良く圧力を求めることが可能となった。これらの方法では、Walsh らの開発したタイプと同様、電磁波は共振器まで同軸ケーブルで導かれている。

Gardner らの開発したタイプでは試料は共振器にごく近接しているとは言え、原理的には試料は共振器の外にあり十分な感度で測定が出来るとは言えない。これを改良したものが、Sakai ら [16] による gasket resonator と呼ばれる方法 (1985 年)、Bromberg ら [17] による double-stacked dielectric resonators (DRs) と呼ばれる方法 (1992 年) である。これらは対向アンビルを用いている点は同じであるが、電磁波を導波管により導き、ガスケット中の試料が一定の定在波のモード中に置かれる様に改良されたものである。Sakai らは X-band 領域において、室温から 1.5 K まで、圧力領域はダイヤモンドアンビルを用いて 100 kbar までの測定に成功している。ここでは DRs 付きダイヤモンドアンビルを使用した X-band ESR 装置を示す (図 6、7)。図 6 は、導波管の一部と DRs 付きダイヤモンドアンビル付近の様子を示したものである。図 7 (D) に示した様に DRs によるモードによって振動磁場がちょうどガスケットの中心で接している。なおこの DRs 付きダイヤモンドアンビルは既に市販されている様である [18]。

常磁性共鳴 (EPR) の測定は磁性イオンを取り囲む結晶場の情報を与え、その発見以来盛んに行われてきた。先述した圧力下での ESR 測定のほとんどは遷移金属イオンの EPR の測定であるが、これは結晶場に関するより詳細な情報を得るためであり、これまでの圧力下 ESR 装置はそのために発展してきたと言っても過言ではない。しかし近年物性物理の分野では、単純な磁性体の EPR の観測よりはむしろスピンの低次元的に配列した系や、スピン間

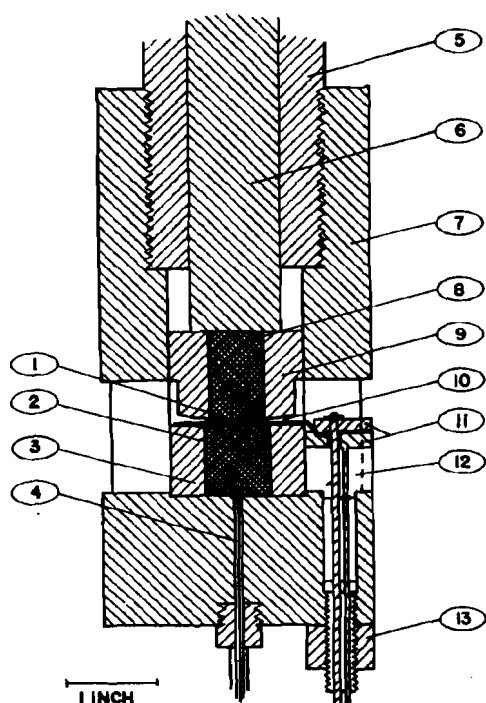


FIG. 2. Schematic diagram of high pressure head. (1) Sample cell (see Fig. 3 for detail), (2) combined pressure anvil and microwave cavity, (3) beryllium-copper binding ring for pressure anvil, (4) coaxial line for coupling microwaves, (5) beryllium-copper sleeve for coupling to hydraulic press, (6) beryllium-copper pressure ram, (7) beryllium-copper pressure head, (8) Bridgman-type tapered pressure anvil, (9) beryllium-copper binding ring for pressure anvil, (10) silver modulation strip (see Fig. 3), (11) modulation clamp (see Fig. 3), (12) plastic insulating support for modulation clamp, (13) locking nut for modulation clamp.

図 4: Gardner らによって開発された X-band ESR 用サファイアアンビル [12].

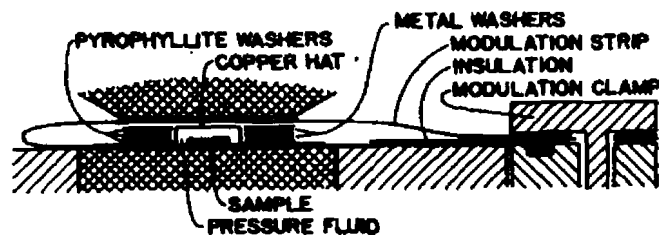


FIG. 3. Schematic detail of sample cell showing modulation system.

図 5: Gardner らによって開発された X-band ESR 用サファイアアンビルの試料付近の拡大図 [12].

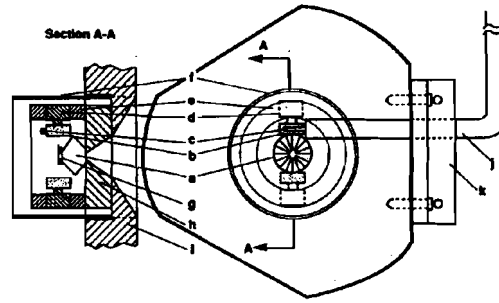


FIG. 3. The finished apparatus. The top part of the DAC has been removed for clarity. The DAC is mounted with two brackets (not shown) to the bottom of a header which is inserted into a cryostat. The detailed construction of the standard Merrill-Bassett cell is not shown. They may be found in Ref. 10. (a) the bottom diamond anvil, (b) the TiO_2 pellets, (c) the microwave coupling probe, (d) Kel-F mounting post, (e) Kel-F support ring, (f) thin-shell brass shield, spring loaded frictional mount, (g) 2-mm-diam gasket, (h) backing plate for the diamond anvil, (i) cell body, (j) 0.085-in. semi-rigid microwave cable, (k) cable clamp.

図 6: Bromberg らによって開発された DRs 付きダイヤモンドアンビルを使用した X-band ESR 装置 [17].

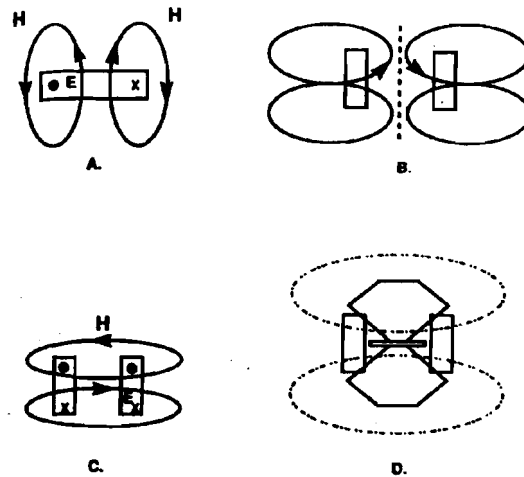


FIG. 1. Field patterns for some DRs. The DRs are round disks, represented here edge-on as rectangles. (a) E and H pattern for the Te_{106} cell. (b) The antisymmetric mode of two coupled resonators. Only the E lines are shown. (c) The symmetric mode. (d) The symmetric mode coupled to a DAC, generating a tangential field at the gasket area. The H lines are drawn in dots for clarity.

図 7: DRs によるモードの様子 [17].

の相互作用にフラストレーションを有する系、あるいはスピン数が小さく量子効果が期待されるいわゆる量子スピン系、更にはこれらの性質を併せ持つ系等への応用が盛んである。そして ESR はこれらの系に対してもその微視的な電子・スピン状態を知る上で強力な手段になり得る。

通常 X-band ESR 装置には、電磁石による定常磁場発生装置が付随するが、その磁場範囲は 1 T 程度までのものが多い。これは g 値を 2 とすればその共鳴磁場はおよそ 0.35 T 程度であるからである。一方筆者の在籍する神戸大学理学部物理学科極限物性物理学講座では、パルス磁場を用いて高周波数・強磁場での透過型 ESR 測定を行い様々な磁性体の性質について明らかにしてきた。高周波数・強磁場 ESR の特徴としては、

1. 高周波数、強磁場ほど分解能が高い。
2. X-band ESR では共鳴の存在がわからないような線幅の広い共鳴でも観測出来る。
3. 広い周波数、磁場範囲に亘って測定できるため、反強磁性共鳴のような collective mode の観測、解析が可能である。同様の理由で、直接遷移が可能な系など、ゼロ磁場にエネルギーギャップを有する系においてそのギャップの大きさを精度良く見積もることが出来る。
4. 磁気相転移を示す磁性体において、磁気相転移以上の磁場中のスピン状態を調べることができる。
5. 交換相互作用の見積もりが出来る場合がある。

等をあげることができる。パルス磁場を用いるのは、それほど大がかりな装置を用いなくても容易に強磁場が得られるという利点があるからである。例えば当講座では最大 40 T 程度の磁場をパルス磁場によって得ることが出来るが、超伝導マグネット等を利用して発生させる定常磁場では研究室レベルでは 20 T 程度が限界であり、それ以上の定常磁場は国内では、水冷マグネットあるいはハイブリッドマグネットを有する東北大学金属材料研究所や独立行政法人の研究機関である物質・材料研究機構でなければ発生させることは出来ない。また当講座では共振器を用いない透過法による ESR 測定を行っている。共振器を用いる ESR では共振器のサイズと電磁波の周波数によって共振器内のモードが決まり、そのために使用する周波数が限定される。一方透過法では周波数を自由に変えることが出来、上記 3、4 の様な測定が出来るのである。一般に同一周波数で比べる限りにおいては透過法は共振器を用いる方法に比べて信号強度が低下する。しかし磁場を増加させればゼーマンエネルギーの利得が大きくなるため、強度の増大も期待できる。そして最近、量子スピン系 [19]、有機磁性体 [20, 21, 22, 23] に対して高周波数・強磁場・極低温での ESR が、特にそれらの基底状態、第一励起状態を明らかにする上で非常に有効であることが分かってきた。以下にその例を示す。

図 8 は、無機物初のスピンパイエルス物質として注目された CuGeO_3 [24] の 4.2 K におけるスペクトルの周波数依存性 [25] を示したものである。 CuGeO_3 は Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$) が c 軸に沿っ

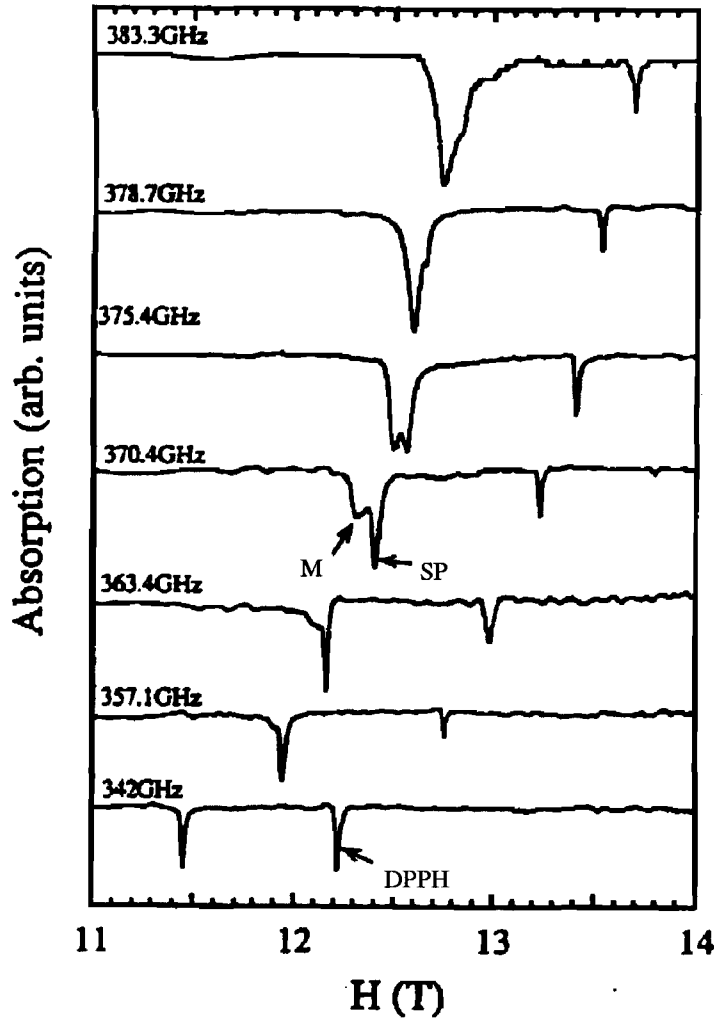


図 8: 4.2 K、 $H \parallel a$ における CuGeO_3 の ESR スペクトルの周波数依存性 [25].

て一次元チェーンを形成し、14 Kでスピンパイエルズ転移を生ずる物質である [24]。基底状態は励起状態との間に有限のエネルギーギャップを有する非磁性スピン一重項状態 ($S = 0$) である (SP 相)。さてスピンパイエルズ転移温度以下で系に磁場を印加すると、ある磁場以上で磁気的な相 (M 相) へと転移することが知られている [26]。図 8 に示す様にこの SP 相から M 相への磁気転移は、高周波数・強磁場 ESR では、ESR のモードの違いとして現れた。360 GHz 程度の周波数までは、磁場マーカーである DPPH (α , α -diphenyl- β -picryl hydrazyl, $g = 2.0036$) 以外には、一つの吸収のみが観測され、周波数を増加すると 370 GHz 付近でこの吸収の低磁場側に新たな吸収が現れ、更に周波数の増加と共にその低磁場側の吸収が大きくなり低周波領域で見えていた吸収の強度が小さくなっている。380 GHz を越えるとほぼ強度の強い一つの吸収のみが観測されている。低周波領域で見えていた吸収は SP 相に起因する吸収、高周波領域で現れた吸収が M 相に起因する吸収である。SP 相、M 相に起

因する吸収の g 値はそれぞれ $g_{SP} = 2.13$ 、 $g_M = 2.15$ と求められ、また転移磁場 H_c はおよそ 12.5 T であった。両者の吸収強度の大きな違いは、転移磁場以下では基底状態が一重項状態であり、吸収は熱的に励起されたスピンの三重項状態間の遷移に起因しているのに対し、転移磁場以上では磁性を有する三重項状態が基底状態となっていることによる。この様にスピンパイエルズ相と磁氣的相の違いを ESR のモードの違いとしてはっきり区別することが出来た。

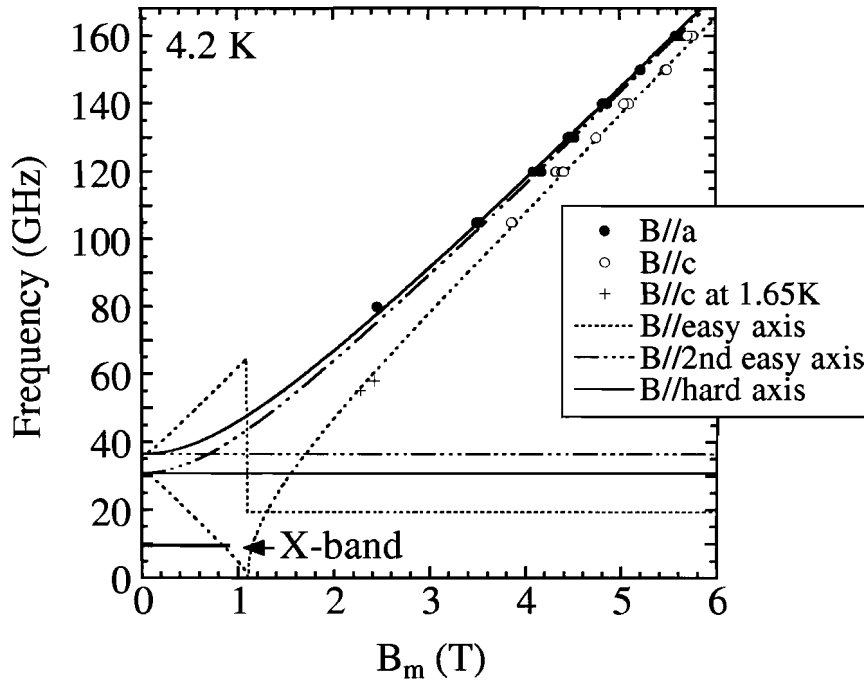


図 9: 4.2 K における $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の周波数-磁場プロット [22, 23]. 1.65 K におけるデータは東北大学金属材料研究所の MVNA を使用して測定した. B_m は $B_m = (g_{\text{EPR}}/2)B$ 、 $g_{\text{EPR}} = 2.01$ ($B \parallel a$)、 $g_{\text{EPR}} = 2.03$ ($B \parallel c$) によって定義される補正磁場.

もう一つの例として $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ という物質についての結果を示す。この物質は $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ の二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 上に電子が一つ局在し、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子がスタックしてカラムを形成する有機ラジカル結晶である [27]。 $S = \frac{1}{2}$ であり、 $T_N = 18$ K で反強磁性転移する [28]。尚、興味深いことにこの物質は圧力によって超伝導転移が誘起される ($P_c = 6.9 - 10.4$ kbar、 $T_c = 4.0 - 1.8$ K) [29]。さて有機ラジカル塩は通常炭素間の二重結合等を含む大きな環状構造を分子に含んでいる。そのため単位体積当たりの磁化が小さく、更に大きな単結晶を得ることが難しい場合が多い。従って帯磁率測定は通常多結晶試料を用いて行われる。またこの環状構造に起因する反磁性の磁化への寄与が大きく、マクロな帯磁率測定ではその補正が必要となる。しかもその補正は反磁性の寄与は温度に依存しないという仮定に基づいている。このため補正を行った正味の帯磁率から厳密な議論をすることは難しく、その温度

依存性から、例えば反強磁性状態での磁化容易軸の決定さえ困難である場合が多い。一方、ESR測定では反磁性は本質的な影響を及ぼさない。また分子場理論に基づいた反強磁性共鳴 (AFMR) の理論が確立しており [30, 31]、反強磁性状態での磁化容易軸の決定、磁気異方性に関する議論等が可能である。図9は4.2 Kにおいて観測されたAFMRモードを二部分格子からなる反強磁性体として解析したものである [22, 23]。この解析から容易軸は c 軸、困難軸は a 軸であることが示唆された。またスピントロップ磁場は1.1 Tと見積もられた。更にモデルを仮定した詳細な検討により、系の磁気異方性は双極子相互作用によるものではなく、異方的な交換相互作用によるものであると考えられた [32]。図中の太い実線はX-band ESRの磁場の測定領域 (0~0.9 T) を示したものであるが、この領域内ではAFMRと考えられる共鳴は観測されなかった。図よりX-bandでのESR測定ではAFMRの観測は困難であると考えられる。上記の様に系の磁気異方性に関する情報を得るためには高周波数領域でのESR測定がどうしても必要である。

以上の二つの例は、高周波数・強磁場・極低温 ESR 測定によって初めて得ることができた結果であり、量子スピン系、有機磁性体の基底状態、第一励起状態を詳しく調べるためにはこの様な測定が威力を発揮する。

1.2 本研究の目的

量子スピン系とは、スピンを古典的なベクトルと考えたので説明できない現象を示す系をいう。一般に系の磁氣的な次元性が小さくなるほど基底状態としての秩序状態が確立しにくくなり、ごく低温まで転移を生じない。これはスピンを束縛しようとする働きが次元の低下とともに小さくなるからである。分子場描像では次元性は最近接スピン数 z に相当し (単純な系では一次元、二次元、三次元でそれぞれ $z = 2, 4, 6$)、スピン間の交換相互作用を J とすると秩序状態の確立によって $|zJS_1 \cdot S_2|$ 程度のエネルギーの利得があるが、明らかに低次元、即ち z の小さい系ほどこのエネルギーの利得が小さくなる。このため量子スピン系と呼ばれる物質は、スピンをベクトルとしては取り扱いにくいスピン数が小さな系で、かつ低次元の磁性体である場合が多い。この様な系では、温度の低下はスピンの熱揺らぎを抑制し、量子揺らぎの寄与を顕在化させる。そして基底状態は、スピン間の複数種の相互作用、量子揺らぎの効果などが競合している場合が多い。一方有機磁性体とは、ここではいわゆる有機導体のうち磁氣的性質が顕著なものを指すことにする。近年低次元有機導体の研究は非常に盛んに行われているが、これらの多くは低次元であるが故にパイエルス不安定性のため低温で絶縁化する。即ち、電子は局在化して、スピンの自由度のみが生き残る。この状態は、見方を変えれば一種の低次元磁性体である。スピンはラジカルが担うため $S = \frac{1}{2}$ であり、量子揺らぎの効果も期待される。更に結晶が有機物で構成されるため、無機物に比べ一般的に非常に柔らかいという特質を持つ。

現在、既にある圧力下 ESR 装置によりこれらの系の電子・スピン状態を明らかにしようと

する試みはまだその緒に就いたばかりと言える。本研究によるもの [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39] を除けば、量子スピン系においてはほとんど無く、また有機磁性体においては Hiraoka らによる L-band 領域での (DMe-DCNQI)₂Li のソリトンの観測 [40]、Kambe らによる DRs を利用した X-band 領域におけるフラレン関連物質の圧力誘起相転移の観測 [18] などほんの数例しかない。しかも系の基底状態や第一励起状態を詳細に調べるためには、高周波数・強磁場下での測定が非常に重要であることは先の例から明らかであろう。

さて上記の量子スピン系、有機磁性体に圧力を印加した場合に期待されることはなにか？ 圧力の印加は格子の変形を生ずる。具体的には、例えば磁性を担う遷移金属イオンと結合する酸素、ハロゲン等との結合角度、結合距離、有機結晶であれば磁性を担う分子間の距離等が変化する。これらは結晶場、スピン間の交換相互作用の大きさや異方性（ハイゼンベルグ型、XY 型、イジング型）、系の次元性等に影響を及ぼすと期待される。またスピン間の相互作用の大きさの変化は、競合する他の相互作用、例えばスピンとフォノンとの相互作用、量子揺らぎ等との大小関係にも変化を生ずると考えられる。量子スピン系では、これらの変化が量子相転移を誘起すると考えられており、圧力にによって新たな基底状態を生ずる、即ち圧力誘起相転移を生ずる可能性がある。このような現象が観測されれば、系の基底状態を決定している主たる相互作用に対し、より深い理解が得られると期待される。先述した特徴を持つパルス強磁場 ESR システムに新たに圧力というパラメーターが加われば、量子スピン系、有機磁性体の基底状態、第一励起状態を研究する上で、非常に有効な手段となるであろう。本研究の目的は、高周波数、強磁場、極低温、そして圧力下という多重極限下での ESR システムを開発しこれらの系に応用していくことである。

本研究では応用例として、無機化合物として、CuGeO₃、CsCuCl₃、遷移金属錯体として、Cu₂(C₅H₁₂N₂)₂Cl₄、有機化合物として、(DI-DCNQI)₂Ag、MEM(TCNQ)₂ を取り上げた。これらの物質はいずれも $S = \frac{1}{2}$ で、低次元磁性体という共通点を持つ。個々の詳しい物性、期待される具体的な圧力効果等については第 3 章に示す。

2 多重極限下 ESR システムの開発

2.1 装置概要

装置全体像 図 10 は多重極限下 ESR システムを模式的に示したものである。システムはコ

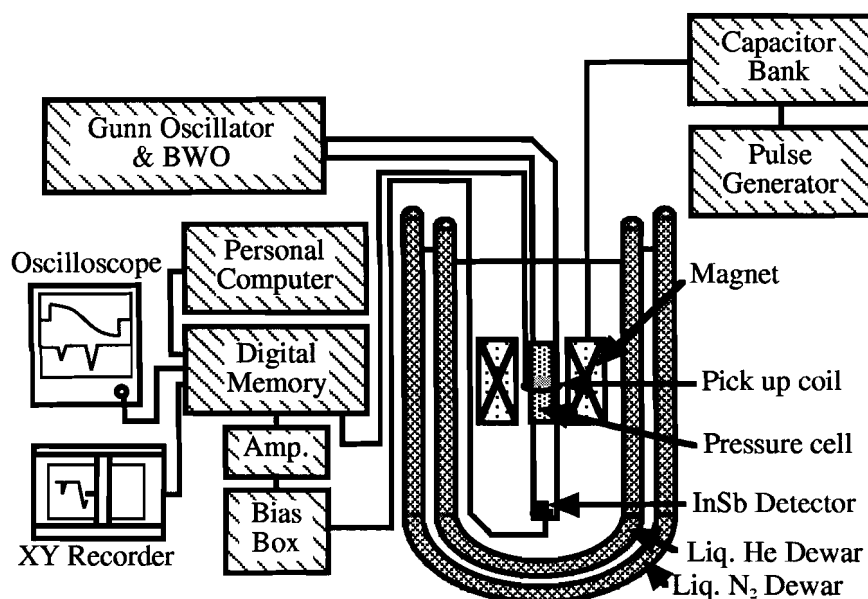


図 10: 多重極限下 ESR システムの模式図。

ンデンサーバンク、光源、圧力セル (図 11)、クライオスタット (図 12)、測定系からなる。コンデンサーバンクのエネルギーは 23 kJ である。コンデンサーを充電した後、放電によりソレノイドマグネットに瞬間的に電流を流して磁場を発生させる。本マグネットの最大磁場は 16 T である。光源としてはガン発振器、後進光波管 (BWO) を使用する。本講座には、ガン発振器は 30 GHz から 160 GHz までのものがほぼ 10 GHz 毎にあり、これらに 2 通倍器、3 通倍器を組み合わせ 180 GHz、210 GHz、240 GHz、260 GHz、300 GHz、315 GHz の発振が可能である。BWO に関しては発振管を変えることによりおよそ 200 GHz から 1.2 THz までの領域をほぼ連続的にカバーできる。圧力セルの最大の特徴は入射する電磁波が圧力セル内にセットされたサンプルを透過するように、プラグ、ピストン、バックアップと呼ばれる部品をサファイアにした点である (図 11)。圧力セルはマグネットの内部に挿入され、セルの上下はライトパイプにつながっている。光源から発せられた電磁波は、ライトパイプを通過して圧力セル内部のサンプルまで導かれ、サンプルを透過した電磁波を InSb 検出器で検出する。InSb 検出器では透過光強度の変化を電流の変化として取り出すことが出来、増幅器を経てデジタルメモリーへと送られ、パソコンに取り込まれる。磁場は図 10 に示す様にピックアップコイルにより検出する。即ちパルス磁場発生時にピックアップコイルに生ずる誘導起電力をデジタルメモリーに取り込み、パソコンへと送る。

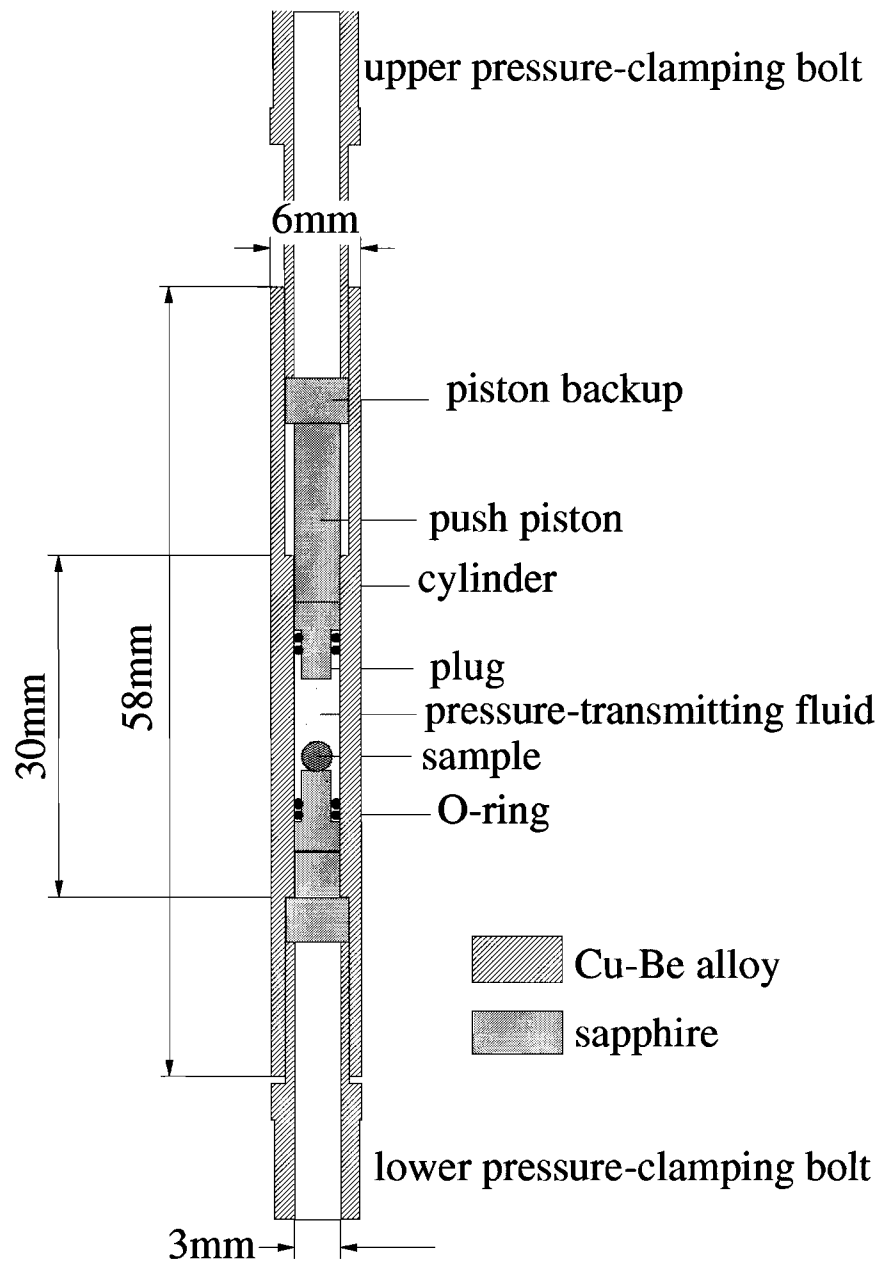


図 11: サファイアピストンを使用したクランプ式ピストンシリンダー型圧力セル。

クライオスタットについて クライオスタットは液体ヘリウム温度 (4.2 K) 以上での温度変化の測定に対応したクライオスタット (温度変化型、図 12)、液体ヘリウムをポンピングすることにより液体ヘリウム温度以下での測定が可能なクライオスタット (pumping-He 型) の 2 種類を作製した。これらのクライオスタットの基本的な設計は [41, 42, 43] に基づいている。二つのクライオスタットの相違は熱電対の有無と、マグネットの取り付け位置の高さだけであるため、図には温度変化型のクライオスタットのみ示した。

クライオスタットはいずれも最大磁場 16 T までのソレノイドマグネットを有する。発生磁場はコンデンサーバンクの充電圧により調節する。装置系は単純な LC 回路で置き換えることが出来、パルス磁場は近似的に正弦的に時間変化すると考えることが出来る。マグネット銅線の抵抗が充分小さいとして、コンデンサーの容量 C が $C = 22 \text{ mF}$ 、マグネットのインダクタンス L が $L = 2.6 \text{ mH}$ 程度であるので、パルス幅は $\sqrt{LC} \sim 7 \text{ msec.}$ 程度である。図 13 はマグネット付近の拡大断面図である。圧力セルはディテクターフォルダーから伸びた外径 6 mm のライトパイプに熱収縮チューブで固定され、ソレノイドマグネットの内部に挿入される。圧力セルの電磁波入射側には 6ϕ から 3ϕ へのコーンが取り付けられており、圧力セル内部にスムーズに電磁波が入射する様にされている。光源から圧力セル側に下りてきたライトパイプにはその先端に FRP パイプが固定され、FRP 上にはピックアップコイルが巻かれている。そしてこのピックアップコイルはマグネットの高さ方向のちょうど中心に位置する様に固定されている。圧力セルはセル内部の試料位置がちょうどピックアップコイルの位置と同じ高さに来る様に、従ってマグネットのちょうど中心に来る様に調節され、固定される。測定中、InSb デテクターは常に液体ヘリウム中にあり感度が保たれている。

温度変化型のクライオスタットでは、磁場を発生した際にマグネットに発生するジュール熱を利用して液体ヘリウムを蒸発させ、液体ヘリウムの液面を試料位置より下げてヒーターで温度調節を行うことにより 4.2 K 以上での測定を行う。従ってマグネットの位置は pumping-He 型に比べて高い位置に設けられている。最高温度は 70 K 程度である。温度は、FRP パイプ上のピックアップコイルとほぼ同じ高さに取り付けられた金鉄-銀熱電対によって検出する (図 13)。熱電対は圧力セル内部の温度を直接測定しているわけではないが、熱電対の示す温度がほぼ一定値を示してから 2、3 分待てば、示された値が圧力セルの試料空間の温度とほぼ等しくなることを確認した。

pumping-He 型のクライオスタットでは、密閉したデュワー内を減圧することにより 4.2 K 以下での測定を行う。最低温度は 1.7 K 程度である。測定中、圧力セルは常にヘリウムの液面下であり、ヘリウムの温度が圧力セルに充分伝わる様にして測定を行う。液体ヘリウムの蒸発に対して、出来るだけ長時間測定が出来るようにするため、マグネットが温度変化型のクライオスタットに比べ低い位置に取り付けられている。また熱電対はなく、温度はデュワー内のヘリウムの蒸気圧により求める。

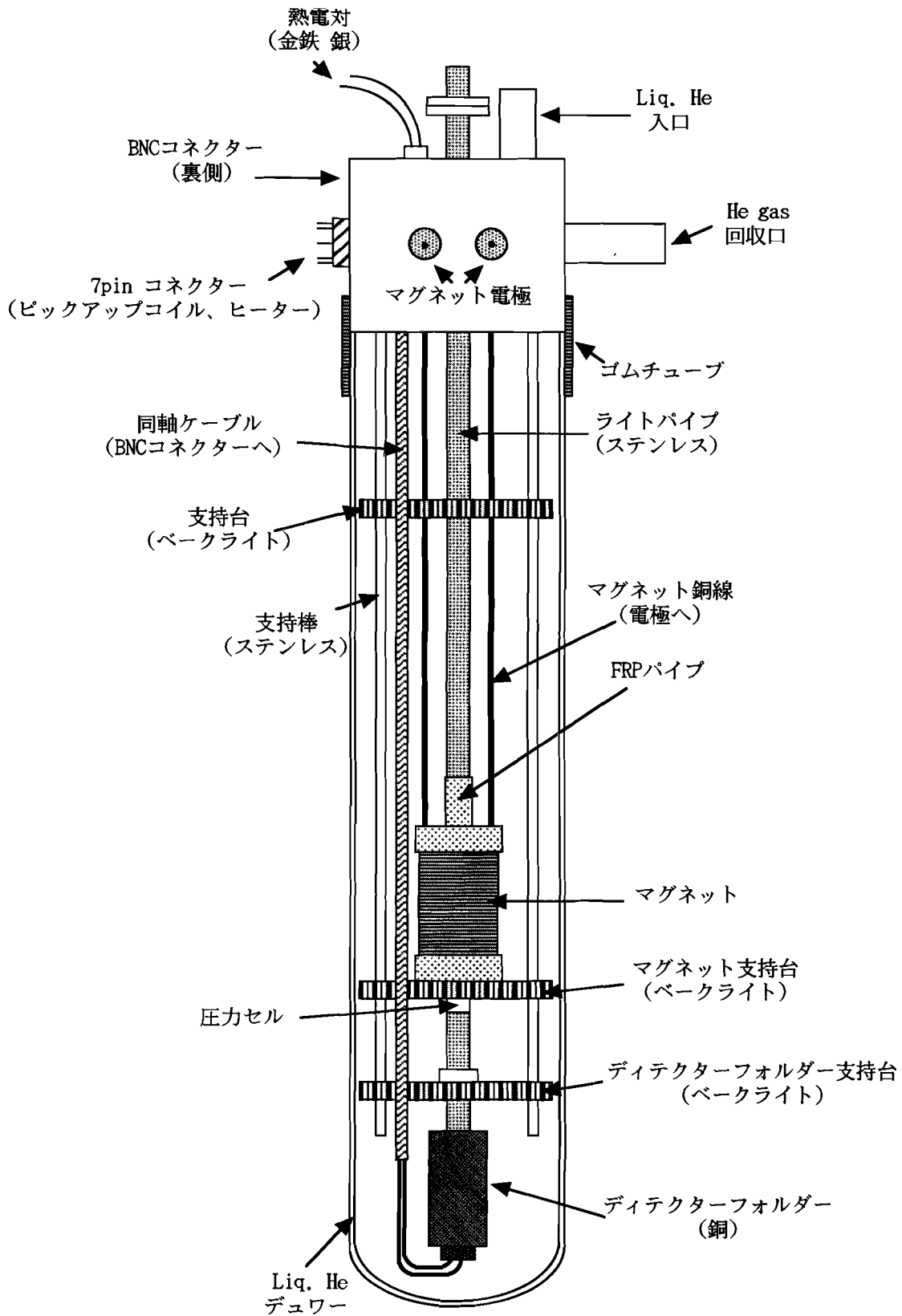


図 12: 作製した温度変化型クライオスタット.

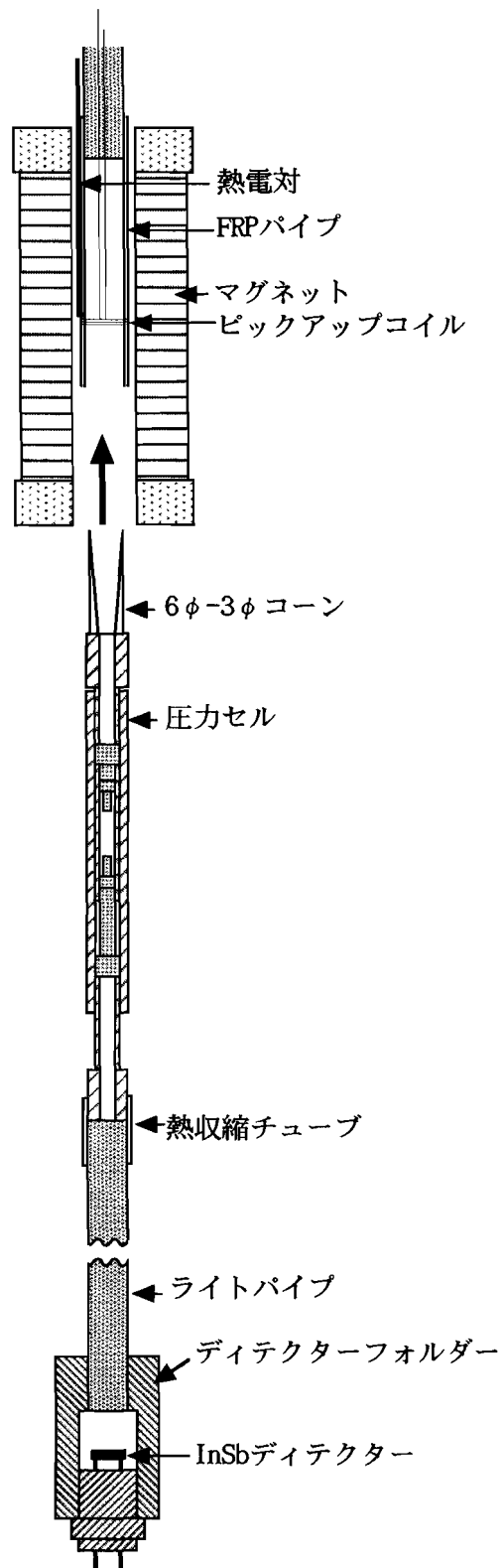


図 13: クライオスタットのマグネット付近の拡大断面図.

圧力セルについて 静水圧を発生させる圧力セルとしてはピストンシリンダー型のものを採用した。図 11 に示した ESR 用圧力セルは、基本的な設計は Uwatoko らによって開発された帯磁率測定等で広く用いられている圧力セル [44] に基づく。シリンダーの外径は 6 mm、内径は 3 mm である。シリンダー、ボルトは Cu-Be 製で、硬い非磁性の材料としてピストンシリンダー型圧力セルに広く用いられているものである。内部の部品は電磁波が透過する様に全てサファイアで作製した。圧力セルとしてピストンシリンダー型を採用したのは、アンビル型に比べ試料空間を大きくすることが出来るからである。例えばサファイアアンビルを使用した X-band ESR 装置では試料空間が $0.8 \sim 1.5\phi \times 0.3 \sim 0.6\text{mm}$ であったのに対し [14]、本圧力セルでは試料空間は加圧前で最大で $3\phi \times 12\text{mm}$ 程度である。透過型では試料量は直接、信号の強度に効く。サンプルはシリンダー内部の直径 3 mm の部分に圧力媒体とともにセットされる。プラグとそれにつけられた Oリングによって試料空間は完全に密閉され、油圧ポンプでピストンを上下から押すことでサンプルに静水圧が加えられ、上下のボルトを締めてその加圧状態が保たれる。

圧力セルのセッティングで最も重要なことは、加圧時にサファイア部品の平行が充分保たれているかどうかという点である。サファイアは非常に硬いが延性に乏しく、従ってセッティング時のほんのわずかなずれで加圧時に容易に割れてしまう。サファイアが割れると試料空間の圧力が一部解放されるばかりでなく、実験時に電磁波の散乱を引き起こす。この散乱は透過光強度を減少させ、またしばしば試料空間内の電磁波の干渉を引き起こし吸収波形のひずみやシグナルの分裂を招く。これを避けるため、我々は図 11 のバックアップとボルトの間に、真鍮あるいは銅製の厚み 0.5 ~ 1.0 mm のリングを入れた。こうすることでサファイアの加圧時の割れは軽減する様である。これは、加圧時に各サファイア部品の最も安定な位置関係を保つ様にリングが潰れ、クランプ時にもその位置関係が保たれる為であると考えられる。

まずこの圧力セルのテストを行った。実験は埼玉大学上床助教授（当時、現東大物性研助教授）の協力を得て行った。圧力較正にはスズ（ニラコ製、純度 99.999%）の超伝導転移温度の圧力変化を利用した。この方法は圧力下帯磁率測定で広く行われている較正方法である。スズの超伝導転移温度 T_c は SQUID（Quantum Design Co. Ltd.）によって磁化の変化から決定した。常圧下と圧力下での T_c の差 ΔT_c は次の様な式

$$\Delta T_c(\text{K}) = 4.63 \times 10^{-2}P(\text{kbar}) - 2.16 \times 10^{-4}P^2(\text{kbar}) \quad (1)$$

に従うことがよく知られており [45]、この式を用いることで 3 K 付近での圧力セル内部の圧力を知ることが出来る。図 14 は典型的な常圧下と圧力下におけるスズの磁化の温度依存性を示したものである。図中の矢印を付した温度で磁化が急激に減少しており、スズが完全反磁性状態すなわち超伝導状態に転移したことを示している。室温で油圧ポンプにより様々な荷重を加え、その時の 3 K 付近での圧力セル内部の圧力を求めて両者の関係を示したのが図 15 である。この圧力セルでは最高で 3.5 kbar 程度までの圧力を達成することが出来た。これ以

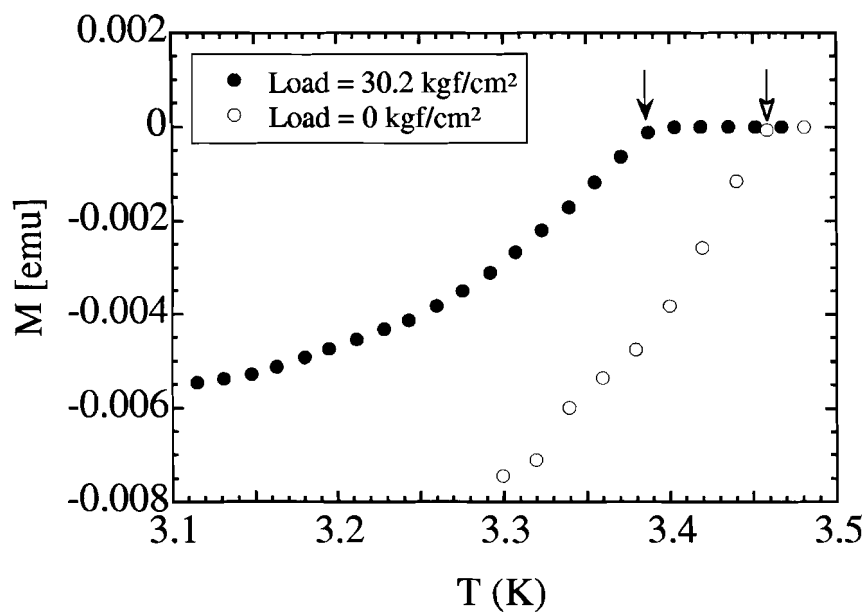


図 14: いくつかの荷重下におけるスズの磁化の温度依存性.

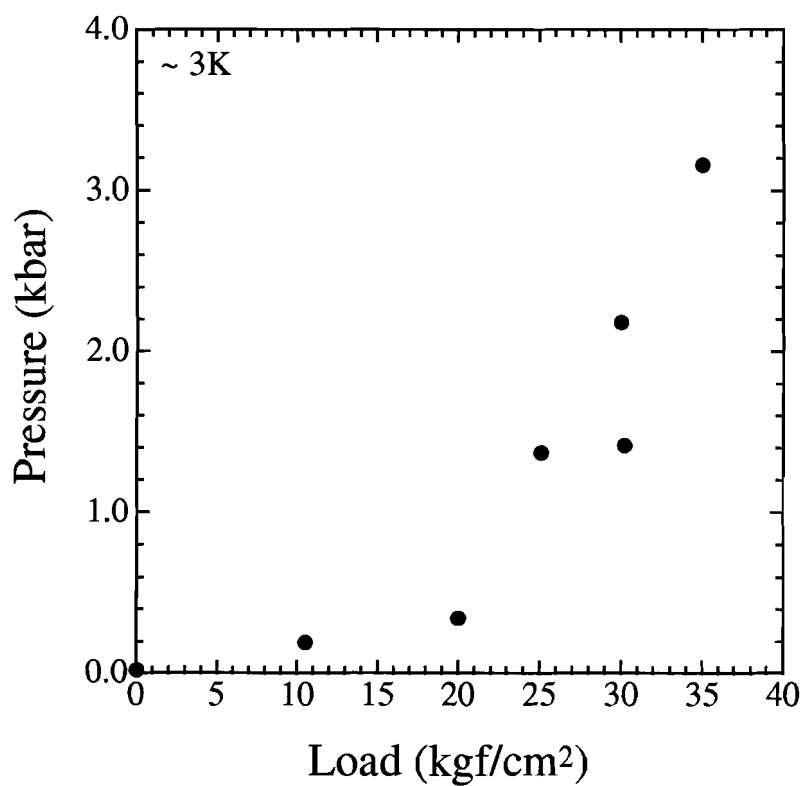


図 15: 室温における荷重 (Load) と 3 K 付近における圧力セル内部の圧力との関係.

上の圧力ではシリンダーがわずかに膨らんでしまう。圧力を制限しているのはシリンダーの内外径比であり、この比を大きくすれば発生圧力は更に高くなると思われる。尚、この図15を使って室温での荷重から低温での圧力セル内部のおよその圧力を見積もることが出来る。しかし実際には、圧力セルのセットの仕方、特に上下のボルトの締め具合などにより、内部の圧力は図15で見積もられる圧力とは多少異なる場合が多く、第2.3節で後述する様に、本研究ではこの較正図に頼らない新しい圧力較正方法を見出した。

次に圧力媒体及びサンプルが無い状態での圧力セルの電磁波の透過度を調べた。測定は4.2 Kで行い、光源としてはガン発振器（50～315 GHz）を用いて行った。図16は、透過度の周波数依存性を示したものである。透過度は4.2 K、圧力セルがない場合での透過光強度で規格化されている。80 GHzよりも低周波数側、また150 GHz程度以上の高周波数では透過度

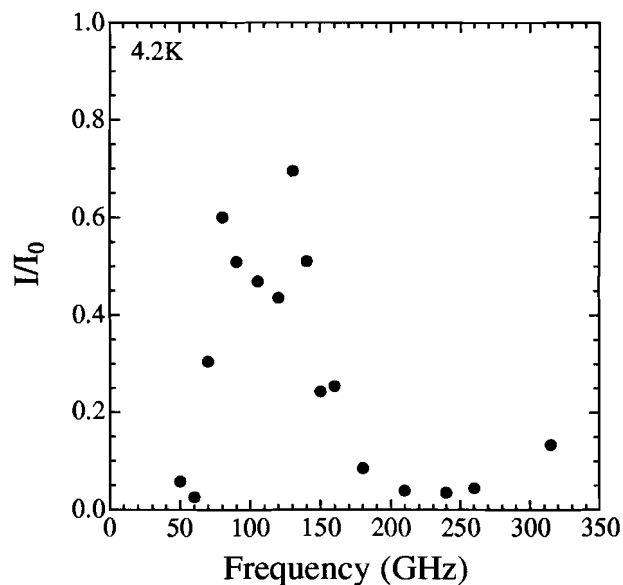


図 16: 4.2 K における圧力セルの透過度。

が低くなっている。先述した様に、圧力セルの内径は3 mmでありこれを導波管と考えると遮断周波数は100 GHzに対応する。80 GHzよりも低周波数側で透過度が低くなっているのはそのためであると考えられる。一方高周波数側で透過度が低くなっているのは、電磁波の直進性が大きくなり、圧力セルの3 mmのスポットに電磁波が入射する際に何回かの反射が生じ、電磁波の強度が減衰したためではないかと考えられる。このことから高周波数側においては光軸合わせに注意が必要であることが分かった。尚、光軸を調節し光源として、BWOを用いた実験においては、460 GHz付近（共鳴磁場～16 T）までの測定に成功している（文献[33]、あるいは第3.1節）。

圧力媒体について ESR 測定用の圧力媒体としては、ESR 信号を持たないこと、使用する電磁波に対して出来るだけ透明であることが望まれる。他の圧力下での様々な測定では、Fluorinert (住友スリーエム社製)、Fomblin oil (アウジモント社製)、Daphne oil (出光興産製) などが化学的に安定かつ不活性であり、比較的静水圧性の高いものとして知られている。図 17、18 に、それぞれ 4.2 K におけるこれら圧力媒体の ESR 測定結果、及び電磁波の透過度の周波数依存性を示した。いずれもほとんど ESR 信号は観測されず (図 17)、また

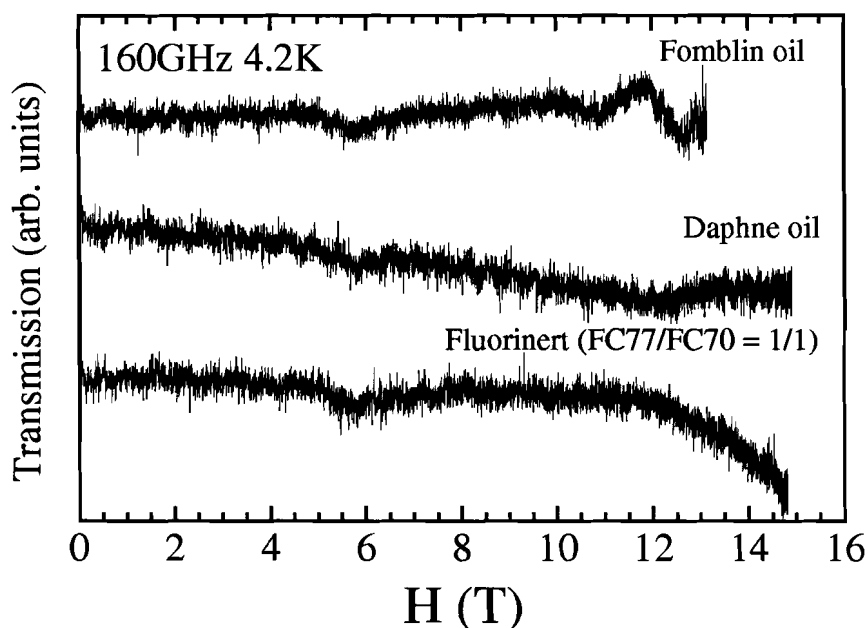


図 17: 4.2 K、160 GHz における圧力媒体の ESR 測定。

広い周波数範囲にわたって、ESR 測定が十分出来る程度に電磁波が透過する (図 18) ことがわかった。透過度という点に限れば、Fomblin oil が他の倍程度で最もよい媒体であると言えるが、入手のしやすさから我々は主に Fluorinert を使用している。

Fluorinert はフッ素系不活性液体で、特性の異なるいくつかの商品があるが、本研究では圧力媒体として広く使用されている FC77 (流動点 163 K) 及び FC70 (流動点 248 K) の 1:1 混合液を使用している。一般には圧力媒体が固化する際に、試料に対する圧力が異方的になり静水圧性が損なわれる可能性がある。流動点の異なる二種の混合液体を用いるのは、固化温度を不明瞭にし低温まで静水圧性を出来るだけ保つためである。またクランプ式の圧力セルを用いる場合、温度を変えて測定を行う際には液体の圧力媒体を用いている以上、温度の低下に伴う圧力の変化は避けられない。これについては、クランプ式ピストンシリンダー型圧力セルで液体の媒体を用いた際の圧力変化が測定されている。図 19 は、圧力媒体として *n*-pentane-isoamyl alcohol を用いた際の温度の低下に伴う圧力変化を示したものである [46]。この図より明らかな様に、室温でクランプした圧力は温度の低下とともに減少し、圧力によ

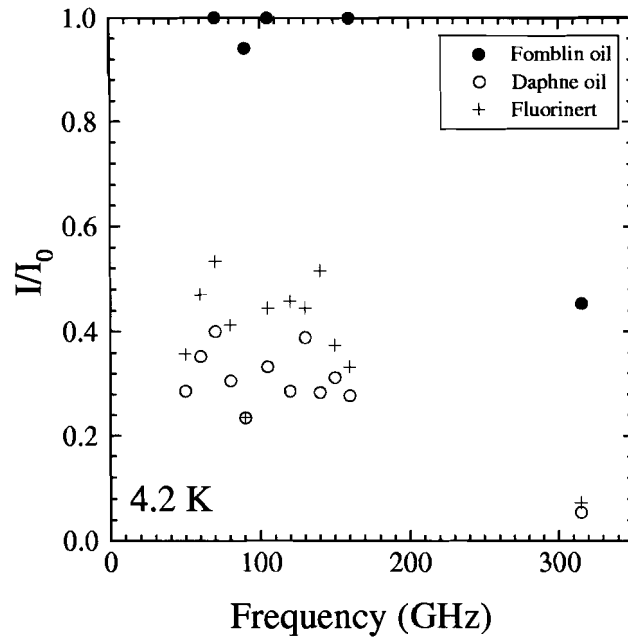


図 18: 4.2 K における圧力媒体の透過度の周波数依存性.

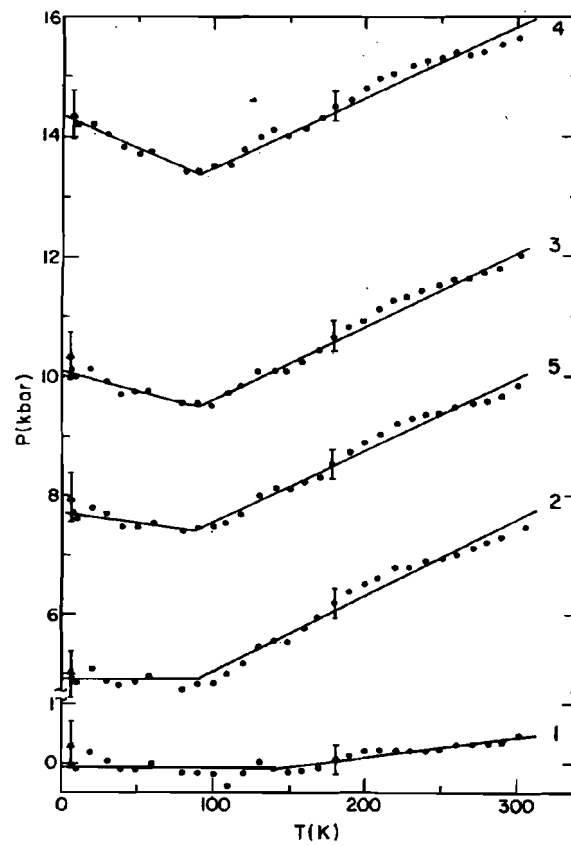


図 19: 圧力媒体として *n*-pentane-isoamyl alcohol を用いた際の温度の低下に伴う圧力変化 [46].

らず 2 kbar 程度減少する。最低温度での圧力が 8 kbar 程度を越える場合 (図中の run 3、4、5)、窒素温度付近で圧力が最小となり、温度の低下とともに増加する。一方最低温度での圧力が 5 kbar 程度以下の場合、液体窒素温度以下で圧力の変化がほとんど無い。このような振る舞いは媒体の種類によって異なると考えられるが、本研究で開発したシステムでの測定領域 (最大圧力 3.5 kbar、温度領域 1.7 K ~ 70 K) では、温度の変化に伴う圧力の大きな変化はほとんど無いと期待される。

2.2 エディカレントの影響

2.2.1 磁場遮蔽効果とその見積もり

磁場の遮蔽効果 パルス磁場中に置かれた導体には時間的に変化する磁場のためにエディカレントが発生する。圧力セルは図 20 に示した様にソレノイド型マグネットの中にあり、一方磁場を検出するピックアップコイルは圧力セルの外側にあるため、実際に検出される磁場と試料が感ずる磁場との間に差異が生ずると考えられる。

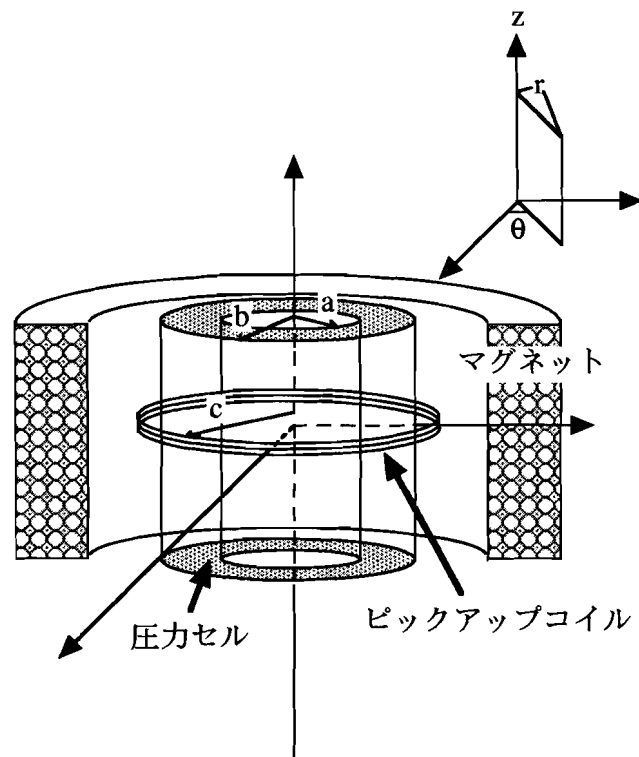


図 20: 試料付近のマグネット、ピックアップコイル、圧力セルの位置関係を模式的にあらわしたもの。a、b、cはそれぞれ、圧力セルの内半径、外半径、ピックアップコイルの半径を示す。

図 21 は様々なコンデンサーバンクの充電圧に対して得られた、圧力セル内部にある DPPH のスペクトルを示したものである。同じ 105 GHz の周波数で測定しているにもかかわらず、

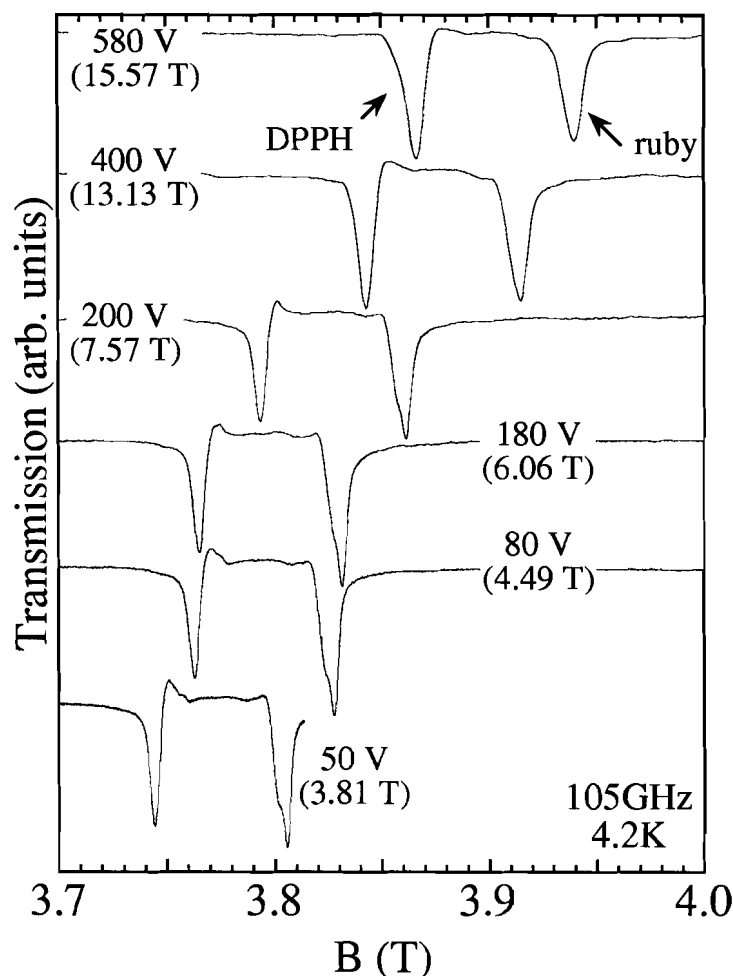


図 21: 105 GHz、4.2 K、圧力セル中にある DPPH に関して、様々なコンデンサーバンクの充電圧に対して観測されたスペクトル。ピックアップコイルで検出される磁場は充電圧が 50 V の場合の DPPH の共鳴磁場で較正されている。各スペクトルについて、充電圧と共に最大磁場を示した。DPPH の高磁場側に見られる吸収は ruby の S_z が $-1/2$ から $1/2$ への遷移に起因する吸収。

充電圧の増加、従って最大磁場の増加に伴って共鳴磁場が高磁場側にシフトするという系統的な変化が観測された。パルス時間幅は 7 msec. 程度で一定であるので、この結果は共鳴をより短時間側で観測するほど高磁場側にシフトすることを示している。図 22 は、それぞれの充電圧での DPPH の共鳴磁場 B_V と充電圧 50 V で観測した DPPH の共鳴磁場 B_{50V} の比 (B_{50V}/B_V) を、共鳴を観測した時間に対してプロットしたものである。図 22 より明らかな様に一定の半パルス幅 ($t'_{max} \sim 3.5$ msec.) に対して共鳴磁場がより早い時間で観測されるほど B_{50V}/B_V は小さくなっている。

この様な結果が得られた理由を図 22 の挿入図で定性的に説明する。時間 t_1 において、印加磁場が共鳴条件を満たしても ($B_{pu} = B_B$)、圧力セル内部では発生したエディカレントによる外部磁場と反対向きの磁場によりわずかに遮蔽される ($B_{in} = B_A$)。そして時刻 t_2 におい

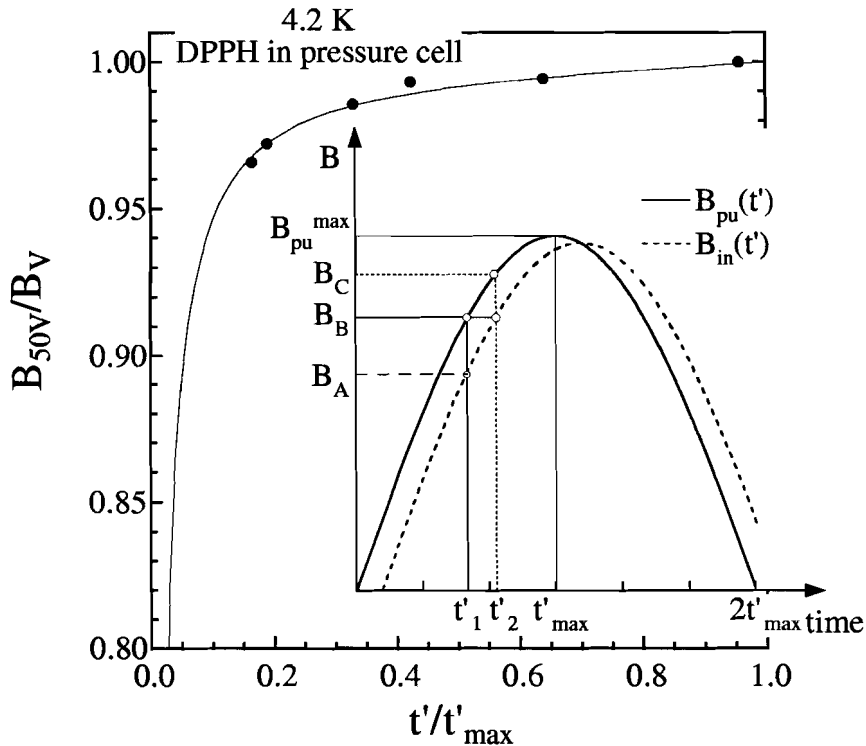


図 22: 4.2 K、圧力セル中にある DPPH に関して、 B_{50V}/B_V を共鳴を観測した時間 t' に対してプロットしたもの。横軸は半パルス幅 t'_{max} で規格化した。実線は式 (42) によるフィッティング。挿入図は、ピックアップコイルによって検出する磁場 $B_{pu}(t')$ (実線) と圧力セル内部の磁場 $B_{in}(t')$ (点線) を模式的にあらわしたもの。 B_{pu}^{max} はピックアップコイルで検出する最大磁場。

て圧力セル内部の磁場が共鳴条件を満たした時 ($B_{in} = B_B$)、外部磁場はそれよりわずかに高い磁場に到達している ($B_{pu} = B_C$)。即ち、常にピックアップコイルで検出する磁場 B_{pu} が圧力セル内部の磁場 B_{in} に比べて大きくなる。図 23 は外部磁場と磁場の掃印速度の関係を模式的に表したものである。外部磁場は正弦的に変化するので、磁場の掃印速度 (dB/dt) は余弦的に変化する。このため、パルス磁場発生直後では掃印速度が最大となり、エディカレントによる磁場の遮蔽効果も最大になると考えられる。一方最大磁場付近では掃印速度は 0 に近くなり、エディカレントによる磁場の遮蔽効果が非常に小さいと期待される。従って、図 21 の 50 V の充電圧で観測された DPPH の共鳴磁場は、最大磁場付近、即ち磁場の掃印速度が非常に遅い領域で観測していると考えられ、ピックアップコイルで検出した磁場は、ほぼ正しく圧力セル内部の磁場 B_{in} を反映していると考えられる。一方、他の充電圧で観測した共鳴はこれよりも磁場掃印速度の速い領域で共鳴を観測していたと考えられ、ピックアップコイルで検出する磁場は、磁場の遮蔽効果分だけ高磁場側にシフトすると考えられる。

この様に金属製の圧力セルをパルス磁場中で使用する際には、磁場の遮蔽効果は大なり小なり避けられない。しかもその遮蔽効果は磁場の掃印速度に依存するため、ピックアップコ

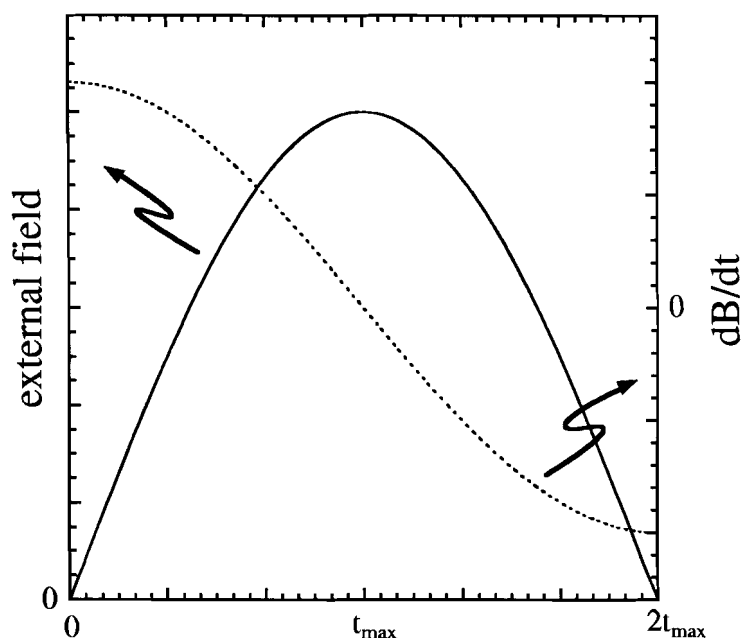


図 23: 外部磁場（実線）と磁場の掃印速度 dB/dt （点線）の関係を模式的に表したもの。

イルが圧力セルの外部にある場合には磁場の絶対値の評価には注意が必要である。このことは同時に、圧力セルとパルス磁場を用いる ESR 測定においては、磁場の遮蔽効果による共鳴磁場等の変化と、圧力による試料の本質的な変化とを見誤る可能性があることを示唆している。圧力セル内部の磁場を正しく測定するための唯一の方法は、サファイアピストン等にピンホールを開けて圧力セル内部にピックアップコイルを設けることであるが、サファイアピストン等にピンホールを開けた場合、おそらくそのピンホールを中心に局所的なひずみが生じ、加圧によって容易にサファイア部品が割れてしまうと考えられる。従ってこの方法は適用できない。そこで以下に述べる様に定量的に磁場の遮蔽効果による誤差を評価する方法を採用した。これにより、どの様な点に留意して測定を行えば、どの程度の精度まで圧力による本質的な変化を議論できるかが明らかになる。

磁場の定式化 ここではエディカレントによる磁場の遮蔽効果を考慮に入れ、圧力セル内部の磁場、ピックアップコイルで検出する磁場を定式化することが目的である。以下の計算には文献 [47] を参考にした。まず図 20 に示した様に、 z 軸をマグネット、ピックアップコイル、圧力セルの中心軸とし、 (r, θ, z) によって円筒座標を定義する。考えているサンプル付近の領域 (~ 5 mm) はマグネットの長さ (50 mm) に比べ十分小さいとし、この領域での磁場の r 成分、 θ 成分は無視する。また圧力セルとマグネットの中心軸は一致しているので、 z 軸に関して磁場は対称である。これにより磁場成分としては z 成分 $B_z(r, t)$ のみを扱えばよい。ここで更に圧力セルの外部の磁場 $B_{z,ex}(t)$ ($r \geq b$) 及び内部の磁場 $B_{z,in}(t)$ ($r \leq a$) は r によらず均一であるとする。圧力セルのシリンダー部分 ($a \leq r \leq b$) に関して解くべき Maxwell

方程式は、

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \sigma \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (3)$$

である。ここで式 (2) において変位電流の項は無視した。これはパルス磁場のパルス幅が 7 msec. 程度で、正弦波としての振動数が 70 Hz 程度と非常に遅いからである。これらの円筒座標表示はそれぞれ、

$$-\frac{\partial H_z(r, t)}{\partial r} = \sigma E_\theta(r, t) \quad (4)$$

及び、

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r E_\theta(r, t))}{\partial r} = -\mu \frac{\partial H_z(r, t)}{\partial t} \quad (5)$$

である。ここで σ 、 μ はそれぞれシリンダーの伝導度、透磁率である。また $E_\theta(r, t)$ は電場の θ 成分を表す。電場に θ 成分のみが発生するのは、磁場が z 成分のみからなるとしたからである。式 (4)、(5) より次式が得られる。

$$\frac{\partial^2 H(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial H(r, t)}{\partial r} - \sigma \mu \frac{\partial H(r, t)}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

簡単のため以下では添え字 z 、 θ は省略する。ここで $H(r, t)$ の Laplace 変換 $L[H(r, t)]$ を、

$$H_s(r) = L[H(r, t)] = \int_0^\infty H(r, t) e^{-st} dt \quad (7)$$

と定義する。ここで s は Laplace 変換の助変数である。式 (6) の Laplace 変換は、

$$L\left[\frac{\partial H(r, t)}{\partial t}\right] = sH_s(r) - H(r, 0) \quad (8)$$

であることを用いると、

$$\frac{\partial^2 H_s(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial H_s(r)}{\partial r} - \sigma \mu s H_s(r) = 0 \quad (9)$$

となる。ここで $H(r, 0) = 0$ とした。式 (9) より $H_s(r)$ の解として、

$$H_s(r) = AI_0(kr) + BK_0(kr) \quad (10)$$

が得られる。ここで $I_0(kr)$ 及び $K_0(kr)$ はゼロ次の第二種 Bessel 関数、 A と B は定数、 k は $k = \sqrt{\sigma \mu s}$ で定義される量である。 s は周波数の次元を持っているので、 $\sqrt{2}/k$ はパルス磁場のシリンダーに対する表皮深さに相当する。

さて $r = a$ 、 b における磁場の連続性から、

$$H_s(a) = AI_0(ka) + BK_0(ka) = H_{s,in} \quad (11)$$

$$H_s(b) = AI_0(kb) + BK_0(kb) = H_{s,ex} \quad (12)$$

が得られる。ここで、 $H_{s,in}$ 、 $H_{s,ex}$ はそれぞれ、圧力セル内部 ($r \leq a$) の磁場 $H_{in}(t)$ 、及び圧力セル外部 ($r \geq b$) の磁場 $H_{ex}(t)$ の Laplace 変換を示す。式 (11)、(12) から定数 A 、 B を求め式 (10) に代入すると、

$$H_s(r) = \frac{1}{dg - ef} [\{gI_0(kr) - fK_0(kr)\} H_{s,in} + \{dK_0(kr) - eI_0(kr)\} H_{s,ex}] \quad (13)$$

が得られる。ここで d 、 e 、 f 、 g はそれぞれ $d = I_0(ka)$ 、 $e = K_0(ka)$ 、 $f = I_0(kb)$ 、 $g = K_0(kb)$ である。

さて式 (5) の Laplace 変換は、

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(rE_s(r))}{\partial r} = -\mu s H_s(r) \quad (14)$$

である。圧力セル内部の領域 $r \leq a$ においては $H_{in}(t)$ は距離 r に依存しない。従って $r = a$ ごく近傍のシリンダ領域においては、式 (14) より、

$$E_s(a) = -\frac{1}{2} a \mu s H_s(a) \quad (15)$$

が成立する。更に式 (4) より $r = a$ の境界において、

$$\sigma E_s(a) = -H'_s(a) \quad (16)$$

が得られる。式 (15)、(16) を境界条件とする。ここで $H'_s(a)$ は

$$H'_s(a) = AI'_0(ka) + BI'_0(ka) \quad (17)$$

であり、 $I'_0(ka)$ などは、

$$I'_0(ka) = \left. \frac{\partial I_0(kr)}{\partial r} \right|_{r=a} \quad (18)$$

と定義する。式 (15) と式 (16) から $E_s(a)$ を消去して得られた式と、式 (13) において $r = a$ としたものとを連立することにより、

$$\frac{H_{s,in}}{H_{s,ex}} = \frac{2(de' - d'e)}{ak^2(dg - ef) + 2(e'f - d'g)} \quad (19)$$

が得られる。 d' などの ' は式 (18) で定義した通りである。式 (19) を式 (13) に代入して、 $H_s(r)$ は次の様に表される。

$$H_s(r) = \left\{ \frac{gI_0(kr) - fK_0(kr)}{\alpha} \frac{2\beta}{a\mu\sigma\alpha s + 2\gamma} + \frac{dK_0(kr) - eI_0(kr)}{\alpha} \right\} H_{s,ex} \quad (20)$$

ここで α 、 β 、 γ はそれぞれ $\alpha = dg - ef$ 、 $\beta = de' - d'e$ 、 $\gamma = e'f - d'g$ とする。

さて式 (20) の {} 内の第一項に含まれる $gI_0(kr) - fK_0(kr)$ を r 、 b について Taylor 展開すると

$$\ln(r/b) + O[(kb)^2] + O[(kr)^2] \quad (21)$$

となるが、 $\sqrt{2}/k$ がシリンダーへの表皮深さに対応していることと、この表皮深さが b に対して十分に長いこと（後述）、即ち $(kb)^2 \ll 1$ であることを利用すると、 $r \simeq b$ を除いては高次の項は無視できて、

$$gI_0(kr) - fK_0(kr) \simeq \ln(r/b) \quad (22)$$

と近似できる。同様に $(ka)^2 \ll 1$ 、 $(kb)^2 \ll 1$ を利用すると、 $\alpha \simeq \ln(a/b)$ 、 $\beta \simeq 1$ 、 $\gamma \simeq 1$ と近似できる。尚 α 、 β 、 γ は変数 r を含まないので r に無関係に近似できる。 $r \simeq b$ においては式(21)の第一項が ~ 0 となるため式(22)の様な近似は出来ない。ところが式(20)内の第二項に含まれる $dK_0(kr) - eI_0(kr)$ が、

$$\ln(a/r) + O[(ka)^2] + O[(kr)^2] \quad (23)$$

と展開できるので、この項が $r \simeq b$ においては高次の項が無視できて、

$$dK_0(kr) - eI_0(kr) \simeq \ln(a/r) \quad (24)$$

と近似できるだけでなく、 $\{$ 内の第一項が $dK_0(kr) - eI_0(kr)$ を含む第二項に比して無視できる。同様に $r \simeq a$ では $\{$ 内の第二項は第一項に比して無視できる。従って式(20)は

$$H_s(r) = \left\{ \frac{\ln(r/b)}{\ln(a/b)} \frac{1}{1 + \tau s} + \frac{\ln(a/r)}{\ln(a/b)} \right\} H_{s,ex} \quad (25)$$

と近似できる。ここで、

$$\tau = \frac{1}{2} a^2 \mu \sigma \ln \frac{b}{a} \quad (26)$$

である。 $H_{ex}(t) = H_0 \sin \omega_0 t$ とすると、式(25)のLaplace 逆変換から、

$$H(r, t) = \frac{\ln(r/b)}{\ln(a/b)} \frac{1}{\tau} \int_0^t e^{-\frac{t-t'}{\tau}} H_0 \sin \omega_0 t' dt' + \frac{\ln(a/r)}{\ln(a/b)} H_0 \sin \omega_0 t \quad (27)$$

$$= \frac{\ln(r/b)}{\ln(a/b)} H_0 \left\{ \cos \phi \sin(\omega_0 t - \phi) + \frac{\omega_0 \tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2} e^{-\frac{t}{\tau}} \right\} + \frac{\ln(a/r)}{\ln(a/b)} H_0 \sin \omega_0 t \quad (28)$$

が得られた。ここで

$$\tan \phi = \omega_0 \tau \quad (29)$$

である。式(28)の $\{$ 内の第二項は外部磁場の遮蔽効果によるダンピングを表し、 τ はその緩和時間と考えられる。 τ はパルス幅に比べて十分に小さい（後述）ので、式(28)の $\{$ 内の第二項は速やかにゼロに向かう。この項を無視し、各領域における磁場として以下のものが得られた。

$$B_{in}(t) = \mu' H_{in}(t) = \mu' H_0 \cos \phi \sin(\omega_0 t - \phi) \quad (30)$$

$$B(r, t) = \mu H(r, t) = \frac{\ln(r/b)}{\ln(a/b)} \mu H_{in}(t) + \frac{\ln(a/r)}{\ln(a/b)} \mu H_{ex}(t) \quad (31)$$

$$B_{ex}(t) = \mu_0 H_{ex}(t) = \mu_0 H_0 \sin \omega_0 t \quad (32)$$

ここで μ' は圧力媒体の透磁率である。式 (30)、(32) より圧力セル内部の磁場 $B_{in}(t)$ は、エディカレントによって外部磁場 $B_{ex}(t)$ に対して ϕ だけ位相のずれを生じ、最大磁場が $\mu'/\mu_0 \cos \phi$ 倍になることが分かった。

さて我々が測定しているのはピックアップが検出する磁場 $B_{pu}(t)$ であり、これは

$$B_{pu}(t) = \frac{1}{\pi c^2} \int_0^{2\pi} d\theta \left\{ \int_0^a B_{in}(t) r dr + \int_a^b B(r, t) r dr + \int_b^c B_{ex}(t) r dr \right\} \quad (33)$$

で表される。以下では $\mu' \simeq \mu \simeq \mu_0$ として計算を行う。これより $B_{pu}(t)$ として、

$$B_{pu}(t) = G\mu_0 H_{in}(t) + (1 - G)\mu_0 H_{ex}(t) \quad (34)$$

が得られる。ここで G は、

$$G = \frac{a^2 - b^2}{2c^2 \ln \frac{a}{b}} \quad (35)$$

であり、圧力セルの内外径及びピックアップコイルの半径のみで決まる量である。 $H_{in}(t)$ 、 $H_{ex}(t)$ は式 (30)、(32) で与えられる。式 (34) を整理し、

$$B_{pu}(t) = \mu_0 H_0 \cos \phi \sqrt{1 + (1 - G)^2 \tan^2 \phi} \sin(\omega_0 t - \psi) \quad (36)$$

但し、

$$\tan \psi = \frac{G \tan \phi}{1 + (1 - G) \tan^2 \phi} \quad (37)$$

が得られる。ピックアップコイルが磁場を検出し始める時間を 0 とし、 $t' = t - \frac{\psi}{\omega_0}$ とすると、最終的に、

$$\begin{aligned} B_{pu}(t') &= \mu_0 H_0 \cos \phi \sqrt{1 + (1 - G)^2 \tan^2 \phi} \sin \omega_0 t' \\ &= B_{pu}^{max} \sin \omega_0 t' \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} B_{in}(t') &= \mu_0 H_0 \cos \phi \sin(\omega_0 t' - \Delta) \\ &= \frac{B_{pu}^{max}}{\sqrt{1 + F^2}} \sin(\omega_0 t' - \Delta) \end{aligned} \quad (39)$$

が得られる。ここで

$$\tan \Delta = (1 - G) \tan \phi = F \quad (40)$$

$$B_{pu}^{max} = \mu_0 H_0 \cos \phi \sqrt{1 + F^2} \quad (41)$$

である。式 (38) よりピックアップコイルで最大磁場 B_{pu}^{max} の正弦的に時間変化する磁場を観測している時、圧力セル内部では式 (39) より、位相差が Δ だけ生じ、最大磁場が $1/\sqrt{1 + F^2}$ 倍になることが分かった。尚、この章では以後、 t' の ' ' はピックアップコイルが磁場を検出し始める時間を基準にしていることを示すものとする。

さて式 (38)、(39) の比から

$$\frac{B_{in}(t')}{B_{pu}(t')} = \frac{1}{1 + F^2} \left(1 - \frac{F}{\tan \omega_0 t'} \right) \quad (42)$$

が得られる。また

$$\tan \omega_0 t' = \frac{\frac{B_{pu}(t')}{B_{pu}^{max}}}{\sqrt{1 - \left\{ \frac{B_{pu}(t')}{B_{pu}^{max}} \right\}^2}} \quad (43)$$

であることを用いると、式 (42) から任意の時刻 t' において、

$$B_{in} = \frac{1}{1 + F^2} \left\{ B_{pu} - F B_{pu}^{max} \sqrt{1 - \left(\frac{B_{pu}}{B_{pu}^{max}} \right)^2} \right\} \quad (44)$$

が成立する。

図 22 の実線は $\omega_0 t' = (\pi/2)(t'/t'_{max})$ とし、 $B_{in} = B_{50V}$ として、式 (42) をフィッティングしたものであるが、式 (42) は測定値を良く再現している。ここでフィッティングパラメータは F のみであり、得られた F は $F = (8.56 \pm 0.37) \times 10^{-3}$ であった。また式 (35) より G はその形状から決定される ($a = 1.5$ mm、 $b = 3.0$ mm、 $c = 3.5$ mm)。この F と G 、及び式 (40) より $\tan \phi$ は $\tan \phi = (1.42 \pm 0.06) \times 10^{-2}$ となった。式 (26)、(29) より ω_0 を $\pi/2t'_{max}$ 、パルス幅 $2t'_{max}$ を 7 msec. として τ を求めると、 $\tau = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ msec. となりパルス幅に比べて十分に短い。従って式 (28) から式 (30) への近似が、特にパルス磁場発生後しばらくたってからは十分に成り立つ。またシリンダーの伝導度 σ は、 $\sigma = (3.2 \pm 0.2) \times 10^7$ S/m となった。またパルス磁場に伴う電磁場のシリンダーに対する表皮深さを $\sqrt{2/\mu_0 \sigma \omega_0}$ として見積もると 11 mm 程度になり、圧力セルのシリンダーの厚み (1.5 mm) に比べて充分長い。このことは電気伝導度が比較的高くても、振動する電磁場としてのパルス磁場はその周波数が 70 Hz 程度と非常に低いため、容易に金属に侵入できることを意味している。

遮蔽効果に伴う磁場の絶対値の誤差 実際の測定においては、ピックアップコイルで検出するのはパルス磁場発生時の誘導起電力 $V(t')$ であり、通常 g 値の知られた磁場マーカーの共鳴磁場が正しく与えられる様に較正する。即ち、

$$B_{pu,c}(t') = c \int_0^{t'} |V(t')| dt' \quad (45)$$

である。ここで $B_{pu,c}(t')$ は上記の方法で較正された磁場、 c は比例係数である。エディカレントによる遮蔽効果がない場合には、この方法により原理的には全ての測定領域に亘って磁場が正しく較正される。しかし遮蔽効果がある場合にはピックアップコイルで検出する磁場と圧力セル内部の磁場との間に位相差があるため、この方法では磁場マーカーの共鳴磁場においてのみしか正しくならない。図 24 はこの較正の様子を模式的に表したものである。即ち、ピックアップコイルで検出する磁場に相当する量 $\int_0^{t'} |V(t')| dt'$ を定数倍し、 g 値の知られた磁場マーカーの共鳴磁場 $B_{in}^M(t'_1) = h\nu/g\mu_B$ に一致する様に縦軸方向に拡大、縮小する (図 (b) の一点波線)。以下では上付きの添え字 M は、磁場マーカーに関するものであることを示す。このとき、較正されたピックアップコイルで検出する磁場 $B_{pu,c}$ と式 (38) で定

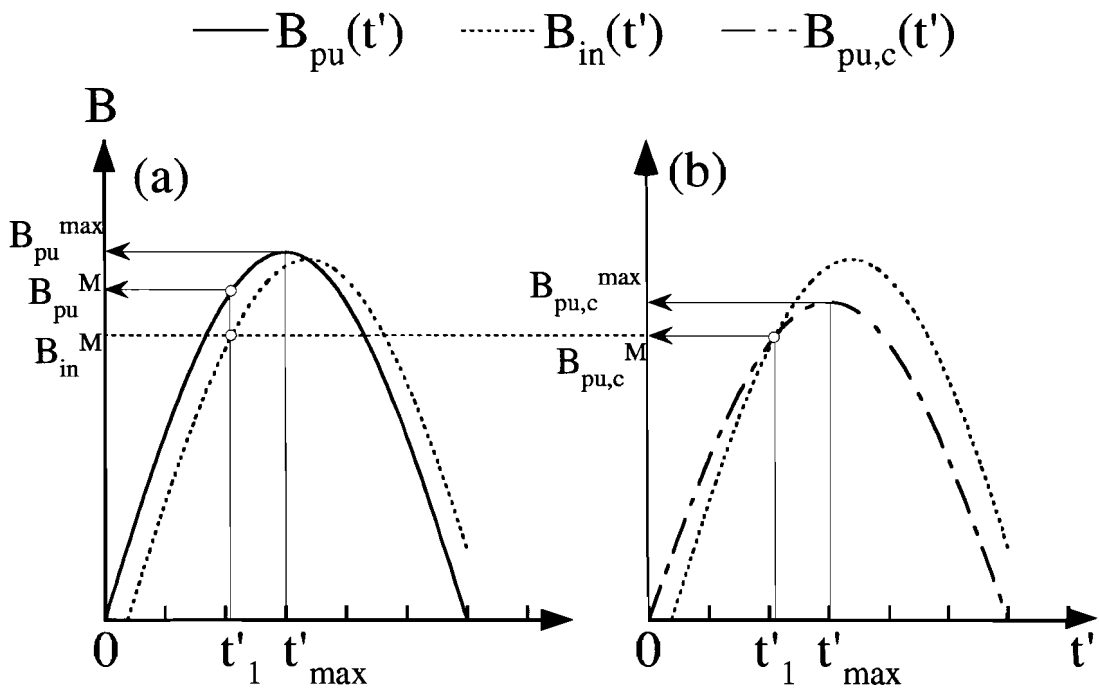


図 24: 式 (38)、(39) より得られたピックアップコイルで検出する磁場 $B_{pu}(t')$ と圧力セル内部の磁場 $B_{in}(t')$ の模式的な関係 (a)、及び校正されたピックアップコイルで検出する磁場 $B_{pu,c}(t')$ と $B_{in}(t')$ の模式的な関係 (b). $B_{pu,c}(t')$ は磁場マーカーの共鳴磁場 $B_{in}^M(t'_1)$ が一致する様に縦軸方向に拡大、縮小される.

式化したピックアップコイルで検出する磁場 $B_{pu}(t')$ との間には

$$B_{pu,c}(t') \propto B_{pu}(t') \quad (46)$$

という関係がある。

図 25 には、圧力セルを用いない場合と、用いた場合におけるルビーのスペクトルを示した。ルビーは第 2.3 節において詳述する様に、 $S = 3/2$ であること、一イオン異方性 (D 項) を有することを反映して磁場を c 軸方向に印加した場合、等間隔の三つの吸収 (低磁場側から a、b、c) が観測される。吸収 b の g 値は X-band ESR の測定から $g = 1.989$ と決定され、圧力セルを用いない場合、用いた場合のいずれも磁場はこの g 値で校正されている。図より圧力セルを用いた場合において、用いていない場合に比べ、吸収 a はより高磁場側に、吸収 c はより低磁場側にシフトして見える。このシフトは磁場の遮蔽効果によるものである。図 24 (b) より明らかな様に、校正されたピックアップコイルで検出する磁場では、磁場マーカーより低磁場側では遮蔽効果は正になり、高磁場側では見かけ上、負になっていることに対応する。また図 24 から、磁場マーカー付近では、ピックアップコイルで検出する磁場はほぼ正しいと期待されるが、磁場マーカーから離れるに従って真の磁場からのずれが大きくなると考えられる。図 25 の測定では、第 3.5 節で後述する MEM(TCNQ)₂ がルビーと同時に測定された。この MEM(TCNQ)₂ の g 値は圧力セルを用いない場合、用いた場合のいずれ

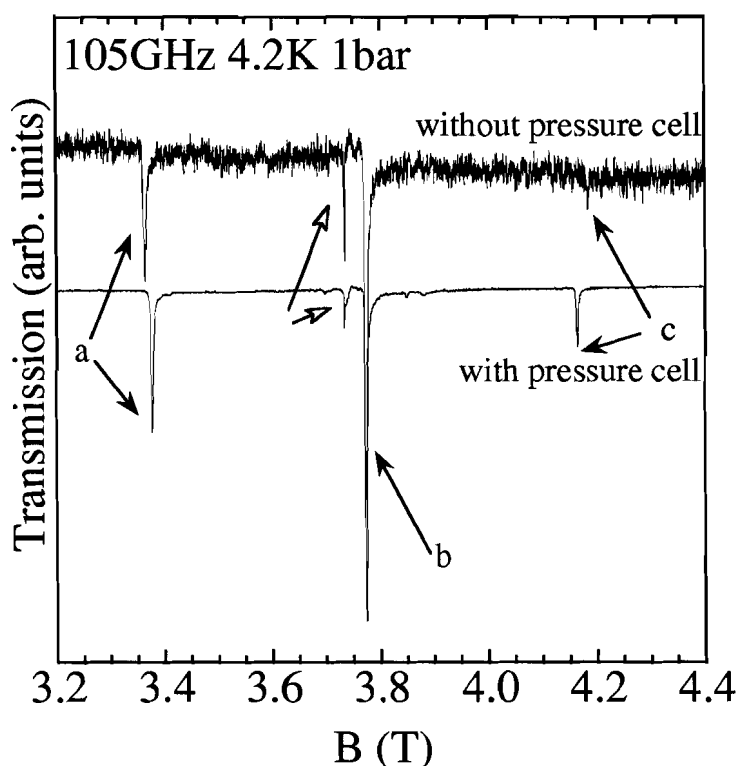


図 25: 4.2 K、105 GHz における、圧力セルを用いない場合（上段）と用いた場合（下段）のルビーのスペクトル。黒矢印で示された a、b、c の吸収がルビーによるもの、白矢印は第 3.5 節で後述する MEM(TCNQ)₂ による吸収。

においても $g = 2.006$ となっており、磁場マーカー付近では g 値で 4 桁程度の精度があると期待される。一方、ルビーの吸収 a に関しては、圧力セルを用いない場合は吸収 b からの差が 0.4099 T、用いた場合については 0.4007 T、吸収 c と吸収 b の差に関しては、圧力セルを用いない場合は 0.4105 T、用いた場合については 0.4005 T となり、圧力セルを用いた測定ではこれらの差が 2 % 程度小さくなった。

以上のことから、圧力による共鳴磁場等の変化を見るためには、少なくとも常圧下において圧力セルを用いて予め測定を行っておく必要があることが分かった。そしてこの常圧下での測定と圧力下での測定を比較することで、圧力による相対的な変化について議論することが出来る。しかし磁場の絶対値に関しては、後述するように磁場マーカーとの差と、発生させる最大磁場に依存して真の磁場からずれが生ずる。

尚図 25 の測定では、圧力セルを用いた場合と用いていない場合とでスペクトルの S/N 比が大きく異なっている。即ち、圧力セルを用いた場合において、S/N 比が向上している。これは、試料を透過する電磁波に対して漏れ光の強度の大きさが影響を及ぼしているためである。試料の大きさはおよそ 1 mm×1 mm 程度であるが、圧力セルを用いない場合は、電磁波の透過断面は、ライトパイプの径の系に等しく 6 φ、圧力セルを用いた場合は圧力セルの内径で 3 φ である。この様に、圧力セルを用いると漏れ光を防ぐことになるため、微少な試

料の ESR 測定にも都合がよいことがわかった。

以下では、図 22 でのフィッティングで得られた値を元に、遮蔽効果が磁場の絶対値に及ぼす誤差を定量的に評価する。ここで明らかにしたいことは、

1. ピックアップコイルで検出した磁場は、少なくとも磁場マーカの共鳴磁場においては正しく較正されるが、磁場マーカから離れるとどの程度真の磁場からずれるか。
2. 本来同じ g 値を持つ試料に対して、最大磁場を変化させるとどの程度見かけの共鳴磁場がずれるか。

という二点である。

較正されたピックアップコイルで検出する磁場 $B_{pu,c}(t')$ と圧力セル内部の磁場 $B_{in}(t')$ との関係は、式 (44) と、 $B_{pu}(t') \propto B_{pu,c}(t')$ という関係を用いると、任意の時刻 t' において、

$$B_{in} = B_{pu,c}^M \frac{B_{pu,c} - F B_{pu,c}^{max} \sqrt{1 - \left(\frac{B_{pu,c}}{B_{pu,c}^{max}}\right)^2}}{B_{pu,c}^M - F B_{pu,c}^{max} \sqrt{1 - \left(\frac{B_{pu,c}}{B_{pu,c}^{max}}\right)^2}} \quad (47)$$

となる。ここで $B_{pu,c}^{max}$ は較正されたピックアップコイルで検出する最大磁場である。式 (47) より明らかな様に、 $B_{pu,c} = B_{pu,c}^M$ のとき、 B_{in} は $B_{pu,c}^M$ に等しい。尚この式は、 $t' \sim 0$ 付近では式 (28) から式 (30) への近似の精度が悪いため、パルス磁場発生後しばらく時間が経った場合に対してのみ有効であり、 $B_{pu,c} \sim 0$ では使用できない。

まず式 (47) と図 22 のフィッティングから得られた F を用いて、図 25 のルビーの吸収に対して適用し、ピックアップコイルで検出した磁場から期待される真の共鳴磁場を評価した。その結果を表 1 に示す。圧力セルを用いた場合に観測された共鳴磁場 a、c は、圧力セルが

表 1: 図 25 のルビーの共鳴磁場に対して式 (47) を適用した結果。

	共鳴磁場 a (T)	* 共鳴磁場 b (T)	共鳴磁場 c (T)
圧力セルなし	3.3637±0.0005	3.7736	4.1841±0.0005
圧力セルあり	3.3729±0.0005	3.7736	4.1747±0.0003
式 (47) 適用	3.3663±0.0005	-	4.1825±0.0003

最大磁場 $B_{pu,c}^{max}$ は 4.8439 T.

* $g = 1.989$ 、周波数 105 GHz により計算した。

ない場合のそれらと比べ 0.3 %程度ずれている。一方、圧力セルを用いた場合に観測された共鳴磁場 a、c に式 (47) を適用すると、圧力セルを用いない場合のそれらとのずれは 0.05 %程度と非常に小さくなった。このことから、ピックアップコイルで検出した磁場について、式 (47) を適用して評価する真の共鳴磁場との違いを遮蔽効果に起因する誤差として評価できることが分かった。尚、これらが完全に一致しないのは、式 (47) を導出するまでに用い

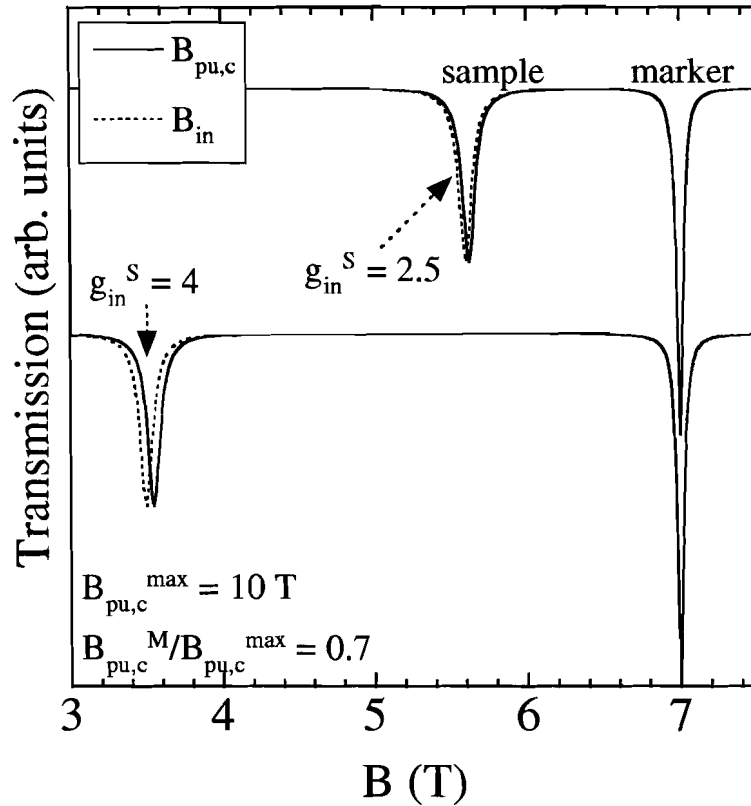


図 26: 磁場マーカー、試料の ESR スペクトルを、ピックアップコイルで観測した磁場 $B_{pu,c}$ (実線) と、予想される圧力セル内の磁場 B_{in} (点線) に対して模式的にプロットしたもの。上段が $g_{in}^S = 2.5$ 、下段は $g_{in}^S = 4.0$ の場合。磁場マーカーの g 値は $g = 2.0$ とした。上段では $B_{pu,c}^S = 5.62$ T に対し、 $B_{in}^S = 5.60$ T、上段では $B_{pu,c}^S = 3.55$ T に対し、 $B_{in}^S = 3.50$ T となっている。

た種々の近似、あるいは、図 22 にフィッティングして得られたパラメーターの精度、実験上のセッティングのわずかな違い等に依存しているためである。

まず先述した一点目に関し、図 26 には、異なる g 値を持つ試料に対して、最大磁場を $B_{pu,c}^{max} = 10$ T としたときの試料の真の共鳴磁場 B_{in}^S に生ずる遮蔽効果を模式的に表したものを示した。以下で上付きの添え字 S はサンプルに関するものであることを示す。これらの模式的なスペクトルの共鳴磁場は式 (47) とフィッティングから得られた F を用いて計算されている。上段は試料の真の g 値が $g_{in}^S = 2.5$ 、下段は $g_{in}^S = 4.0$ の場合である。ここで磁場マーカーの g 値は $g = 2.0$ とした。図 26 より明らかな様に、ピックアップコイルで観測した試料の共鳴磁場 $B_{pu,c}^S$ は、本来の共鳴磁場 B_{in}^S に対して磁場の遮蔽効果分だけ高磁場側に移動してしまう。また試料の共鳴を磁場マーカーの共鳴磁場に比べてより低磁場側で観測する、即ち試料本来の g 値 g_{in}^S がより大きいものを観測する場合は、見かけ上、真の共鳴磁場からより高磁場側にシフトして見える。これは試料の共鳴を、最大磁場に対してより低磁場側、即ち、一定のパルス時間幅に対してより短時間側で観測するためである。パルス磁場の磁場掃

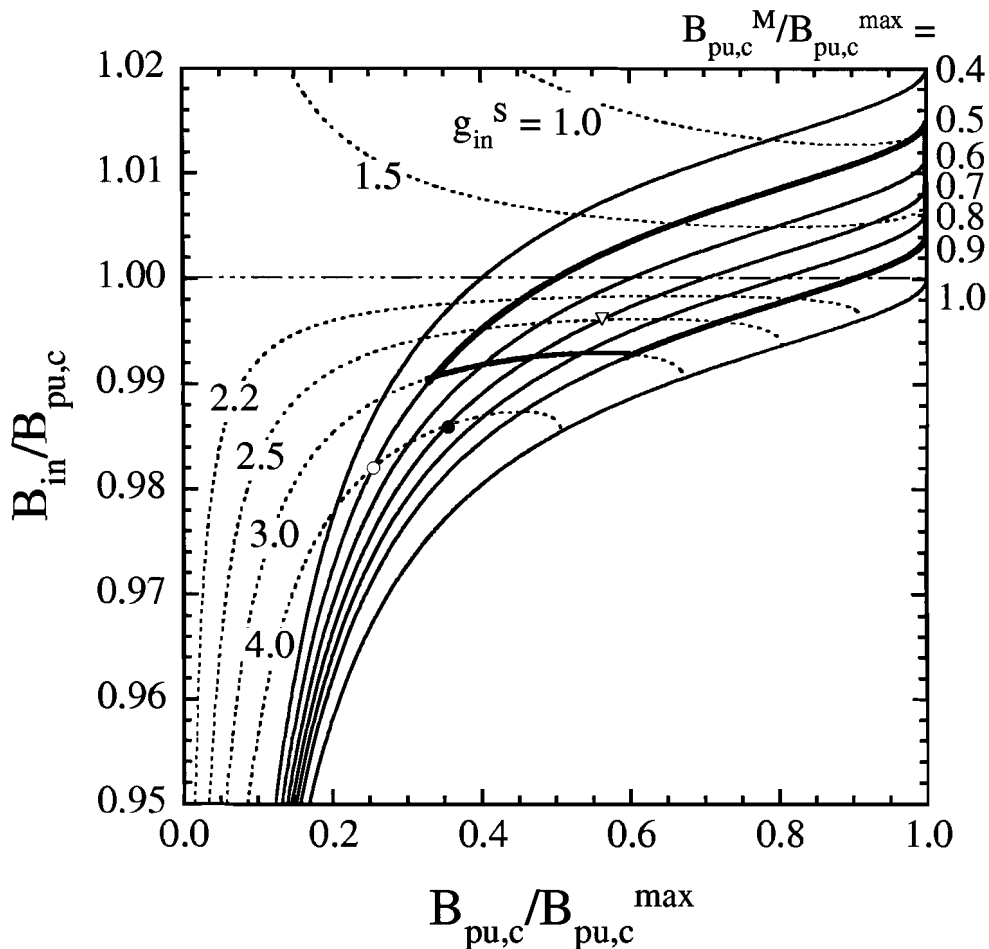


図 27: 実線は、圧力セル内部の磁場と校正されたピックアップコイルで検出する磁場の比 ($B_{in}/B_{pu,c}$) と、ピックアップコイルで検出する磁場と最大磁場の比 ($B_{pu,c}/B_{pu,c}^{max}$) の関係。比 $B_{pu,c}^M/B_{pu,c}^{max}$ を固定し、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 に対して計算を行った。それぞれの線は、 $B_{pu,c} = B_{pu,c}^M$ で $B_{in}/B_{pu,c} = 1$ を横切る。一方点線は、磁場マーカーの g 値を 2 とし、試料の真の g 値 g_{in}^S を固定して、4.0、3.0、2.5、2.2、1.5、1.0 に対して計算を行った結果。図中の白三角、黒丸、白丸は本文参照。

印速度は、短時間側ほど大きい (図 23 参照)。このような遮蔽効果に伴う磁場の絶対値に対する評価誤差の計算結果を図 27 に示した。図 27 は、ピックアップコイルで検出する磁場と最大磁場の比 $B_{pu,c}/B_{pu,c}^{max}$ に対して予想される $B_{pu,c}$ に対する B_{in} の比を示したものである。図より、例えば $B_{pu,c}^M/B_{pu,c}^{max} = 0.7$ のライン上で、 $B_{pu,c}/B_{pu,c}^{max} = 0.562$ のとき $B_{in}/B_{pu,c} = 0.996$ (図中の白三角印)、 $B_{pu,c}/B_{pu,c}^{max} = 0.355$ のとき $B_{in}/B_{pu,c} = 0.986$ (図中の黒丸印) である。前者は図 26 上段の例で、ピックアップコイルで検出した磁場に対し、真の共鳴磁場が 0.996 倍であることに相当し、後者は図 26 下段の例で、ピックアップコイルで検出した磁場に対し、真の共鳴磁場が 0.986 倍であることに相当する。即ち、ピックアップコイルで検出した試料の共鳴磁場は前者では 0.4 %、後者では 1.4 % 大きい。後者の例の様に試料の共鳴を磁場マーカーの共鳴からより離れた磁場で観測する際には、磁場の絶対値に含まれる誤差が大

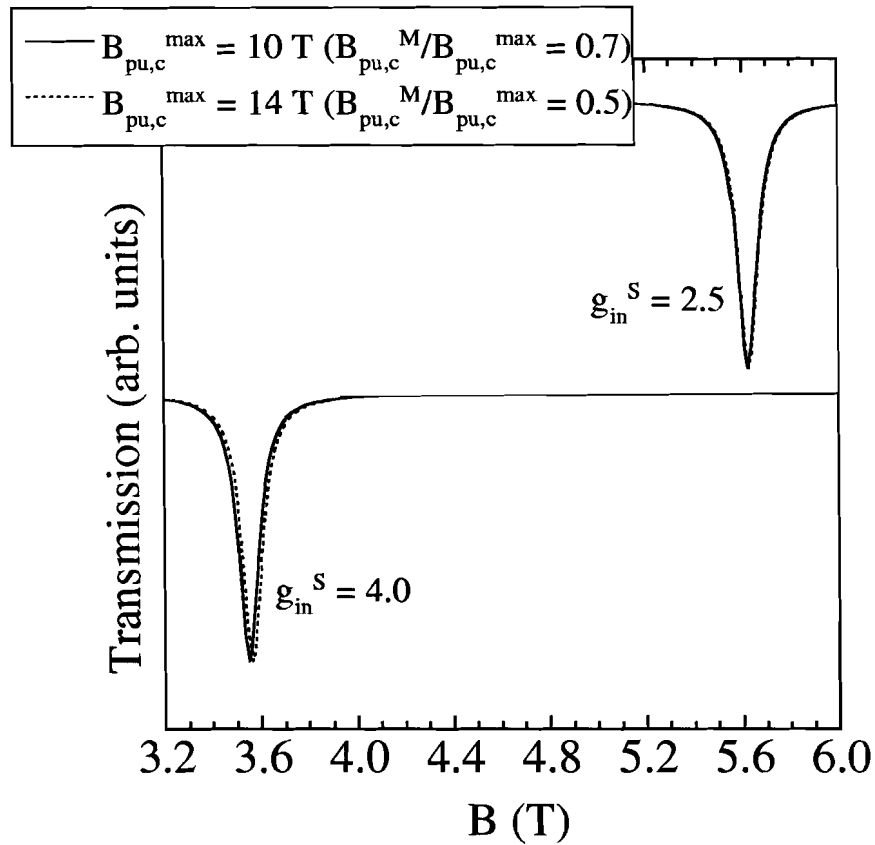


図 28: $g_{in}^S = 2.5$ (上段)、 4.0 (下段) の試料の ESR スペクトルを、最大磁場 $B_{pu,c}^{max}$ を 10 T (実線) とした場合と 14 T (点線) とした場合で比較したもの。

きくなる可能性がある。

次に二点目について説明する。図 28 は、図 26 の例に対し、最大磁場 $B_{pu,c}^{max}$ を 10 T と 14 T の場合とで比較したものである。最大磁場を大きくすると、試料の共鳴は一定のパルス時間幅に対してより短時間側、即ち、より磁場掃印速度の大きい領域で観測することになるため、磁場の遮蔽効果が大きくなるが、上段の $g_{in}^S = 2.5$ の例のように試料の共鳴が磁場マーカーからそれほど離れていない場合は最大磁場の変化の影響を受けにくい。一方、下段の $g_{in}^S = 4.0$ の例のように試料の共鳴が磁場マーカーから大きく離れている場合は、最大磁場の変化の影響が大きい。図 27 の点線は一定の g_{in}^S のラインを示したものである。これより試料本来の g 値 g_{in}^S が磁場マーカーの g 値から離れるに従って、最大磁場の違い、即ち $B_{pu,c}/B_{pu,c}^{max}$ の違いに対してずれが大きくなっていることが分かる。例えば、図 28 の下段の $g_{in}^S = 4.0$ の例では、最大磁場が 10 T の場合が図 27 の黒丸に相当し、最大磁場が 14 T の場合が白丸に相当しており、最大磁場を大きくすることで、 $B_{in}/B_{pu,c}$ がより小さくなっている。一方、図 27 の太い実線で囲まれた領域内の $g_{in}^S = 2.5$ のラインは、 $B_{pu,c}/B_{pu,c}^{max}$ 、即ち最大磁場の大きさにほとんど依存せず平坦になっている。これは図 28 の上段の $g_{in}^S = 2.5$ の例に相当し、見かけの共鳴が最大磁場の大きさにほとんど依存しないことを示している。但し磁場マーカーから離れた分に相当する誤差があり、図 28 の上段の例では、本来 g 値は 2.50 であるのに対し、見

かけの g 値は $2.50 \times 0.996 = 2.49$ 程度である。この例から明らかな様に、試料の共鳴が磁場マーカーのそれから大きく離れている場合には、圧力による共鳴磁場の本質的なシフトと最大磁場の違いによるずれとを見誤る可能性がある。このような場合は、常圧下と圧力下で最大磁場を等しくして結果を比較する必要がある。

図 27 の太い実線で囲まれた領域は、観測された試料の共鳴の評価誤差が $\pm 1\%$ 程度で、かつ最大磁場の変化の影響が小さな領域に相当する。圧力に依存しない磁場マーカーを使用し、更に常圧下と圧力下で最大磁場を等しくしてこの領域内で試料の共鳴を観測すれば、圧力によるわずかな共鳴磁場のシフトも見出すことができ、また絶対値の誤差も 1% 程度に抑えることが可能である。表 1 に示したように、圧力セルを用いた測定で得られたルビーの共鳴磁場 a 、 c は、絶対値としてのずれは 0.3% 程度であった。しかし第 2.3 節で後述するように、圧力下での測定ではルビーに関してはこれらの共鳴磁場と共鳴磁場 b との差 (0.4 T 程度) が重要である。差がそもそも 0.4 T 程度と小さいため、この共鳴磁場の差に含まれる真の共鳴磁場の差とのずれは大きくなり (2% 程度)、このような場合には、常圧下での測定と圧力下での測定で、できるだけ最大磁場を等しくする必要である。尚、第 3 節の低次元磁性体の測定に関してはほとんど図 27 の太い実線で囲まれた領域内の測定であり、従って得られた共鳴磁場と真の共鳴磁場とのずれが 1% 以内で測定されている。

実際には磁場の分解能、得られた吸収の線幅等を考慮して実験誤差を決めなければいけない。磁場の分解能はデジタルメモリの時間分解能で決まり、通常 200 ns の時間間隔で 64 kword の取り込みを行っている。磁場の変化率は一定ではないので、時間に依存して磁場の分解能が異なるが、典型的には、最大磁場を 14 T 、 7 T としたときに 0 磁場の付近では、それぞれ 1 mT 、 0.5 mT 、磁場が最大磁場の半分以上の領域ではいずれも 10^{-1} mT かそれ以下のオーダーの分解能で観測可能である。

2.2.2 ヒーティング効果

前節でエディカレントによって磁場が遮蔽されることが分かった。シリンダーを流れたエディカレントは時々刻々ジュール熱となって放出される。従って、このエディカレントは試料の温度を上昇させる可能性がある。問題はパルス幅 ($\sim 7\text{ msec.}$) の時間内に試料の温度上昇があるか否かである。

実際の実験で、このようなパルス幅の間での試料の温度上昇が観測された。図 29 は第 3.3 節で後述する $S = \frac{1}{2}$ の六方晶 ABX_3 型反強磁性体である CsCuCl_3 の周波数-磁場プロットである。この物質は、磁場中において量子揺らぎが誘起する相転移を生ずる物質として知られている [48]。Ohta らはこの相転移が生ずる磁場で ESR のモードが不連続になることを見出した [49]。図 29 はその様子を示しているが、同じ常圧下の測定であるにもかかわらず、圧力セルの有無で ESR のモードが不連続になる磁場が異なっている。即ち圧力セルを用いていない場合は、転移磁場は 11.2 T (図中の点線)、圧力セルを用いた場合は 10.1 T (図中の実

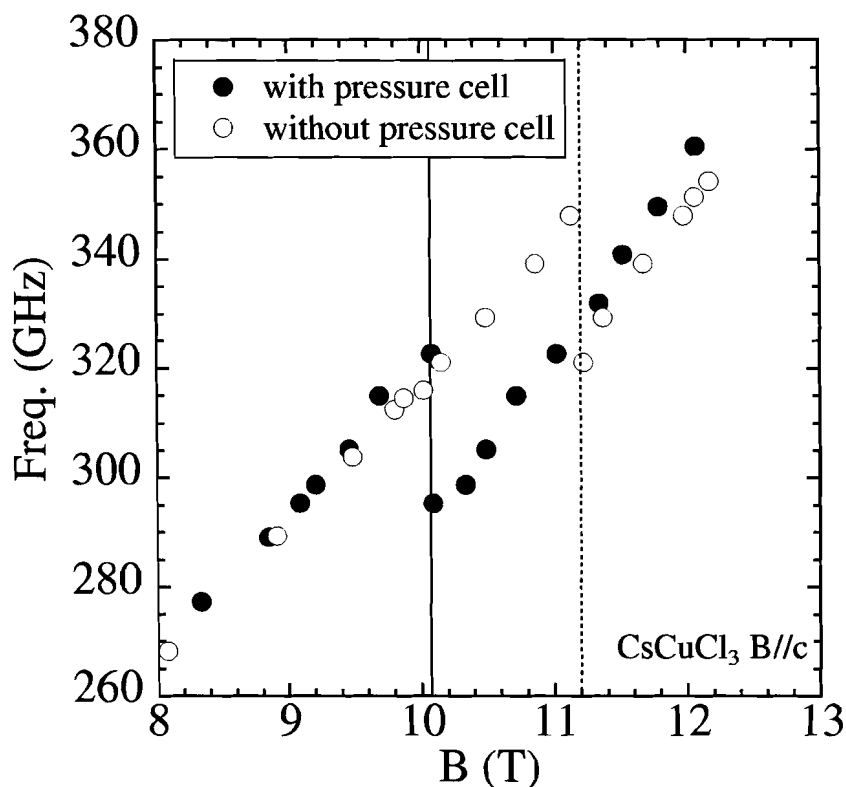


図 29: $B \parallel c$ における CsCuCl_3 の、圧力セルを用いた場合と用いない場合の周波数－磁場プロット。いずれも 1 bar における測定である。圧力セルを用いない測定は 4.2 K で行った。圧力セルを用いた場合においても、少なくともパルス磁場発生直前の試料温度は 4.2 K であった。

線) と見積もられた。圧力セルを用いない測定は 4.2 K で行った。また圧力セルを用いた測定においても、圧力セルが液体ヘリウムに充分浸かった状態で実験を行ったので、少なくともパルス磁場発生直前の試料の温度は 4.2 K であると考えられる。図 30 にこの物質の磁化過程から得られた温度と転移磁場の関係 [50] を示す。4.2 K における転移磁場は 11.4 T であり、圧力セルを用いない測定で得られた転移磁場 (11.2 T) とほぼ一致した。一方、圧力セルを用いた測定で得られた転移磁場 (10.1 T) は、図 30 に示す様に試料の温度が 6 K 程度の結果に相当することが分かる。そこでパルス時間幅の間にシリンダーに発生するエディカレントが試料温度を上昇させている可能性を考え、以下の様に簡単にシミュレーションを行った。

尚、第 3.3 節で後述するように、本研究ではこの転移磁場が圧力に依存して変化することを見出した (第 3.3 節及び文献 [37, 39] 参照)。

考えるべきことは、液体ヘリウム中に浸された金属シリンダーが時間で変化する熱源となってシリンダー内の物質の温度を変化させる過程である。まず簡単のため考えている領域付近のシリンダーがほぼ断熱的に温度変化すると仮定して、シリンダーの単位体積及び単位

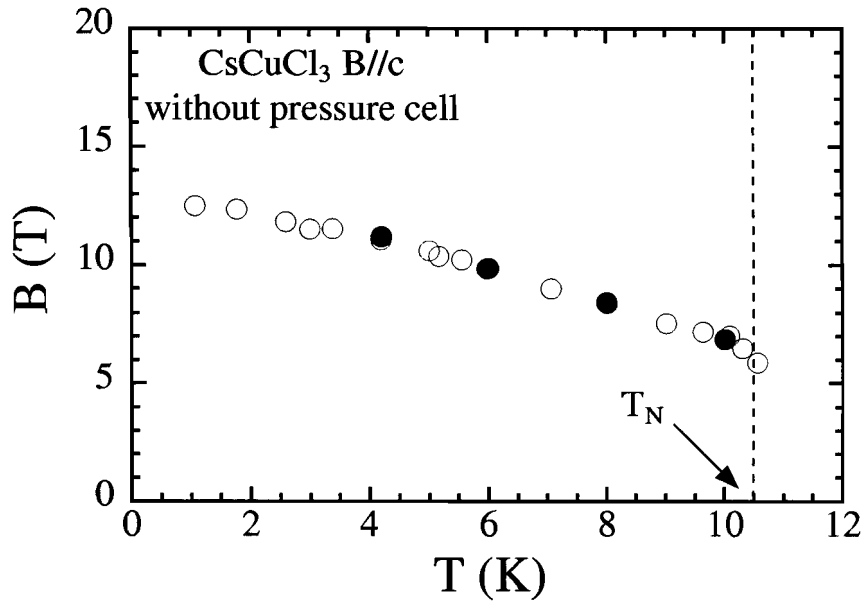


図 30: $B \parallel c$ における CsCuCl₃ の温度—磁場相図. 図中の白丸は、磁化過程の不連続な飛びから得られた (第 3.3 節、図 57 及び文献 [50] 参照). 黒丸は圧力セルが無い状態で ESR によって得られたもの.

時間当たりのジュール熱を $w(r, t)$ (J/s·m³) 求める。 $w(r, t) = \sigma E(r, t)^2$ であるから、まず式 (4)、(28) より $E(r, t)$ を求めると、

$$E(r, t) = \frac{H_0}{\sigma r \ln(b/a)} \left\{ \cos \phi \sin(\omega_0 t - \phi) + \frac{\omega_0 \tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2} e^{-\frac{t}{\tau}} - \sin \omega_0 t \right\} \quad (48)$$

となる。式 (26) 等の関係を使って整理すると、 $w(r, t)$ は、

$$w(r, t) = \frac{B_0^2}{\mu \tau} \frac{a^2}{2r^2 \ln(b/a)} \left\{ \cos \phi \sin(\omega_0 t - \phi) + \frac{\omega_0 \tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2} e^{-\frac{t}{\tau}} - \sin \omega_0 t \right\}^2 \quad (49)$$

となった。エディカレントによってシリンダーに発生したエネルギーがすべて熱に変換されるとすると、時刻 t でのシリンダーの温度 $f(r, t)$ は、

$$f(r, t) = \frac{1}{c_M \rho_M} \int_0^t dt' w(r, t') \quad (50)$$

となる。ここで c_M 、 ρ_M はそれぞれシリンダーの比熱 (J/kg·K)、密度 (kg/m³) とする。

次にシリンダー内部の試料空間に対して熱伝導方程式を解くために熱源の温度の時間依存性を求める。試料空間は $r = a$ で熱源 (シリンダー) と接するが、熱源としては $r = a$ におけるシリンダーの温度 $f(a, t)$ 、及びシリンダーに関して体積平均して得られる $f_v(t)$ を考える。これら二つの場合について考えるのは、前者はシリンダー領域 ($a \leq r \leq b$) の熱分布が均一になるよりも試料空間に熱が拡散していく速度が早い場合を想定しており、後者は試料空間にゆっくり熱が拡散していきその間にシリンダー領域の熱分布がほぼ均一になるような場合を想定している。本来熱源は $w(r, t)$ そのものであり、シリンダー領域の拡散方程式と

$r = a$ で接する試料空間についての拡散方程式を連立し、更に時間 $t = \infty$ までについて熱量が保存されるという条件下でこれらを解く必要があるが、解析的には不可能である。このような単純化は、シリンダーを $f(a, t)$ 、あるいは $f_v(t)$ という強制的な熱源にした場合の試料空間での温度変化を解くことに相当し、試料空間を満たす物質の熱拡散がシリンダーのそれに比べて同程度以上である場合は、過大評価になると考えられる。

さて $f_v(t)$ は、

$$f_v(t) = \frac{1}{c_M \rho_M} \frac{1}{\pi(b^2 - a^2)} \int_0^{2\pi} d\theta \int_a^b r dr \int_0^t dt' w(r, t') \quad (51)$$

によって与えられる。図 31 に 4.2 K を基準とした $f(a, t)$ 、 $f_v(t)$ のパルス時間幅における時間変化を示した。ここで、 c_M 、 ρ_M については表 2 に示した値を用いた。本来シリンダーの

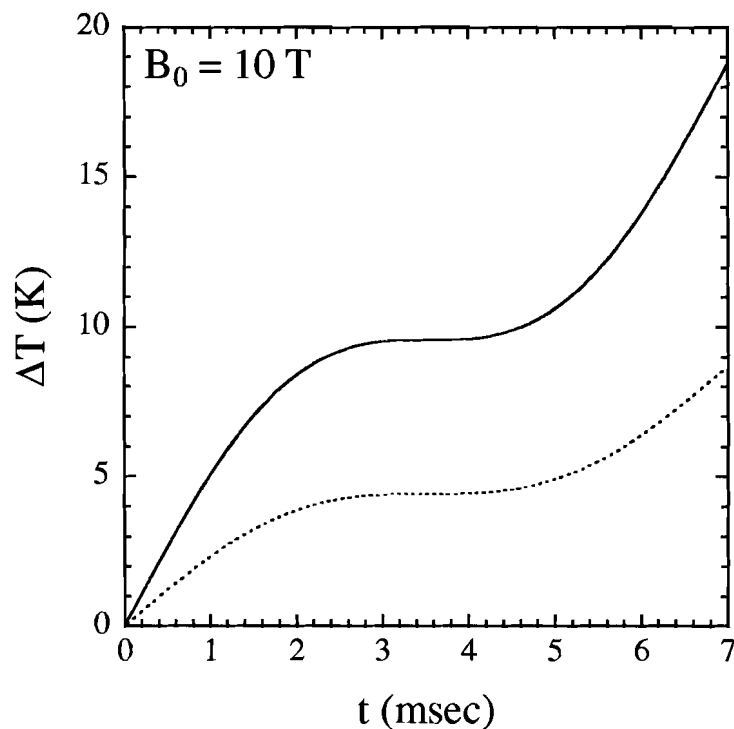


図 31: $f(a, t)$ (実線) 及び $f_v(t)$ (点線) のパルス時間幅における時間変化。発生磁場 B_0 は 10 T とした。

パルス時間幅における熱分布を求めるには $w(r, t)$ を熱源とし、液体ヘリウムと接しているという境界条件を考慮した拡散方程式を解く必要がある。しかし表 2 に示す様に、液体ヘリウムの熱伝導率は非常に低くかつ比熱が非常に大きいため、パルス時間幅においてシリンダーは、断熱的に変化をするとしてもそれほど悪い近似では無いと考えられる。この様な近似の下では、図 31 よりシリンダーは $r = a$ においては半パルス幅において 10 K 程度、 r 方向に関して熱勾配が無くなる場合、即ちシリンダー領域において温度を体積平均した場合には 5

表 2: 図 31、32、33 の計算に用いた値 [52].

	c (比熱)	ρ (密度)	k (熱伝導率)	α^2
	J/kg·K	kg/m ³	J/m·s·K	m ² /s
液体ヘリウム	*3278 ^{3.45K}	125 ^{4.2K}	*0.021 ^{2.8K}	5.1×10^{-8}
** 圧力セルシリンダー	7.55 ^{20K}	8930 ^{RT}	1220 ^{50K}	1.81×10^{-2}
サファイア	0.745 ^{20K}	3980 ^{RT}	450 ^{100K}	1.52×10^{-1}
テフロン	76.7 ^{20K}	2170 ^{RT}	0.3 ^{RT}	1.8×10^{-6}

* 文献 [53] による.

** 圧力セルシリンダーの値としては銅単体の値を用いた.

K 程度の温度上昇があることが分かった。ただしこの近似は、特にシリンダーの z 方向への熱拡散の影響を無視しているため過大評価を行っている可能性がある。

次にこのシリンダーと $r = a$ で接する試料空間について拡散方程式を解き、パルス時間幅の間での試料空間内の温度分布について考える。試料空間での温度が r 方向にのみ拡散すると仮定すると、解くべき方程式は、

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (52)$$

である。ここで $\alpha^2 = k/c\rho$ で、 k 、 c 、 ρ はそれぞれ圧力セル試料空間における熱伝導度、比熱、密度である。この α^2 という量はその次元 (m²/s) から考えても明らかなように、熱の拡散していく速度を表す。基準温度 4.2 K からの変化として $u(r, t)$ を求める。初期条件及び境界条件はそれぞれ、

$$u(r, 0) = 0 \quad (53)$$

$$u(a, t) = f(a, t) \text{ or } f_v(t) \quad (54)$$

とした。

さて上記の初期、境界条件での偏微分方程式の解は Duhamel の原理によって求められることが知られており、解は

$$u(r, t) = \int_0^t v(r, t - t') f'(a, t) dt' + f(a, 0) v(r, t) \quad (55)$$

で与えられる。ここで $v(r, t)$ は境界条件が定数の場合の解で

$$v(r, t) = -2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{J_0(r\lambda_{0n}/a)}{\lambda_{0n} J_1(\lambda_{0n})} \exp \left\{ - \left(\frac{\lambda_{0n}}{a} \alpha \right)^2 t \right\} + 1 \quad (56)$$

となる [51]。ここで J_n は n 次の第一種 Bessel 関数、 λ_{0n} はゼロ次の第一種ベッセル関数の n 番目のゼロ点である。ここで表 2 に示した熱伝導度、比熱、密度等を用い $u(r, t)$ の計算を

行った。式 (56) は $n = \infty$ までの無限級数であるが、 $n = 30$ 以上では実際上の数値にほとんど変化無く、収束する様である。

図 32、33 はそれぞれ考えている試料空間がサファイアで満たされている場合、テフロンで満たされている場合のいくつかの距離 r での温度の時間変化を示したものである。更に図 34 には、テフロンの 10 倍の α を持つ物質で試料空間が満たされている場合について計算した。図 32 より試料空間がサファイアで満たされている場合は、試料空間はどの点、どの時

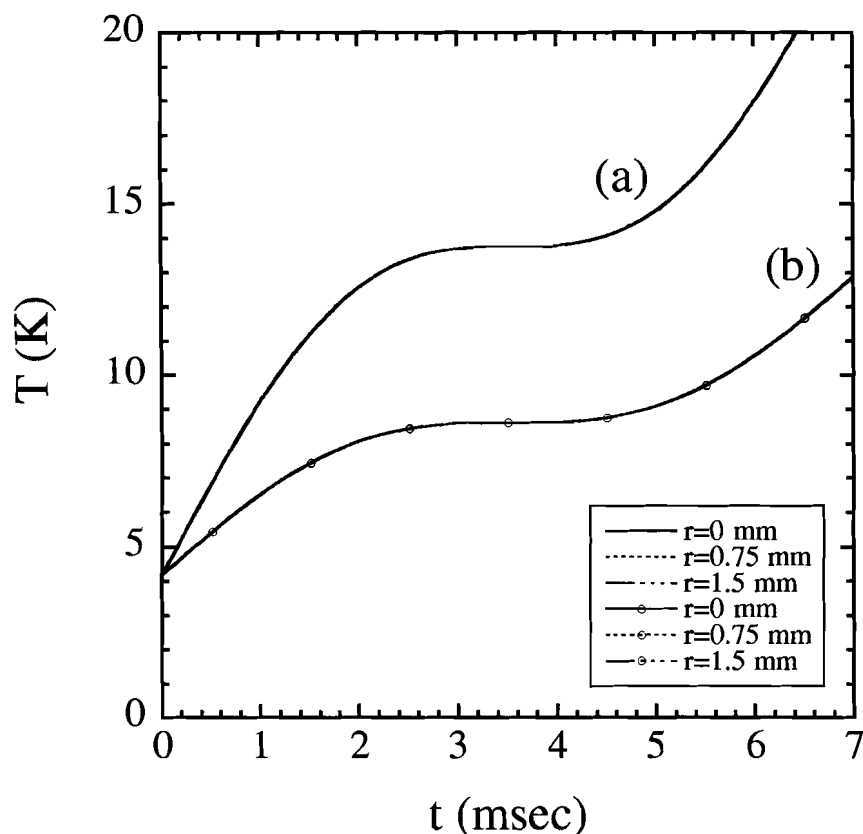


図 32: 試料空間がサファイアで満たされている場合の $r = 1.5$ mm (波線)、 $r = 0.75$ mm (点線)、 $r = 0$ mm (実線) での温度の時間変化。発生磁場 B_0 は 10 T とした。(a)、(b) はそれぞれ熱源を $f(a, t)$ 、 $f_v(t)$ とした場合の計算。いずれの場合も r によらずほぼシリンダーと等しい温度になっている。

間においてもほとんど熱源と同じ温度に達し、一方図 33 より試料空間がテフロンで満たされている場合は、シリンダーの内壁を除けばほとんど温度は上昇しなかった。このような大きな違いは、表 2 に示した試料空間に満たされる物質の α の値に大きく依存する。サファイアは大きな α を持つため、エディカレントによるシリンダーの発熱はほとんど時間差無く伝わる。またサファイアの α はシリンダーに比べても大きいので、熱源としては $f(a, t)$ がより適当であると考えられる (図 32 (a))。ただし定量的には、圧力セルの z 方向への熱拡散を無視している点、エディカレントによって発生する熱量の保存を考えていないという点で、過大評価をしていると考えられる。一方、テフロンの様な小さな α を持つ場合は、シリンダー

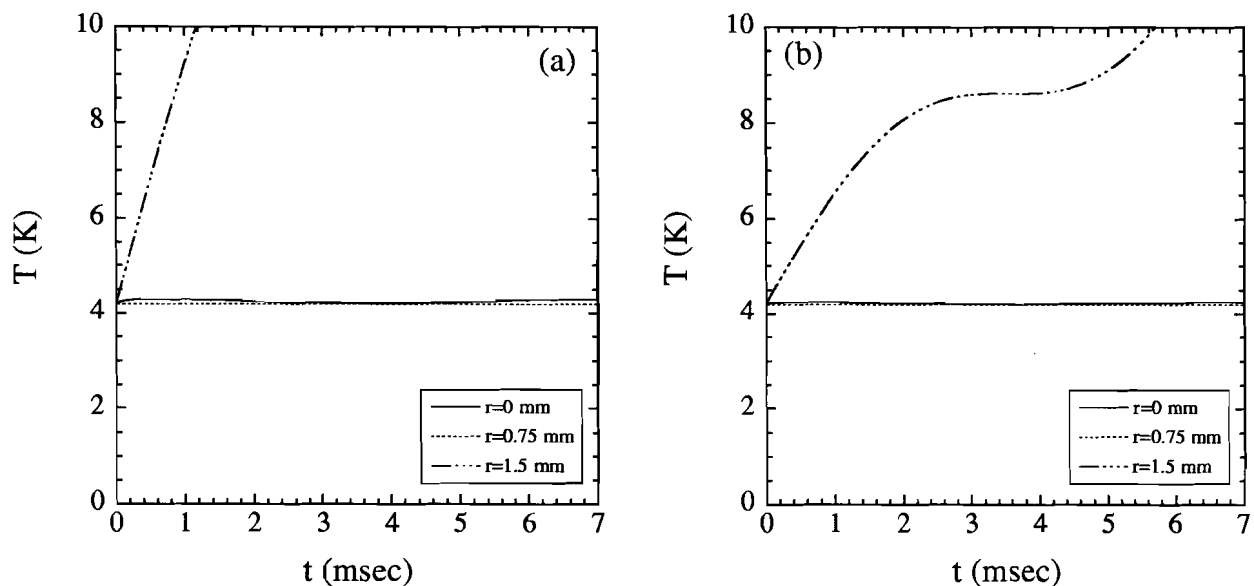


図 33: 試料空間がテフロンで満たされている場合の $r = 1.5$ mm (波線)、 $r = 0.75$ mm (点線)、 $r = 0$ mm (実線) での温度の時間変化. 発生磁場 B_0 は 10 T とした. (a)、(b) はそれぞれ熱源を $f(a, t)$ 、 $f_v(t)$ とした場合の計算.

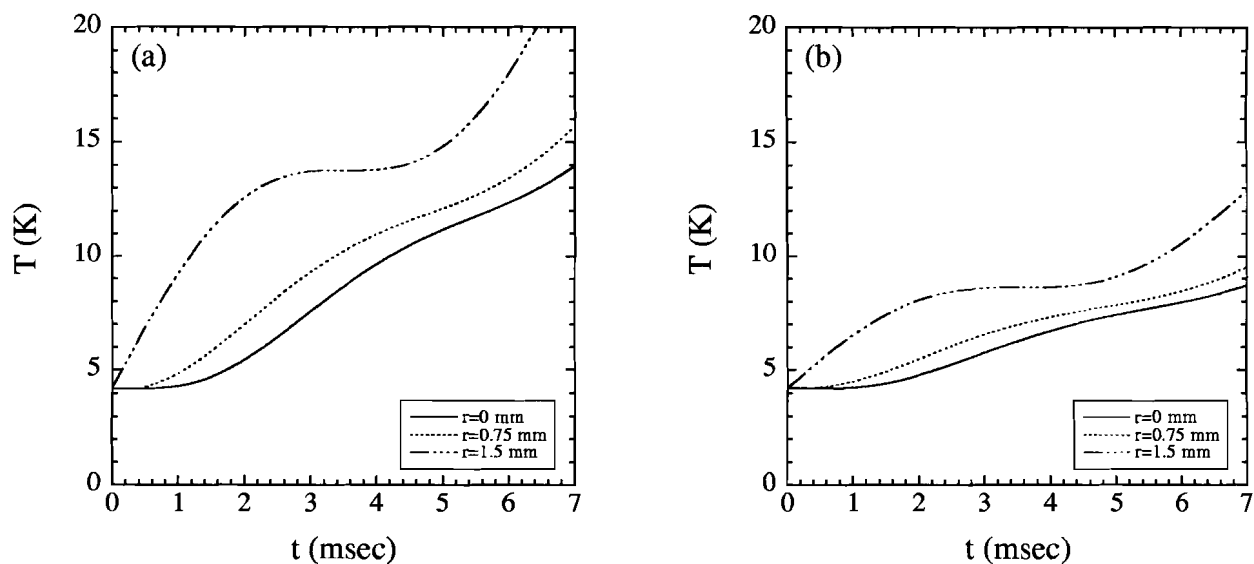


図 34: $\alpha = 1.34 \times 10^{-2}$ である場合 (テフロンの 10 倍) の $r = 1.5$ mm (波線)、 $r = 0.75$ mm (点線)、 $r = 0$ mm (実線) での温度の時間変化. 発生磁場 B_0 は 10 T とした. (a)、(b) はそれぞれ熱源を $f(a, t)$ 、 $f_v(t)$ とした場合の計算.

の発熱はパルス時間幅の間ではほとんど伝わらない。テフロンの場合は α はシリンダーと比べても充分小さいため、熱源としては $f_v(t)$ が適当であると考えられ(図33(b))、仮定による過大評価の影響もほとんどないと考えられる。またこれらのことより、 α (シリンダー) $\gg \alpha$ (試料空間、液体ヘリウム)である場合には、シリンダーのみがエディカレントによって断熱的に温度上昇すると考えられる。

以上のシミュレーションから、エディカレントによる試料空間の温度上昇には、試料空間を満たす物質、あるいは試料そのものの熱伝導率、比熱が大きく関与していることが明らかになった。即ち、シリンダーの α に比べ、サファイアの様に大きな α を持つ場合はパルス時間幅においてさえ、エディカレントによって数K程度の温度上昇があると予想される。一方Fluorinertの様な有機材料はテフロンとほぼ同程度の熱伝導率、比熱を持つと期待され、試料の周りが圧力媒体で充分満たされておれば試料の温度上昇はほとんど無いと期待される。従って比較的大きな熱伝導率と小さな比熱、即ち大きな α を持つと考えられる試料を測定する場合には、出来るだけ試料を小さくして中心軸付近に置き、更にサファイアプラグとの間にテフロン等の熱絶縁体を挟む必要がある。CsCuCl₃の測定では試料はサファイアプラグに直接セットして行った。また比較的大きな試料を用いていたためシリンダー内壁と接触していた可能性は否定できない。また接触はしていなくてもシリンダー内壁との距離が十分空いておらず、圧力媒体による熱絶縁が十分では無かった可能性もある。このためパルス時間幅においてエディカレントによって温度上昇したものと考えられる。

さて式(49)で表されるジュール熱 $w(r,t)$ を τ が充分小さいとして近似し、時間 t 、距離 r に掛かる係数を求めると $B_0^2 \omega_0^4 \sigma^3$ に比例することが分かった。これはパルス幅を長くする、あるいは伝導度の小さなシリンダーを用いることにより、エディカレントによるジュール熱の発生を抑えることが出来ることを示している。以上からエディカレントによる試料の温度上昇を防ぐ対策をまとめると、

1. 圧力セル内壁と試料との間に十分な空間をとり、圧力媒体で満たす。
2. 熱伝導度の比較的高いサファイアの間にはテフロンシート等を挟む。
3. パルス幅を長くする。
4. 伝導度の小さなシリンダーを用いる。

等が考えられる。

2.3 ルビーによる圧力較正

2.3.1 ルビーについて

圧力下で、精密な物性測定をしていくためには図15に示した圧力較正図では不十分である。クランプ式の圧力セルを用いた場合の代表的な圧力較正方法には、マンガニン線の圧力

による抵抗変化、スズや鉛等の圧力による超伝導転移温度の変化（第 2.1 節参照）、ルビーの圧力による R 線のシフトなどを利用したもの [15] が良く知られている。しかしマンガン線を利用する方法は、サファイア部品にピンホールを開ける必要があり、これはサファイアの強度に問題を生ずると考えられるため適用できない。あるいは試料と同時にスズをセットし、先に述べた超伝導転移温度を測定する方法で圧力を較正することも可能ではあるが、ESR 測定毎に磁化率測定を行うのは非常に不便である。更にルビーの R 線のシフトを利用する方法は、少なくとも圧力セルをクライオスタットにセットし、液体ヘリウム温度にまで冷やされた状態で測定するためには複雑な装置が必要になると考えられる。理想的には ESR シグナルの変化により圧力を較正出来るような物質があれば非常に便利であろう。その様な物質をサンプルと一緒に圧力セルに入れることで、サンプルの ESR 測定と同時に、その時サンプルが受けている圧力を知ることが出来る。そこで我々はルビーに注目した。Barnett らによってルビーの圧力による共鳴磁場のシフトが 60 kbar までの圧力範囲で求められているが [14]、この測定は室温における測定であるため、あらためて低温での実験を行った。

ルビーはモル比で 0.01 ~ 3% の Cr^{3+} を含む a 型酸化アルミニウム (Al_2O_3) 結晶である。 Al_2O_3 の Al^{3+} の一部が Cr^{3+} に置き換わり、図 35 に示す様な結晶構造を持つ。c 軸方向が量子化軸に対応する特徴的な軸で、それに垂直な a 軸を含む面内 (c 面内) は磁気的には等方的である。磁性は Cr^{3+} が担っている ($S = 3/2$)。 Cr^{3+} は 6 つの酸素が形成する 8 面体の中

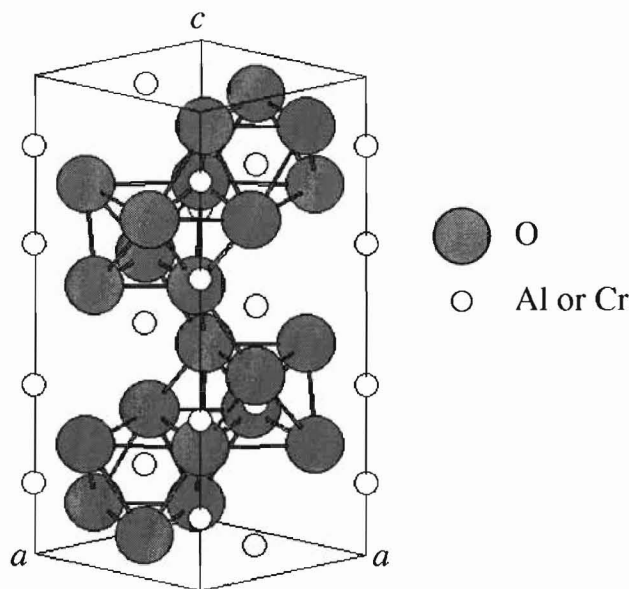


図 35: ルビーの結晶構造.

に位置し、三方対称の対称性を有している。

まずルビーを入手し、神戸大ベンチャービジネスラボラトリー (VBL) において EPMA

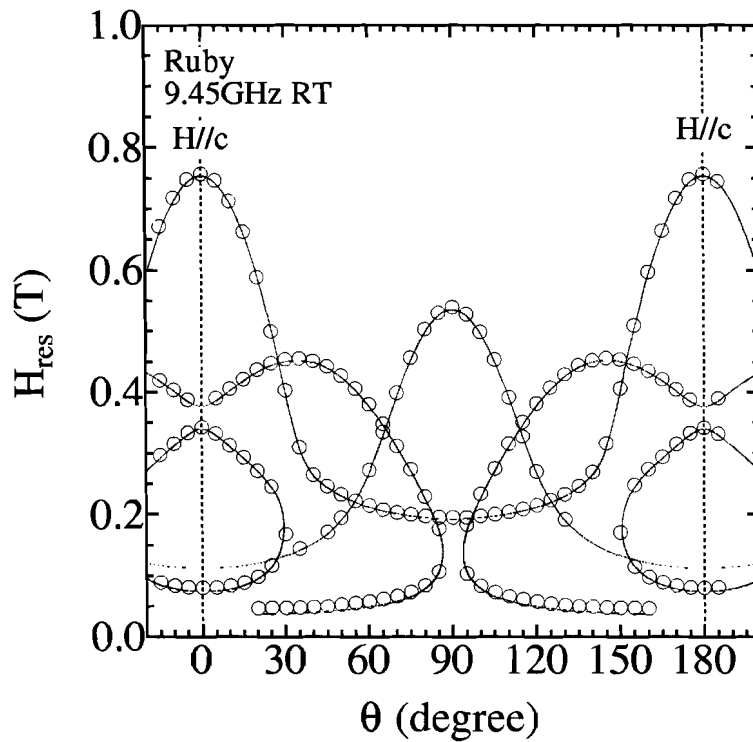


図 36: 室温で得られた X-band ESR によるルビーの共鳴磁場の角度依存性。白丸が測定点、実線が計算値、 $\theta = 0^\circ$ で $H \parallel c$ 、 $\theta = 90^\circ$ で $H \perp c$ 。

(electron probe microanalyser) により Cr^{3+} 濃度の測定を行った。その結果、 Cr^{3+} 濃度は 0.18mol%であった。この程度の濃度であれば、 Cr^{3+} イオンは十分に孤立しているとみなすことができ、 Cr^{3+} イオン間の交換相互作用は無視できる。

次に同 VBL の X-ban ESR 装置 (EMX801、Bruker Co. Ltd.) を使用して X-band ESR 測定を行った。ルビーの ESR は古くから多くの研究がなされており、 Cr^{3+} イオンが三方対称の結晶場中に存在するときは D 項 (一イオン異方性) を有することが知られている。系のスピントニアンは

$$H = \mu_B \mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{S} + D S_z^2 \quad (57)$$

で表され、ここで \mathbf{g} は \mathbf{g} テンソルを表す。右辺第一項がゼーマン項、第二項が D 項である。式 (57) のスピントニアンを解いて得られる X-band での共鳴磁場の角度依存性を図 36 の実線で示す。この共鳴磁場の角度依存性を頼りに、ルビーの c 面を切り出した。図中の白丸は室温におけるルビーの共鳴磁場の角度依存性であり、図中の実線は式 (57) から得た共鳴磁場の角度依存性を D 、 g_{\parallel} 、 g_{\perp} をパラメーターとして測定値にフィッティングした結果である。この結果 $D = -5.7615$ GHz、 $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.989$ となり、文献値 ($D = -5.7235$ GHz、 $g_{\parallel} = 1.984$ 、 $g_{\perp} = 1.9867$ [54]) と比較的よく一致した。図に示す様に、観測された共鳴は完全にフィッティングすることができており、 5° の精度の範囲内で c 面を切り出すことが出来た。

2.3.2 圧力下におけるルビーの強磁場 ESR 測定と圧力較正方法

次に圧力下におけるルビーの強磁場 ESR 測定の結果を示す。図 37 は圧力セル内のサンプルのセットアップの様子を模式的に表したものである。DPPH とスズをルビーと同時にセッ

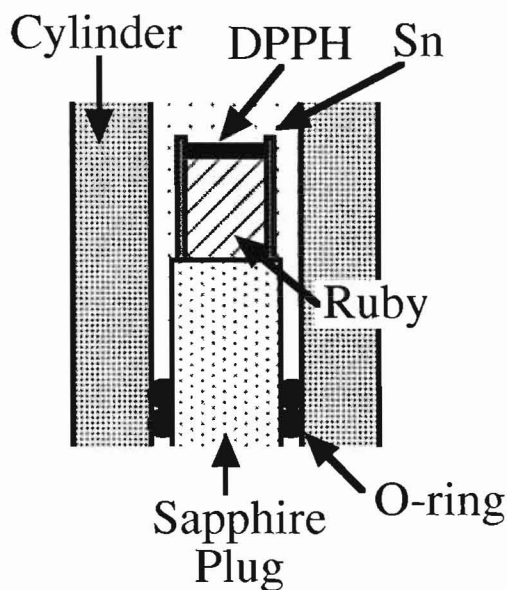


図 37: 圧力セル内のサンプルのセットアップの模式断面図。

トした。DPPH は磁場マーカーとして使用する。スズは磁化の温度依存性から圧力を較正するために同時に入れた。スズ（ニラコ製、純度 99.999%）は薄く引き伸ばしたものをルビーに巻き付け、出来るだけ電磁波が透過する様にした。スズの磁化の温度依存性は東大物性研上床助教授の協力の下、PPMS（Physical Property Measurement System, Quantum Design Co. Ltd.）を用いて行った。ESR 測定の光源はガン発振器を用い、80 ~ 160 GHz の周波数領域で測定を行った。また各周波数に対し、常圧下、圧力下での測定を最大磁場がほぼ等しくなる様にして測定を行った。

図 38 にスズの磁化の温度依存性を示す。図 14（第 2.1 節）と同様に超伝導転移による磁化の急激な減少が見られる。室温での 24 kgf/cm²、30 kgf/cm² の荷重による 3.5 K 付近の圧力はそれぞれ 1.37 ± 0.15 kbar、2.21 ± 0.19 kbar と較正された。

図 39 は 4.2K、*c* 軸方向に磁場をかけた場合の常圧下（1 bar）、及び圧力下（2.21 kbar）におけるルビーの吸収波形を示したものである。横軸は DPPH の共鳴磁場からの差とした。図より明らかな様に、 $S = \frac{3}{2}$ 及び *D* 項の存在に起因した三つの共鳴吸収が観測された（低磁場側から a、b、c）。いずれの周波数においても圧力をかけることにより、吸収 a はより低磁場側に、吸収 c はより高磁場側にシフトしている。一方吸収 b は圧力に依らずその位置をほとんど変えていない。また吸収 a、c のシフト量は 120 GHz、160 GHz いずれにおいても、また吸収 a、c いずれにおいても 8 mT 程度である。式 (57) を $H \parallel z$ (*c* 軸は量子化軸である

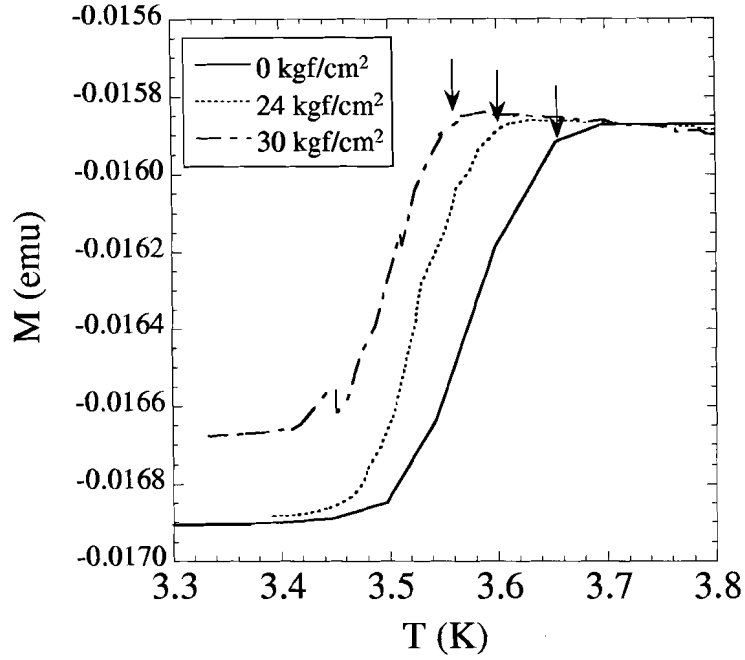


図 38: 図 37 に示した状態で行ったスズの磁化の温度依存性。

z 軸に対応) に対して解き、エネルギー固有値を求めると、

$$E_1 = -\frac{3}{2}g_{\parallel}\mu_B H - D \quad (58)$$

$$E_2 = -\frac{1}{2}g_{\parallel}\mu_B H + D \quad (59)$$

$$E_3 = \frac{1}{2}g_{\parallel}\mu_B H + D \quad (60)$$

$$E_4 = \frac{3}{2}g_{\parallel}\mu_B H - D \quad (61)$$

となる。これらのエネルギー—磁場ダイアグラムを図 40 に模式的に示した。式 (58) ~ (61) より、共鳴条件を求めると、

$$h\nu = g_{\parallel}\mu_B H_a - 2D \quad (62)$$

$$h\nu = g_{\parallel}\mu_B H_b \quad (63)$$

$$h\nu = g_{\parallel}\mu_B H_c + 2D \quad (64)$$

が得られる。吸収 a (共鳴磁場 H_a)、吸収 b (共鳴磁場 H_b)、吸収 c (共鳴磁場 H_c) はそれぞれ $S_z = -3/2$ から $-1/2$ への遷移 (図 40 の E_1 から E_2 への遷移)、 $S_z = -1/2$ から $1/2$ への遷移 (E_2 から E_3 への遷移)、 $S_z = 1/2$ から $3/2$ への遷移 (E_3 から E_4 への遷移) にそれぞれ対応している。図 40 の様に、エネルギー—磁場ダイアグラムが直線的な関係で表されるのは、 $H \parallel c$ の時のみである。これ以外の場合は、エネルギー—磁場ダイアグラムはもう少

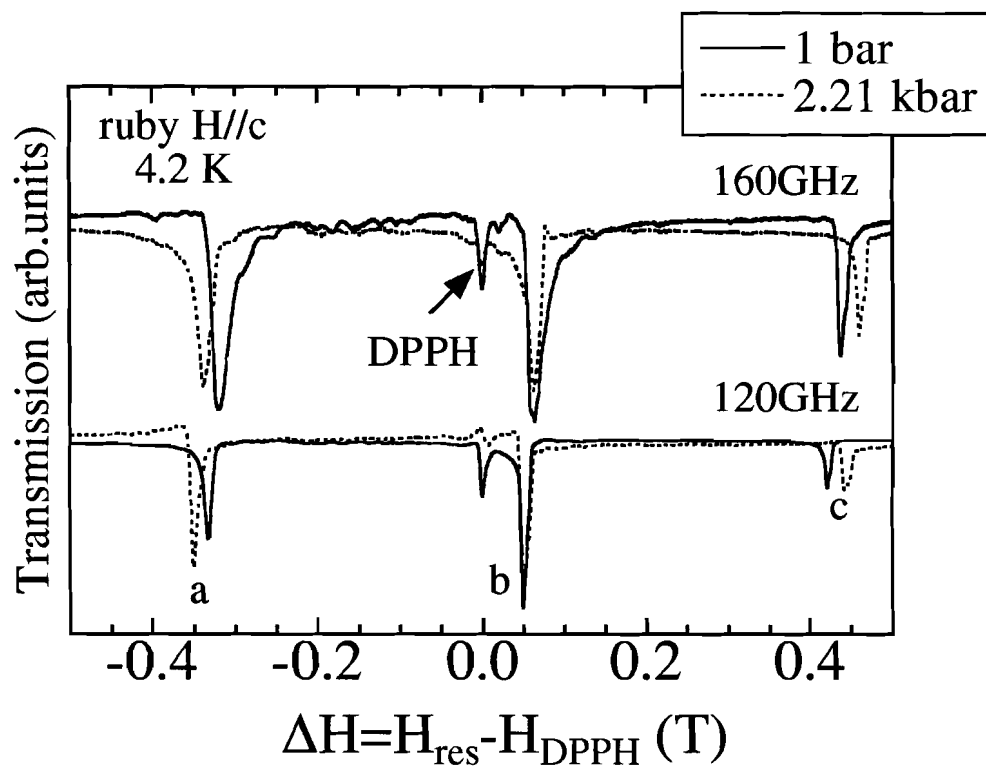


図 39: 4.2K、 $H \parallel c$ での常圧下 (1 bar)、及び圧力下 (2.21 kbar) におけるルビーの吸収波形。横軸はDPPHからの差。

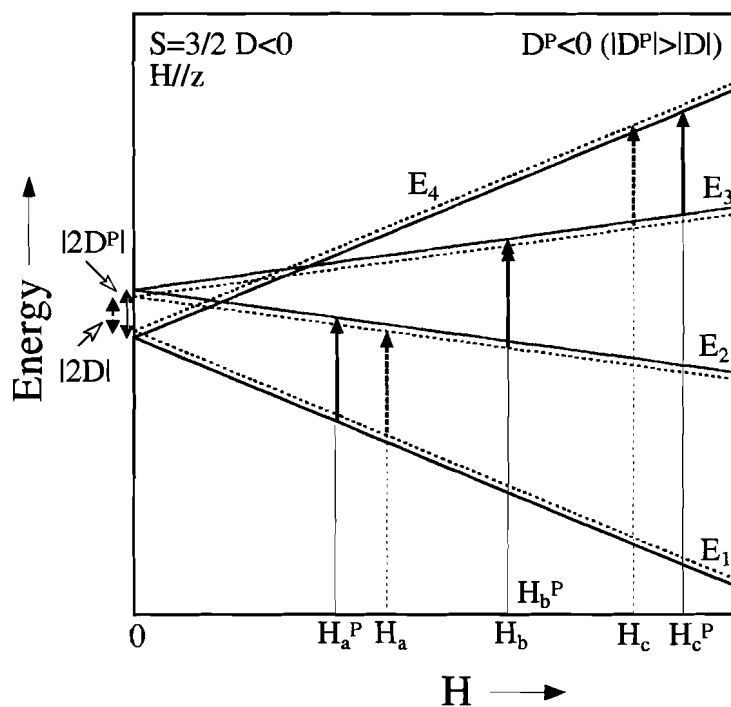


図 40: ルビーの $H \parallel z$ に関するエネルギー—磁場ダイアグラム。

し複雑になって直線関係が保たれない。この様な理由により、*c*面を切り出す必要があった。また各周波数について、異なる圧力下での測定を最大磁場をほぼ等しくして測定した。例えば 120 GHz においては、 $B_{pu,c}^M/B_{pu,c}^{max} = 0.71 \pm 0.03$ で測定を行った。この程度の最大磁場の違いに起因する遮蔽効果が与える誤差は、吸収 *a*、*c* の磁場マーカーからの差 (0.4 T 程度) に対し、式 (47) から、0.02 % 程度 (0.1 mT 以下) であることが分かった。この様に異なる圧力下での測定を最大磁場をほぼ等しくして測定し、磁場マーカーに対する相対的な変化を比較することで、mT オーダーのわずかな差さえ検出することが可能であることがわかった。

さて図 41 には常圧の共鳴磁場 $H_a(1 \text{ bar})$ 、 $H_c(1 \text{ bar})$ の $H_b(1 \text{ bar})$ からの差 (それぞれ $\Delta H_{ab}(1 \text{ bar})$ 、 $\Delta H_{cb}(1 \text{ bar})$) を基準にした、圧力下での共鳴磁場の差 $\Delta H_{ab}(p)$ 、 $\Delta H_{cb}(p)$ の変化量を周波数に対してプロットしたものである。共鳴磁場の差の常圧からの変化量は、各圧力下で誤差の範囲内で周波数にほとんど依存していないとみなすことが出来る。各点のエラーバーは共鳴磁場の読みとり誤差に起因し、最大磁場の違いによる誤差は各点の印の大きさ内に含まれる。また吸収 *b* の *g* 値は 1 bar では $g_{||} = 1.9774 \pm 0.0003$ 、1.37 kbar では $g_{||} = 1.9777 \pm 0.0003$ 、2.21 kbar では $g_{||} = 1.9763 \pm 0.0005$ と求められた。これらは誤差の範囲内では一定とみなすことができ、吸収 *b* は圧力にほとんど依存しないことが分かった。さてこれらの結果は以下の様に理解できる。図 40 において、点線で示されるエネルギーと磁場の関係は、*D* の絶対値が増加すると実線の様になる。この時共鳴磁場 H_b に変化はないが、 H_a 、 H_c はそれぞれ低磁場側、高磁場側に同じ量だけシフトする。即ち、図 39、41 の様な変化は、圧力によって *D* の絶対値が増加したと結論できる。

図 42 に、圧力と共鳴磁場の差の変化量の関係を示した。 ΔH_{ab} 、 ΔH_{cb} の常圧からの変化量は誤差の範囲内で一致してると見なせる。これらの圧力に対する変化を直線でフィッティングし、

$$\{\Delta H(p) - \Delta H(1 \text{ bar})\} = (3.55 \pm 0.11) \times p \quad (65)$$

という関係を得た。ここで係数の単位は mT/kbar である。この式を利用し、試料と同時にルビーの ESR 測定を行うことで試料の圧力を見積もることが出来る。圧力の較正誤差は ± 0.5 kbar 程度である。また吸収 *b* が圧力にほとんど依存していないことから、磁場マーカーとしても利用できることが示された。即ち、試料と同時にルビーを入れることで、圧力較正と磁場較正が同時に出来て非常に便利である。

最後に *D* 項、*g* 値の絶対値について述べる。常圧下において共鳴磁場 *a* と *b* の差は周波数で平均すると、 0.4030 ± 0.0012 、*c* と *b* の差は 0.3990 ± 0.0006 であった。これらの量は式 (62) ~ (64) より、いずれも $2|D|$ に相当し、X-band ESR での測定結果 ($D = -5.7615 \text{ GHz}$) から得られる $2|D| = 0.4139 \text{ T}$ とはそれぞれ 2.6 %、3.6% 程度小さい。式 (47) からピックアップコイルで検出する共鳴磁場 *a*、*c* と共鳴磁場 *b* との差への誤差を評価すると 2 % 程度であることが分かった。X-band ESR 測定との違いは主には磁場の遮蔽効果に起因するものであると考えられる。一方 *g* 値はこの測定では圧力にほとんど依存せず 1.977 程度であった。この値は常圧下での X-band ESR 測定で得られた値 1.989 と 0.6 % 程度異なっていた。同様に

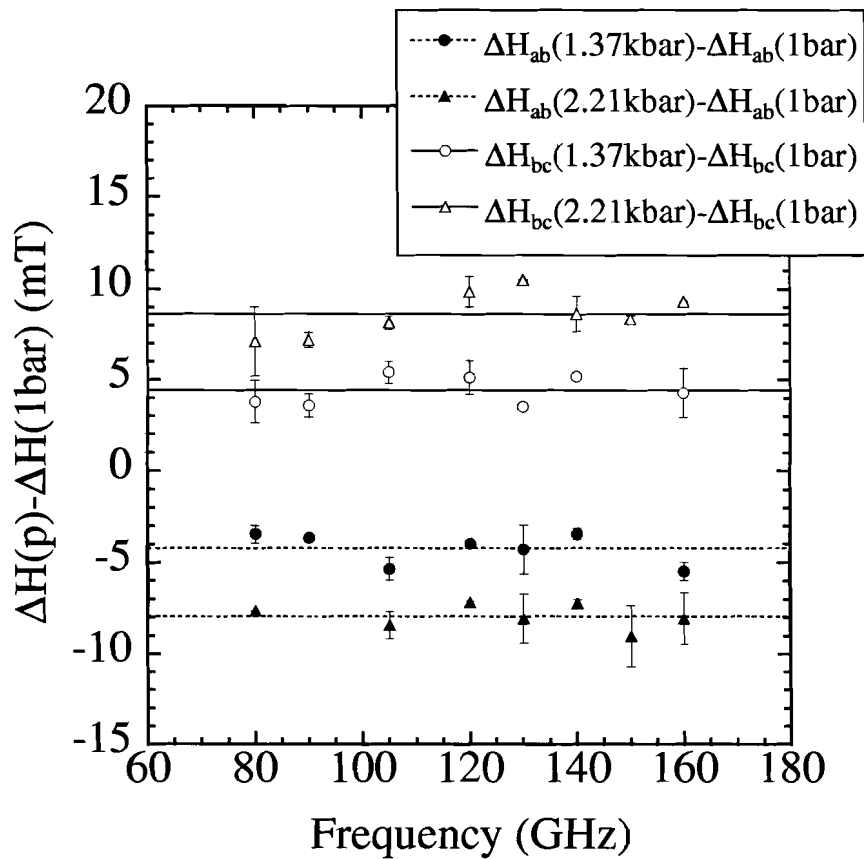


図 41: $\Delta H_{ab}(p) - \Delta H_{ab}(1 \text{ bar})$ 及び $\Delta H_{bc}(p) - \Delta H_{bc}(1 \text{ bar})$ の周波数依存性.

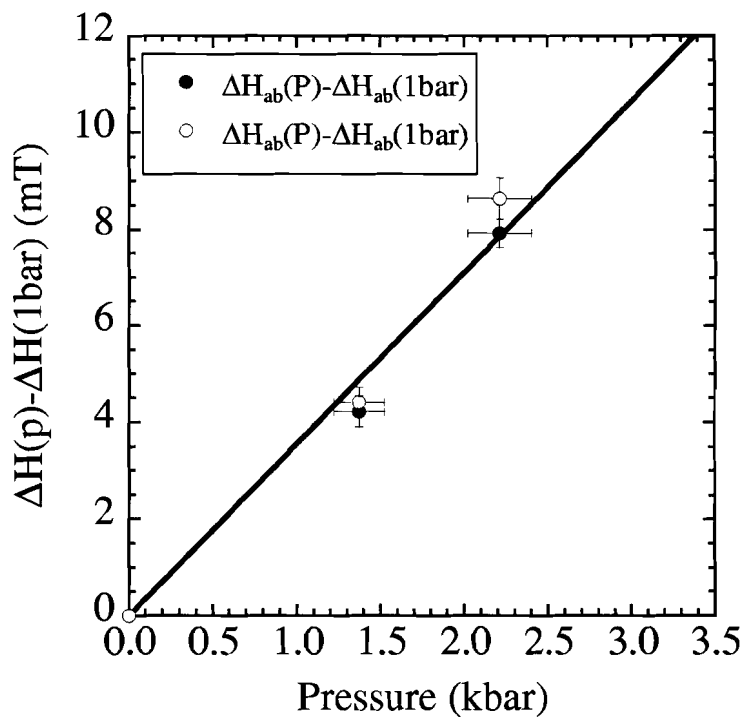


図 42: 圧力と共鳴磁場の差の変化量の関係.

式 (47) から遮蔽効果に起因する誤差を見積もると 0.5 %程度であり、主に磁場の遮蔽効果による誤差が要因であったと考えられる。

2.4 まとめと課題

本研究では、サファイアピストンを使用したクランプ式ピストンシリンダー型の圧力セルを作製し、多重極限下 ESR システムを開発した。またルビーの共鳴磁場のシフトを利用した圧力較正方法を見出した。また開発過程において、パルス磁場によって圧力セルに生ずるエディカレントが、圧力セル内部への磁場の侵入をわずかに遮蔽することを見出した。更にこのエディカレントは、場合によってはパルス磁場発生中に試料の温度を上昇させる可能性があることを指摘した。

我々が開発した多重極限下 ESR システムの特徴をまとめると以下の様になる。圧力によ

表 3: 多重極限下 ESR システムの特徴.

圧力	静水圧
最大圧力	~ 3.5 kbar
最大磁場	16 T
周波数領域	70 ~ 460 GHz
温度領域	1.7 ~ 70 K
圧力較正の誤差	±0.5 kbar

る本質的な変化は、常圧下においても予め圧力セルを用いて測定を行い、かつ常圧下と圧力下で最大磁場をほぼ等しくして比較することで、相対的な変化の有無から議論できる。また圧力セルを用いた場合に得られる試料の共鳴磁場の絶対値が、真の共鳴磁場からどの程度ずれているかは、図 27 に集約される。即ち、試料と磁場マーカーとの共鳴磁場の差と、発生させる最大磁場に依存する。そして図 27 の太い実線の範囲内であれば、圧力セルを用いて得られる試料の共鳴磁場は真の共鳴磁場から 1 %以内のずれで評価されていると期待できる。更に図 27 の太い実線の範囲内では、圧力セルを用いた常圧下での測定と圧力下での測定とを比較する際、発生させる最大磁場の違いはそれほど問題にならない。

今後の最重要課題は発生圧力の増大とエディカレントが招く遮蔽効果及びヒーティング効果をなくすことに尽きる。ヒーティング効果は第 2.2.2 節でまとめた様に、対策可能である。発生圧力の増大には圧力セルのシリンダーの内外径比を大きくする必要があるが、現在と同じ Cu-Be 合金でシリンダーを作製し、パルス磁場中で使用する限りにおいては、内外径比の増大はエディカレントの影響を更に大きくすると考えられる。これに関しては、内外径比を大きく変えずに、Cu-Be より硬い材料である MP35N (Nickel-Cobalt-Chromium-Molybdenum 合金) あるいは NiCrAl 合金を用いることが考えられる。これらは、非磁性でかつ Cu-Be よ

り電気伝導度が低い。更にエディカレントの影響を完全になくすには、超硬樹脂製の圧力セル [55] を設計することも考えられる。ただし現状の樹脂製圧力セルでは圧力に対する耐性が十分ではなく、今後の圧力セル用有機材料の開発が望まれる。今後はこの様な方向で、多重極限下 ESR システムを改良していく方針である。

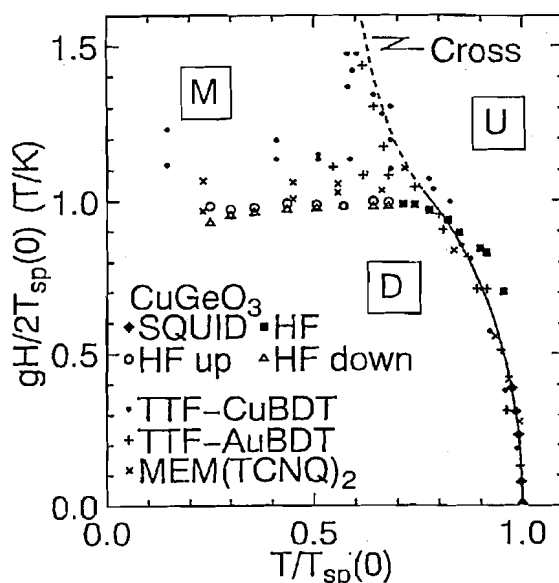


図 43: CuGeO_3 の磁場-温度相図. TTF-MBDT (M は Cu, Au)、MEM(TCNQ) $_2$ は有機スピンプाइエルス化合物. 図中 U は uniform 相、M は magnetic 相、D は dimer(スピンプाइエルス) 相を示す.

3 低次元磁性体への応用

3.1 無機スピンプाइエルス化合物 CuGeO_3

3.1.1 CuGeO_3 の物性とねらい

本節で取り上げる CuGeO_3 は、第 1.1 節で述べた様に、高周波数・強磁場 ESR 測定により SP 相から M 相への磁気相転移が ESR のモードの変化として捉えられた物質である。更に圧力下での磁化測定によりこの転移磁場が圧力と共に高磁場側にシフトすることが見出され [56]、本研究では、世界初の多重極限下 ESR の例として、 CuGeO_3 の転移磁場の圧力によるシフトの観測を試みた。

CuGeO_3 は磁性イオン Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$) が c 軸方向に一次的に並んだ物質で、14K でスピンプाइエルス転移を生ずる [24]。スピンプाइエルス転移とは格子を歪ませてスピが一重項対を作ることにより、系全体のエネルギーを低下させる現象で、低次元磁性体に特徴的な転移である。格子を歪ませることによって系には弾性エネルギーの増加があるが、スピが一重項対を作ることによるスピ系のエネルギーの低下がそれを上回れば転移が生ずる。図 43 は、この物質の常圧下における帯磁率測定、磁化測定から得られた磁場-温度相図を示したものである。先述した様に、 T_{SP} 以下で磁場を増加させると磁性を示す磁気的な相に転移する [26]。これは定性的には以下の様に理解できる。磁場によって第一励起状態である三重項状態 ($S = 1$) の縮退が解け、 $S_z = -1$ の状態のエネルギーが磁場に比例して減少する。磁

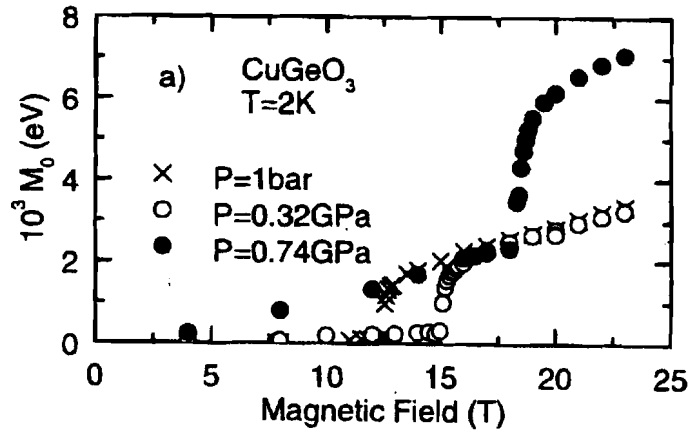


図 44: 2 K、 $H \parallel a$ における様々な圧力下での磁化曲線 [56].

場の増加とともにこの準位のエネルギーは低下し、ちょうどエネルギーギャップを上回る磁場で、基底状態が磁性を有する三重項状態へと変わる。この様な磁場-エネルギーダイアグラムの様子は、直接遷移（この場合 $S = 0$ から $S = 1$ への遷移）が許されれば、高周波数・強磁場 ESR によって観測可能であり、実際に CuGeO_3 において観測されている [57] が、これについては後述する。M 相でのマイクロなスピン状態としては磁場中での X 線測定 [58, 59]、中性子散乱 [60] 等によりソリトン格子が形成されていることが明らかにされており、SP 相から M 相への転移は磁場誘起の整合-不整合転移である。

図 44 は T_{SP} 以下 (2 K) で磁場を CuGeO_3 単結晶の a 軸方向にかけた場合の、様々な圧力下における磁化曲線を示したものである [56]。ある磁場までは、スピンの非磁性一重項状態であることに対応して磁化はほとんど出ていないが、磁場の増加とともに磁化が急激に立ち上がっている。そしてその立ち上がりの磁場は圧力が高いほど高磁場側にシフトしている。本研究では、この CuGeO_3 の SP 相から M 相への転移磁場 H_c の圧力による変化を、圧力下強磁場 ESR 測定により確認することを試みた。

3.1.2 結果と考察

ESR 測定は光源としてガン発振器、BWO を使い 80 GHz から 460 GHz の周波数範囲で行った。温度はスピンパイエルズ転移温度以下である 4.2 K での測定である。磁場マーカーとして DPPH を用いた。試料は単結晶を用い、磁場は a 軸方向に印加した。尚、この時点ではルビーによる圧力較正方法は確立しておらず、圧力は室温における荷重より見積もった (第 2.1 節、図 15)。圧力は、常圧、1 kbar 程度、3 kbar 程度で行った。常圧下での測定は圧力セルを用いて行った。

図 45、46 はそれぞれ 4.2 K での常圧下と 3 kbar 程度の圧力下における吸収波形の周波数

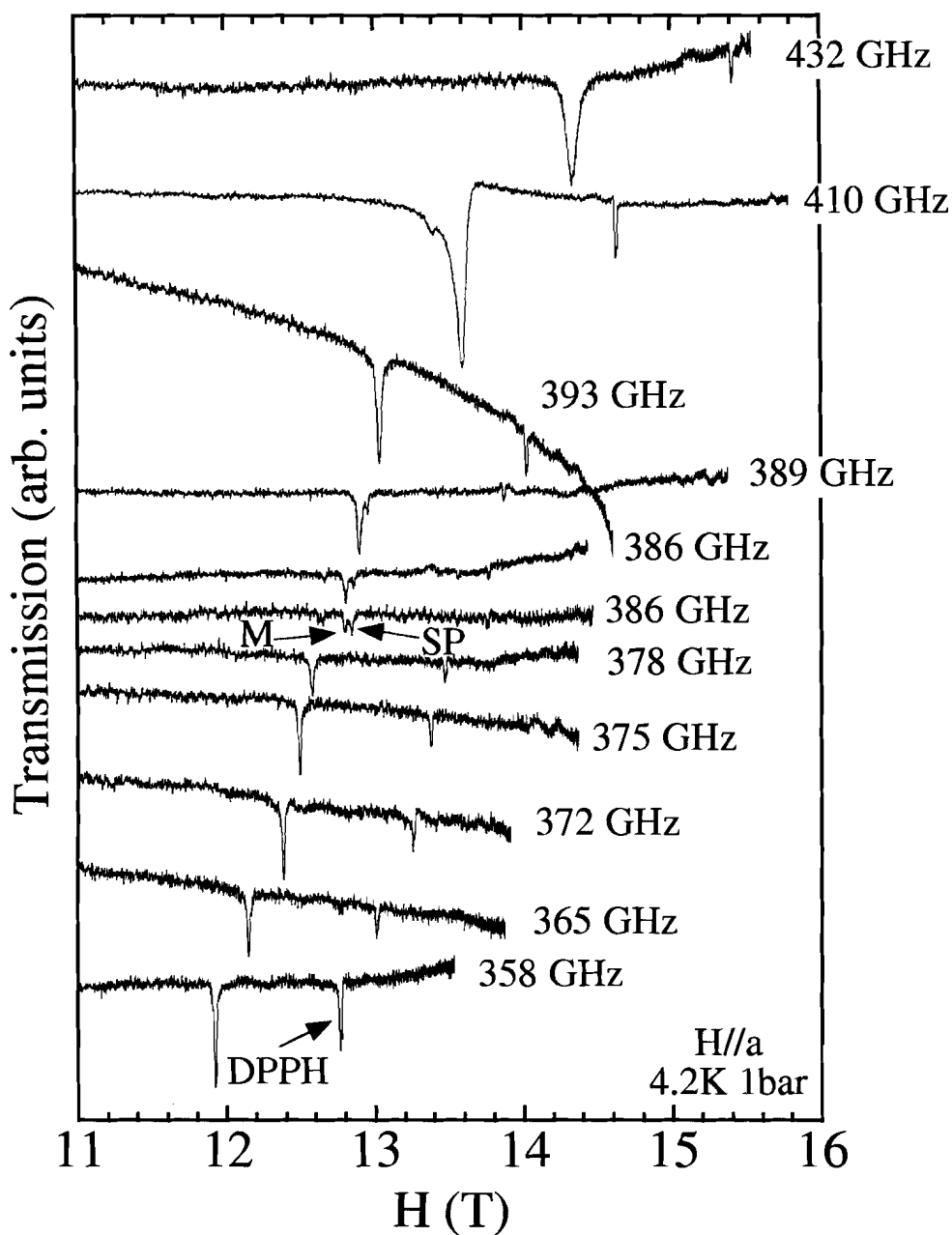


図 45: 常圧下、 $H \parallel a$ における ESR スペクトルの周波数依存性.

依存性を示したものである。まず常圧下では、図8に示した結果とほぼ同様の結果が得られた。即ち、低周波数領域では一つの吸収のみ観測され、周波数を増加すると 380 GHz 付近でこの吸収の低磁場側に新たな吸収が現れ、更に周波数の増加と共にその低磁場側の吸収が大きくなり低周波領域で見えていた吸収の強度が小さくなっている。低周波領域で見えていた吸収は SP 相に起因する吸収である。SP 相、M 相に起因する吸収の g 値はそれぞれ $g_{SP} = 2.14$ 、 $g_M = 2.15$ と求められ、また転移磁場 H_c はおよそ 12.8 T であった。 g 値については磁場の遮蔽効果による誤差があり、真の g 値としては g_{SP} 、 g_M いずれも 0.5 % 程度大きい可能性がある。この g 値に与える磁場の遮蔽効果の誤差は、以下の圧力下での結果についても同様である。1 kbar、3 kbar 程度の圧力下では、同様の現象がより高周波領域で生じた。図 46

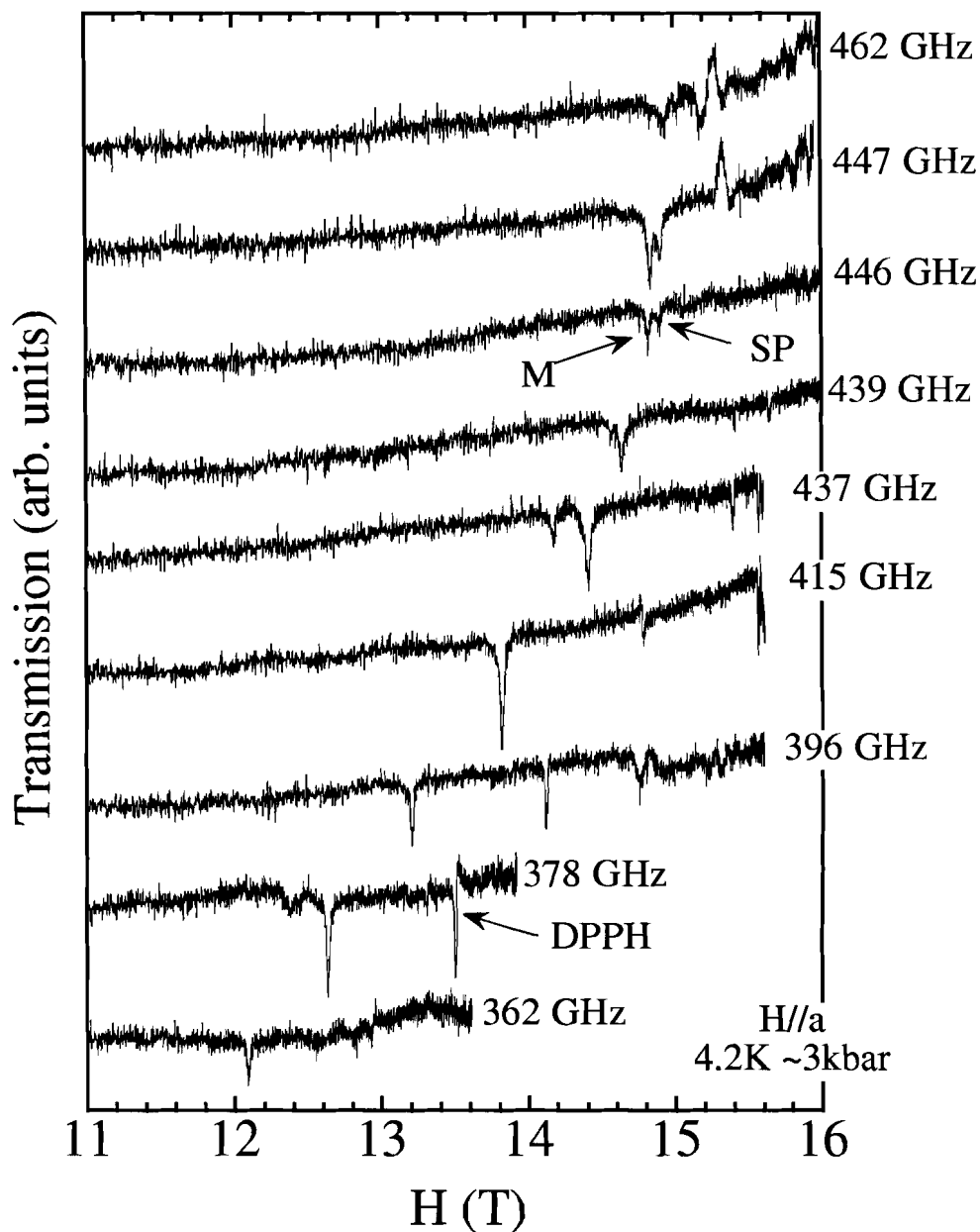


図 46: ~ 3 kbar、 $H \parallel a$ における ESR スペクトルの周波数依存性.

は 3 kbar 程度の圧力下における吸収波形の周波数依存性を示したものであるが、およそ 440 GHz 付近で M 相に起因する吸収が低磁場側に現れ、周波数の増加に伴って SP 相に起因する吸収が小さくなっていった。1 kbar、3 kbar における SP 相、M 相の g 値は常圧下と同じで、 $g_{SP} = 2.14$ 、 $g_M = 2.15$ と求められた。 H_c は 1 kbar 程度の圧力下ではおよそ 13.1 T、3 kbar 程度の圧力下ではおよそ 14.8 T であった。これらの圧力による転移磁場の増加は図 44 に示した結果と矛盾無い。即ち図 44 より転移磁場を読み取ると、常圧下では 12.5 T、0.32 GPa (3.2 kbar) では 15.0 T である。この様に CuGeO_3 の転移磁場の圧力に伴う増大を ESR によって確認することが出来た。尚この結果は世界初のパルス磁場を用いた圧力下強磁場 ESR 測定である。

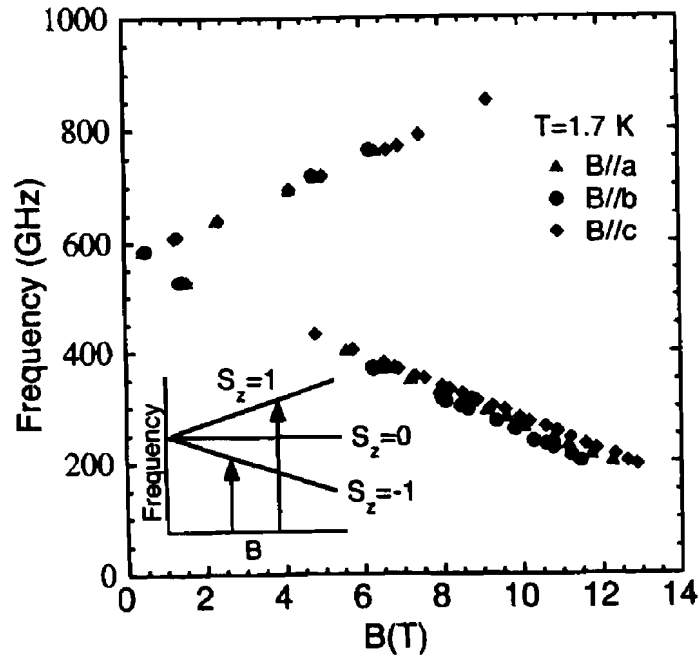


図 47: CuGeO₃ において 1.7 K で強磁場 ESR により得られた直接遷移の周波数-磁場ダイアグラム [57].

さて上記の結果は、圧力下では SP 相がより安定化されていることを示唆している。以下ではこの起源について考察する。図 47 に、CuGeO₃ において 1.7 K で観測された直接遷移の周波数-磁場ダイアグラムを示した。磁化測定等から得られる SP 相から M 相への転移磁場は、 g 値の異方性を反映するため印加磁場の方向によって多少異なるが、1.7 K においておよそ 12.5 T である。通常単純なスピングャップ系では、第一励起状態とのエネルギーギャップ Δ が転移磁場 H_c と一致する ($\Delta = g\mu_B H_c$) が、図 47 より明らかな様に、CuGeO₃ においては 12.5 T 付近でもギャップは開いており、更に高磁場側でギャップが閉じることを示唆している。エネルギーギャップ Δ_{SP} は 570 GHz (2.36 meV) と求められた。Nojiri らはこの SP 相から M 相への転移磁場とギャップが閉じる磁場の相違が系の格子歪みに起因するエネルギーの損失に相当すると考えた。 $\Delta_{SP} - \Delta_d = g\mu_B H_c$ という関係を仮定して、格子歪みに伴うエネルギー損失 Δ_d として 193 GHz (0.80 meV) と見積もった。実際に、M 相ではソリトン格子が形成されており格子歪みが部分的に解消されている。図 48 はソリトン格子の模式的な様子を示したものである。M 相での格子のソリトン幅は磁場中での X 線測定より $13.5c$ 程度 (c は格子定数) であると報告されている [59]。Nojiri らの描像では、 $g\mu_B H_c$ は SP 相から M 相への正味のエネルギーの変化に起因するものと仮定することに相当する。従って H_c が圧力に伴って増大した事実は、圧力下では格子歪みに起因するエネルギー損失の変化に比べ、磁気的エネルギーの利得の変化が相対的に大きくなっている可能性を示唆している。直感的には、圧力は格子を実効的に固くすると考えられ、これは SP 相から M 相への転移を抑制す

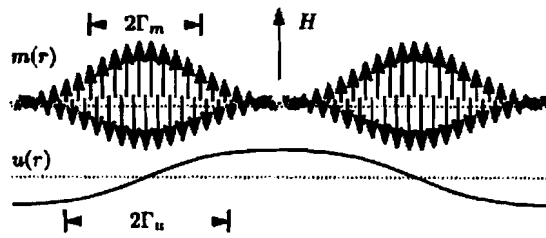


FIG. 1. One period L of the soliton lattice showing the modulation of the magnetic moment $m(r)$ and the structural displacement $(-1)^r u(r)$, with widths Γ_m and Γ_u , respectively. The length of the arrows illustrate the staggered part of $m(r)$, and the tails are displaced from the baseline by the small ferromagnetic part.

図 48: ソリトン格子の模式図 [60]. $m(r)$ 、 $u(r)$ はそれぞれソリトン格子におけるモーメントの変調と格子の変位を表す. また Γ_m 、 Γ_u は磁氣的ソリトンと構造的ソリトンの幅を表す. $u(r) \sim 0$ では二量化が完全に解け、歪みが解消していると考えられる.

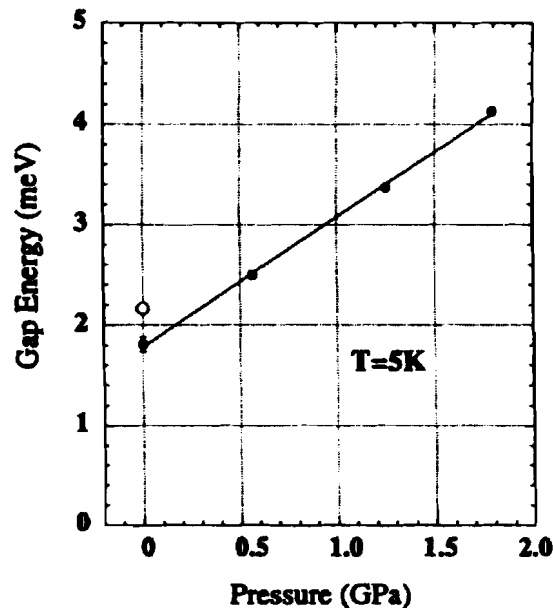


図 49: 非弾性中性子散乱から得られた 5 K におけるエネルギーギャップの圧力依存性. 白丸は圧力セルを使用せずに得られたデータ [61].

ると考えられるので、磁氣的エネルギーの利得がこれを上回る程度に増大するのではないかと想像される。Nishi らは、非弾性中性子散乱の測定から、基底状態と第一励起状態との間のエネルギーギャップ Δ_{SP} が圧力と共に増大することを見出した [61]。図 49 は非弾性中性子散乱から得られたエネルギーギャップの圧力依存性を示したものである。エネルギーギャップ

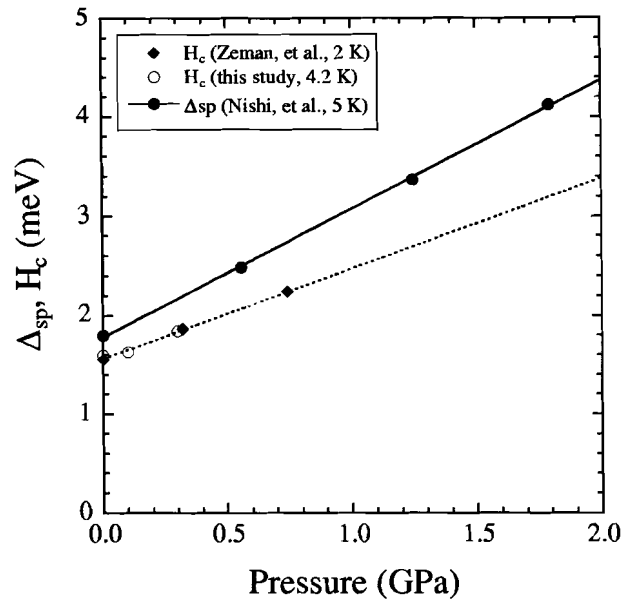


図 50: 磁化曲線 (図 44、[56]) より読み取った転移磁場 H_c 、本実験によって得られた転移磁場 H_c 、及び中性子散乱の結果 (図 49、[61]) より得られたエネルギーギャップ Δ_{SP} の圧力依存性. H_c は $g\mu_B H_c$ ($g = 2.15$) としてエネルギーに換算した.

Δ_{SP} は図の圧力範囲で圧力とともにほぼ直線的に増加し、 $\Delta_{SP}/P = 1.3$ meV/GPa と求められた。常圧下、圧力セルを使用せずに得られた値 (図中白丸) は Noriji らによる結果 (2.36 meV) と比較的良い一致を示している。図 50 は、Zeman らによる圧力下での磁化曲線 (図 44、[56]) より読み取った転移磁場と本実験によって得られた転移磁場の圧力依存性と、Nishi らの結果 (図 49、[61]) を併せてプロットしたものである。図より明らかなように、転移磁場 H_c の方が圧力に対してより緩やかに変化している。エネルギーギャップ Δ_{SP} は圧力に対して $\Delta_{SP}/P = 1.3$ meV/GPa という依存性を示したのに対し、転移磁場 H_c は $H_c/P = 0.9$ meV/GPa という依存性を示した (図中点線)。Nojiri らによる $\Delta_{SP} - \Delta_d = g\mu_B H_c$ という仮定に基づけば、この依存性の違いは、圧力に伴って Δ_d が増大することを意味する。即ち格子歪みによるエネルギー損失の圧力に伴う増大が示唆された。以上のことから、圧力は実効的に格子を固く (Δ_d を増加) するが、これを上回るだけの磁気的エネルギー (Δ_{SP}) の増加があったために、転移磁場 H_c が増加したと理解できる。

ところが Tahashi らによる圧力下での帯磁率測定の結果から、圧力の増加とともにスピンプイエルズ転移温度が上昇すること、更に帯磁率の高温領域から得られたワイス温度 Θ ($C/(T - \Theta)$) が圧力とともに増大することが見出された [62]。転移温度の圧力に伴う上昇は、SP 相がより安定化するという意味で、転移磁場 H_c の増加とは矛盾しない。しかしワイス温度の増大は系の反強磁性的相互作用の低下を示唆しており、これは圧力に伴う磁気的エネルギーの増加と矛盾する。しかもこの反強磁性的相互作用の低下を考慮に入れば、転移温度が圧力に伴って増大するということを説明するためには、格子歪みに起因したエネル

ギー損失が圧力とともに急激に減少しなければならないということを意味する。即ち上記の結果から考察されることと、帯磁率測定から考察されることとは相容れない結果となった。これらに関しては、まず圧力下強磁場 ESR 測定により、直接、圧力下でのエネルギーギャップとギャップが閉じる磁場との関係を明らかにする必要がある。上記の議論は、圧力下での ESR から得られるエネルギーギャップが非弾性中性子散乱から得られるそれと一致するという仮定、更に圧力下において $S_z = -1$ のブランチの g 値が常圧下のそれと変化しないという仮定に基づいている。おそらく前者の仮定は正しいと考えられるが、後者に関しては圧力下強磁場 ESR 測定により明らかにする必要がある。圧力下で g 値の変化が観測されれば、格子歪みに起因するエネルギー損失の見積もりに影響を及ぼすと考えられる。

この様に、圧力に伴う転移磁場の増大と、転移温度の上昇は、圧力が SP 相をより安定化するという意味では矛盾ないと考えられるが、ワイス温度の増加を含めた統一的な理解にはいたらなかった。今後は圧力下強磁場 ESR 測定を詳細に、より高圧領域にまで行うことはもちろんのこと、圧力下での系の交換相互作用の変化を具体的に評価していく必要がある。

3.2 遷移金属錯体 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$

3.2.1 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ の物性とねらい

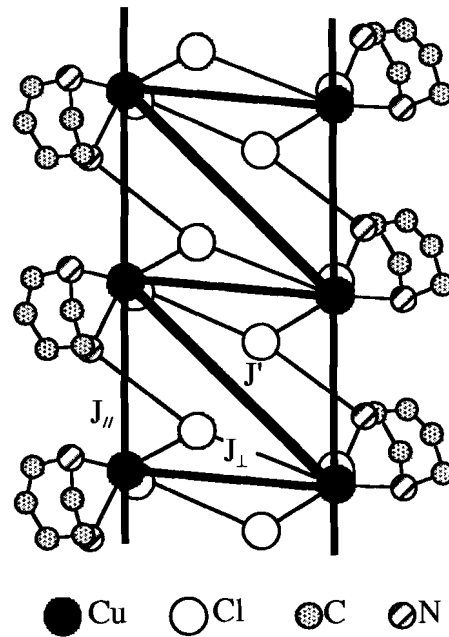


図 51: CHpC の結晶構造 [63].

$\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ ($\text{Cu}_2(1,4\text{-diazacycloheptane})_2\text{Cl}_4$ 、以下 CHpC と略) は、磁性は Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$) が担い、骨格は有機物からなる遷移金属錯体の一種である。 Cu^{2+} は図 51 に示す様に、ちょうど二足の梯子状に並んでいる [63]。基底状態は非磁性一重項であることが明らか

にされている [64]。図 51 の J_{\parallel} 、 J_{\perp} 、 J' は Cu^{2+} イオン間に働く相互作用を示す。 $J_{\parallel}, J_{\perp} \gg J'$ であれば Cu^{2+} イオン間に働く相互作用は梯子状であり、 $J_{\parallel} \ll J_{\perp}, J'$ であれば一次元鎖上にある Cu^{2+} イオン間に $\dots J' - J_{\perp} - J' - J_{\perp} - J' - J_{\perp} - J' - J_{\perp} \dots$ という交替的な相互作用が働く系と見なせる。前者はスピン梯子系、後者はボンド交替系と呼ばれ、この様な系の探索や、物性測定、理論的な研究は近年非常に盛んに行われている。CHpC は $S = \frac{1}{2}$ の二足のスピン梯子系のモデル物質であると考えられていたが [64]、三次元的にフラストレートしたスピンギャップ系ではないかという指摘もあり [65]、その磁氣的性質は確定していない。

まず以下に興味ある測定結果について簡単に触れる。図 52 にはこの系の磁化過程を示した [64]。ある磁場 $H_{c1} = 7.5$ T までは一重項状態に起因して磁化がほとんど出ていないが、

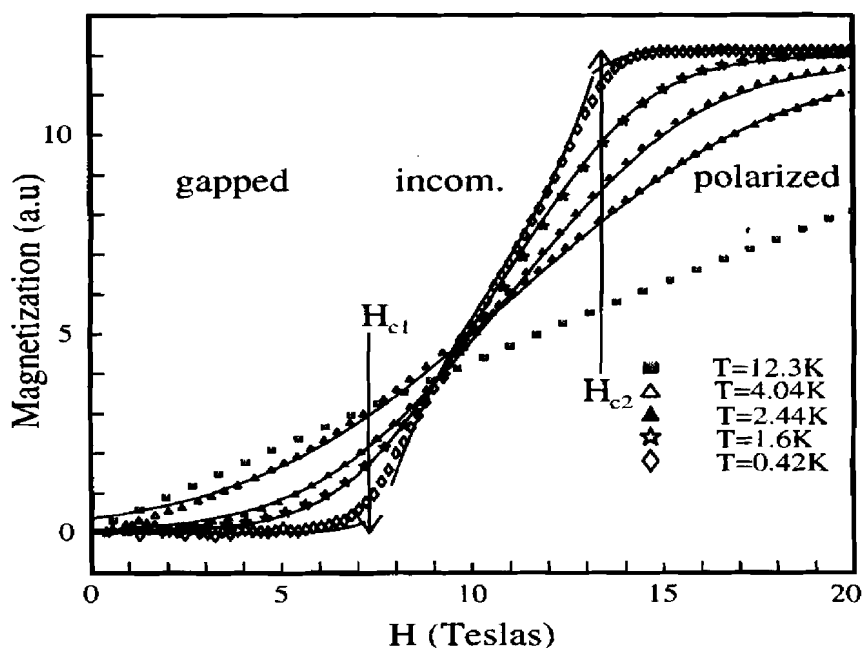


図 52: 粉末試料による CHpC の磁化過程 [64].

それより磁場が大きくなると磁化が急激に立ち上がり、そして更に高磁場 $H_{c2} = 13.2$ T で飽和している。Ohta らはこの物質の常圧下の ESR 測定を精力的に行い、 H_{c1} と H_{c2} のちょうど中央付近に共鳴磁場、線幅に異常が現れることを見出した [66, 67]。図 53 に 1.8K において磁場を CHpC の g_3 方向にかけた場合の共鳴磁場の磁場マーカーからの差 Δ と共鳴磁場の関係を示す。図 52 の磁化過程に対応して、 $H_{c1} = 7.5$ T 付近にとびが見られ、また $H_{c2} = 13.2$ T 付近にも異常があるように見える。そしてこれら転移磁場の中央付近 $H_m = 10.1$ T にも大きなとびが観測された。量子スピン系では近年新しい量子現象として磁化過程が不連続に変化し、プラトーが現れるという現象が大変注目されている [68]。これは H_{c2} 以上の、古典的に理解できる磁化の飽和に対応したプラトーとは性質が異なっている。実際の磁化測定では

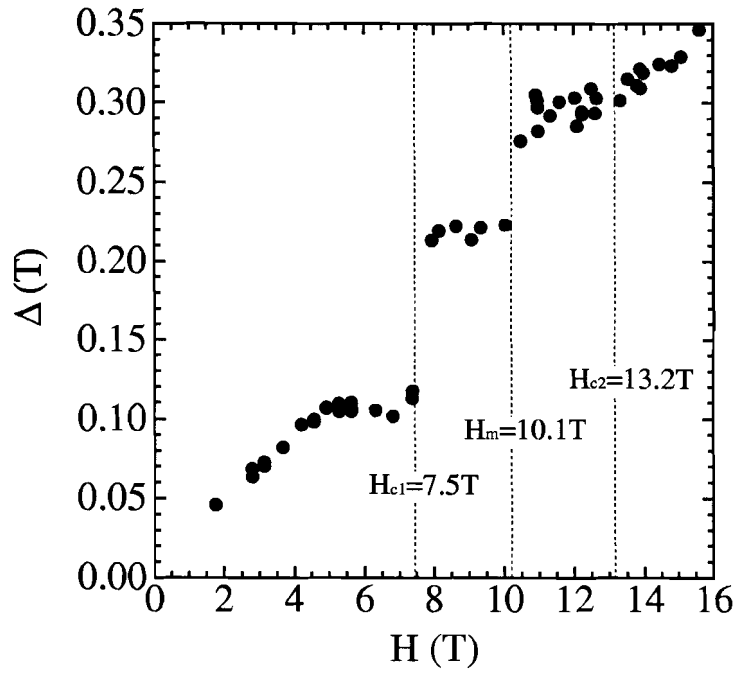


図 53: 1.8 K、 $H \parallel g_3$ における DPPH との共鳴磁場の差 Δ と共鳴磁場の関係 [66].

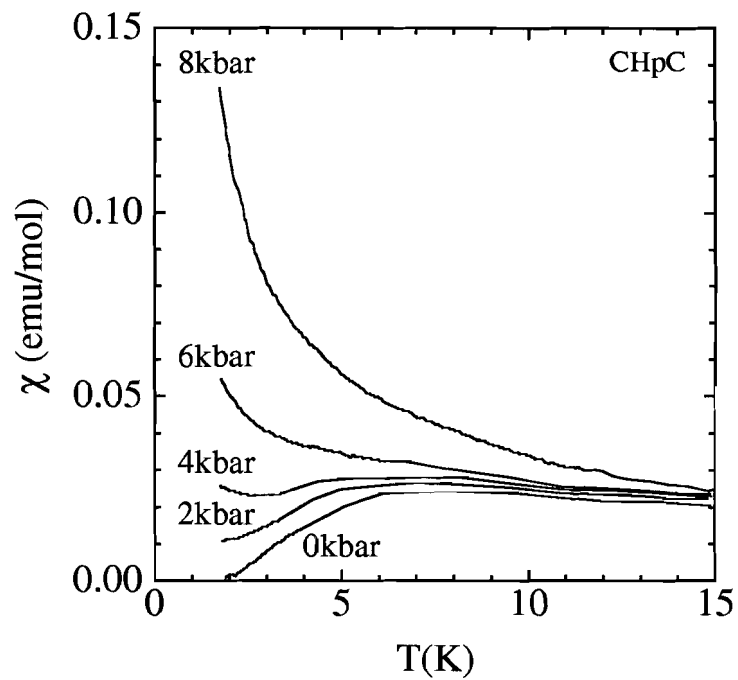


図 54: 様々な圧力下における粉末試料での帯磁率の温度依存性 [70].

ほとんど現れていないようであるが (図 52)、 H_m が理論的に示唆される $1/2$ プラトー [69] に対応しているのではないかと考えられ、高周波数・強磁場 ESR の有効性を示している。さてこの様な磁化プラトーが現れる条件と、系の磁気構造、相互作用の間には密接な関係があり、圧力によって相互作用が変化した場合に図 53 の関係がどの様に変化するかは非常に興味深い。

近年、この物質において圧力誘起の三次元秩序が圧力下の帯磁率、比熱測定から Mito らによって見出された [70]。図 54 には様々な圧力下での帯磁率の測定結果 [70] を示した。常圧下では帯磁率は温度の低下と共にゼロに向かっており、基底状態が非磁性一重項であることを示しているが、圧力の増加に伴い帯磁率は低温で再び増加に転ずる。当初、圧力は基底状態と第一励起状態間のエネルギーギャップの大きさを変化させると期待されたが、Mito らによる帯磁率の温度依存性の解析等においてはスピン間の交換相互作用の大きさはほとんど変化しておらず、従ってエネルギーギャップの大きさも圧力下ではほとんど変化していないと結論されている。一方帯磁率の低温での立ち上がりは、圧力によって生ずる局所的なひずみが常磁性スピンを生じており、これに起因すると考えられた。そしてこの常磁性スピンの 9 kbar 以上で反強磁性秩序を誘起することが比熱測定より示唆された。この系の圧力誘起三次元秩序は、スピンギャップ系での不純物効果と同様の解釈がなされている。即ち、例えば CuGeO_3 に非磁性不純物をドーピングすると、ある不純物量の範囲で不純物がチェーン上に交替磁化を生じ、その磁化が長距離秩序を形成する [71]。CHpC で見られた圧力誘起の三次元秩序は、圧力によって生じた常磁性スピンの交替磁化を誘起し、その磁化が長距離秩序を形成していると考えられている。

本物質への圧力下強磁場 ESR のねらいは以下の二つである。一つは図 54 で見られた低温での帯磁率の立ち上がりの起源を微視的観点から探ることである。二つ目は、圧力下において図 53 の様な測定を行うことである。Mito らは帯磁率の解析から圧力によってスピン間に働く相互作用はほとんど変化しないと主張しているが、彼らの主張通りであれば圧力下においても図 53 の様な関係はあまり変化しないと期待される。これらの測定により、Mito らのモデルの妥当性を確認でき、更には議論の続く系の磁気構造に対する示唆も可能であろう。しかし実際には試料のセッティングの難しさなどから後者の実験にはまだ成功していない。これは今後の課題である。

3.2.2 結果と考察

測定は光源としてガン発振器を用い、 80 GHz で行った。測定温度範囲は 1.8 K から 6 K 程度までである。試料は単結晶を用い、磁場は g_3 方向に印加した。圧力は室温における荷重より見積もり (第 2.1 節、図 15)、常圧、 2 kbar 程度の圧力下で行った。

図 55 に圧力下強磁場 ESR 測定から得られた積分強度の温度依存性を示す。図 54 に示した帯磁率の測定結果と同様に、常圧下では温度の低下に伴ってゼロに向かい、一方圧力下で

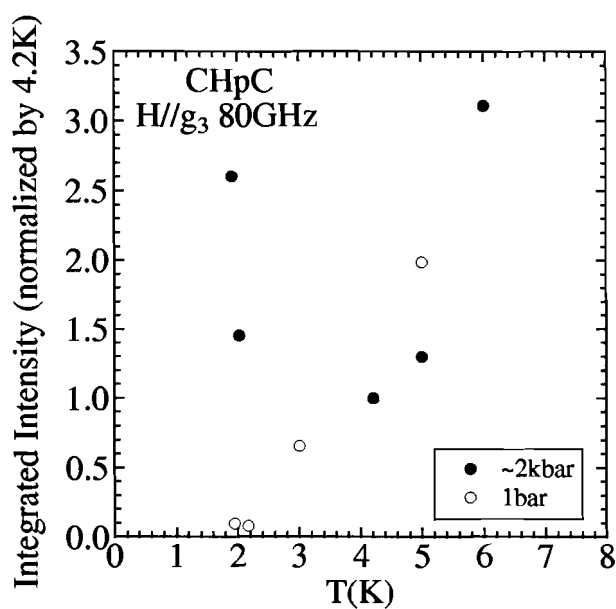


図 55: 80 GHz、 $H \parallel g_3$ における 1 bar 及び 2 kbar 程度の圧力下での積分強度の温度依存性.

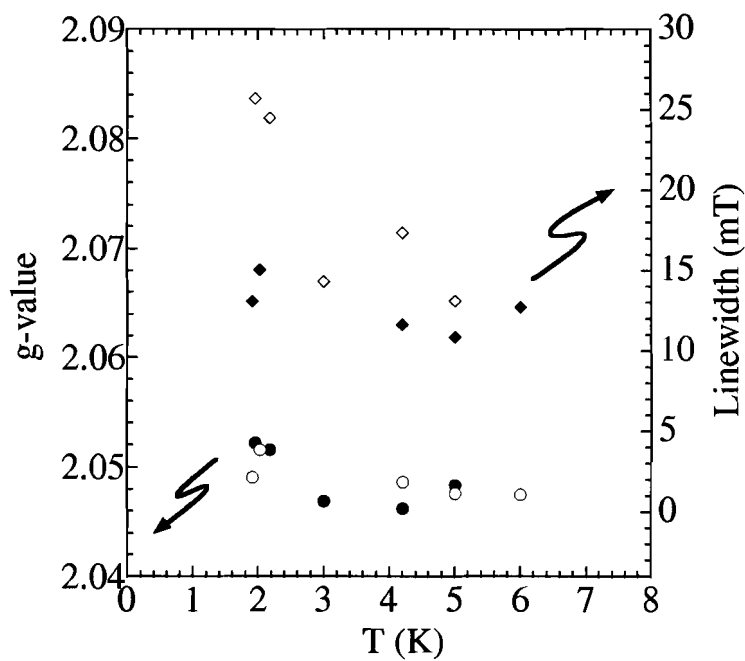


図 56: 80 GHz、 $H \parallel g_3$ における 1 bar 及び 2 kbar 程度の圧力下での g 値及び線幅の温度依存性. 白抜きの印 (○、◇) が常圧、黒印 (●、◆) が 2 kbar の結果を示す.

は4 K付近より高温側では常圧下とほぼ同じ振る舞いをしているが、4 K付近から低温に向かって積分強度が増加した。これは図54と定性的には同様の振る舞いであり、常磁性スピンの存在を示唆するものと考えられる。

図56には、 g 値及び線幅の温度依存性を示した。圧力下における g 値は常圧下のものとはほとんど同じ振る舞いをしているが、線幅に関しては常圧下では温度の低下に伴って増大しているのに対し、圧力下では温度に依らずほぼ一定となっていた。そして常圧下と圧力下の積分強度に顕著な差が見られた4 K付近で、線幅に大きな差が生じている様である。

圧力下での積分強度の温度依存性から系には常磁性スピンが生じていることが示唆された。また g 値が圧力下と常圧下でほとんど変化が見られなかった。これらのことは、 g 値が Cu^{2+} の結晶場で決まっているとすれば、圧力下では、 Cu^{2+} を含む配位子ごとチェーン軸からずれ、これが常磁性スピンとなってこのサイトのESRを主に観測していたと考えられる。 CHpC の T_N は0.8 Kであるが、常圧下における線幅の温度の低下に伴う増大は、 T_N に向かうcritical slowing downに起因すると考えられる。一方圧力下での線幅は温度にあまり依存しないが、これはスピン間の相互作用が切断されていることを示唆していると考えられ、常磁性スピンが生じているということと矛盾しない。これらの考察は、少なくとも常磁性スピンが生じているという点においてはMitoらのモデルと矛盾しないと考えられる。更にMitoらの主張する圧力誘起の三次元秩序、圧力によるスピン間の相互作用の変化の有無を確認するには、より高い圧力領域で系統的に周波数を変化させて測定を行う必要がある。

3.3 低次元量子スピン系 CsCuCl_3

3.3.1 CsCuCl_3 の物性とねらい

CsCuCl_3 は $S = \frac{1}{2}$ 六方晶系 ABX_3 型反強磁性体である。この物質は図57の磁化過程[50]に見られる様な小さな磁化のとびが量子効果による $1/3$ プラトーに関係があると考えられ、今なお興味を集める物質である。 CsCuCl_3 は c 軸方向に一次元強磁性チェーンを形成し、このチェーン間には弱い反強磁性的相互作用が働いている。系は $T_N = 10.7$ Kで反強磁性転移し、 c 面内で 120° 構造を形成する[72]。一方、強磁性的相互作用と、423 Kのヤーン・テラーひずみによって生じたDzyaloshinsky-Moriya (D-M)相互作用の競合のため、 c 軸方向には長周期のらせん構造が形成される[72] (図58)。1.1 K、 $H \parallel c$ での磁化過程において、図57に示す様に $H_c = 12.5$ Tで小さな磁化のとびが観測された[50]。古典的な描像では、図57左上の傘型構造が磁場とともにちょうど窄んでいくだけであり、磁化過程は連続的に増加すると期待された。従って図57に見られるような磁化の不連続な飛びは、古典的には理解できないものがある。これに対してNikuni、Shibaは、系では弱い容易面型の異方的な相互作用とスピンの量子揺らぎが競合関係にあり、この磁化のとびは、容易面の異方性によって安定化される傘型構造から量子揺らぎが安定化するcoplanar構造へのスピン構造の転移に対応することを理論的に示唆した[73]。

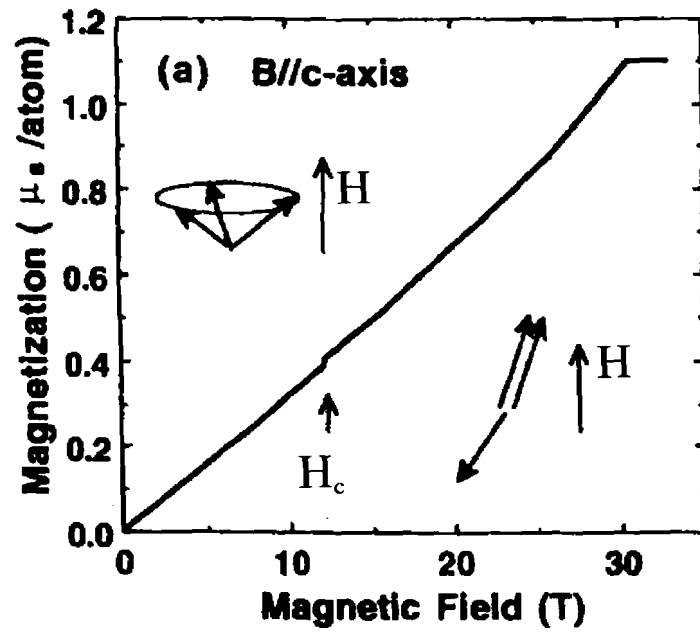


図 57: 1.1 K、 $H \parallel c$ における CsCuCl_3 の磁化過程 [50]. 図中の B_c は転移磁場を示しており、それより低磁場側での磁気構造が左上 (傘型構造)、高磁場側でのそれが右下 (coplanar 構造) .

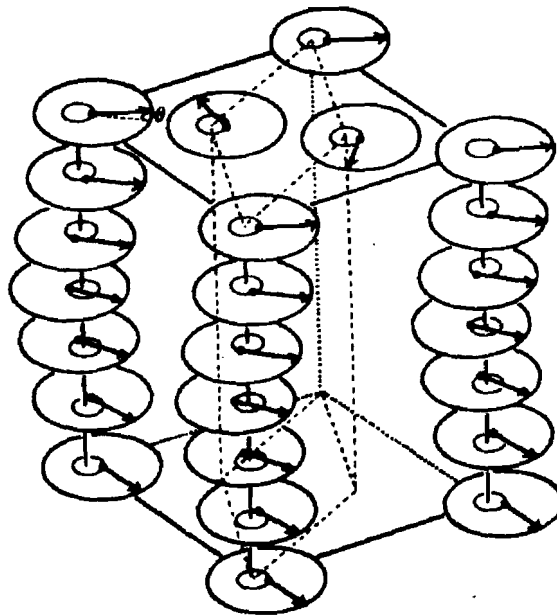


図 58: CsCuCl_3 の T_N 以下における磁気構造 [72].

一方、三角反強磁性体に関する精力的な理論研究から、 $S = \frac{1}{2}$ のハイゼンベルグ模型において、その等方的極限においては磁場の増加とともに連続的な磁気相転移を生じ、1/3 プラトーを生ずる可能性があること [74]、そしてこれらの磁気相転移及びプラトーの存在は系の異方性に強く依存することなどが予測されている [75]。実験的には CsCuCl₃ の容易面型の異方性を変えるのではないかという期待から、イジング型の異方性を有する Co²⁺ イオンのドーブが試みられ、ドーブ量の小さな領域で oblique 相と呼ばれる新しいスピン構造を有する相が見出された [76]。CsCuCl₃ への圧力効果としては、圧力による系の異方性の変化と、それに伴う磁場中での相転移の変化が期待される。圧力が系の異方性を変化させ、例えばより等方的になったとすれば、理論が示唆する 1/3 プラトーに対応した ESR の変化が観測されるかもしれない。この様な期待の下に、圧力下強磁場 ESR 測定を行った。

3.3.2 結果と考察

圧力下強磁場 ESR 測定は 1 bar と 3.1 kbar において、最大磁場 16 T、周波数範囲 120 GHz から 360 GHz までで行った。光源はガン発振器と BWO を用いた。圧力はルビーを試料と同時に入れることで 3.1 (± 0.6) kbar と校正された。CsCuCl₃ は単結晶を用い、磁場は *c* 軸方向に印加した。温度は、常圧下、圧力下ともに圧力セルを用いて測定を行ったのでいずれも等しくエディカレントによるヒーティング効果を受けており、第 2.2.2 節で説明した様に、およそ 6 K での測定である。

図 59 は 1 bar と 3.1 kbar において観測された典型的な ESR スペクトルである。275 GHz 付近においては 1 bar、3.1 kbar いずれにおいても一つの吸収のみしか観測されていない。一方 305 GHz において、1 bar では、低磁場側の吸収の他に高磁場側に吸収が現れたのに対し、3.1 kbar では一つの吸収のみである。341 GHz では、1 bar、3.1 kbar いずれにおいても二つの吸収が観測された。更に周波数を高くすると、361 GHz では、1 bar では低磁場側の吸収はほとんど消えて高磁場側の吸収のみが観測されたのに対し、3.1 kbar では依然として二つの吸収が観測されている。ただし、3.1 kbar の低磁場側の吸収は強度が小さくなった。これらの結果を図 60 にまとめた。ESR のモードに不連続なとびが見られ、1 bar では 10.1 T (実線)、3.1 kbar では 10.6 T (点線) であった。これらの ESR のモードの変化は傘型構造から coplanar 構造へのスピン構造の転移に対応しており、圧力によってこの転移磁場が高磁場側にシフトすることを示している。

図 61 は低周波数領域で観測された共鳴の周波数-磁場ダイアグラムである。ここで図の横軸は $g = 2.10$ [49] としたときの補正磁場 H_m であり、実線、点線は Tanaka らによって分子場近似の範囲内で求められた反強磁性共鳴 (AFMR) モード

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{\alpha^2 + \frac{1}{4}H^2} + \frac{1}{2} \quad (66)$$

$$\alpha^2 = 3H_{E1} \left(\frac{H_{DM}^2}{H_{E0}} + H_A \right) \quad (67)$$

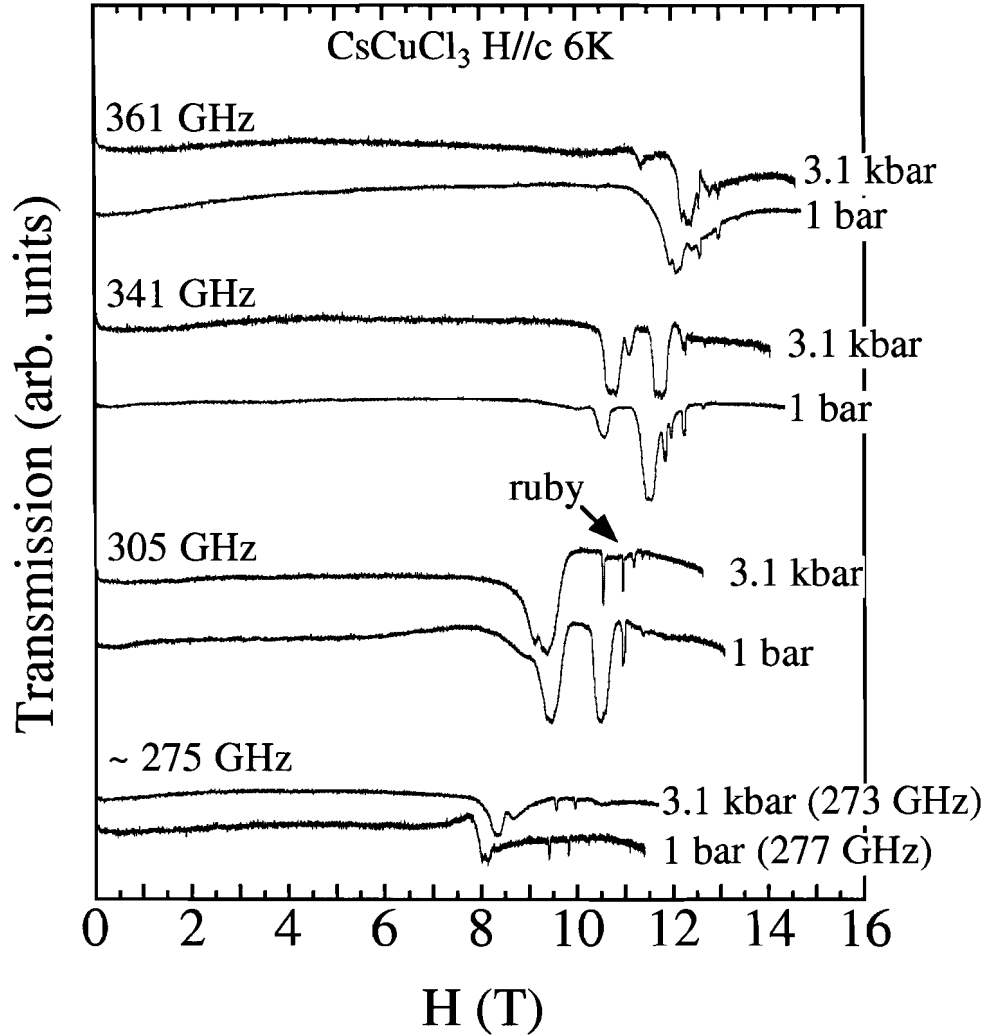


図 59: 6 K、 $H \parallel c$ における 1 bar、3.1 kbar での典型的な ESR スペクトル。

のフィッティング結果を示す [77]。ここで反強磁性ギャップ α がパラメーターである。

α はチェーン内の交換磁場 H_{E0} 、チェーン間の交換磁場 H_{E1} 、D-M 相互作用に起因する有効磁場 H_{DM} 、容易面型の異方性に起因する有効磁場 H_A を含んでいる。図 61 におけるフィッティングは得られたデータに非常に良くあっており、 α は 1 bar、3.1 kbar に対してそれぞれ 3.43 T、3.59 T と求められた。この様に圧力に伴って反強磁性ギャップが増大することが分かった。ただし磁場の遮蔽効果に伴う絶対値の誤差がある。この図の磁場範囲では共鳴磁場は式 (47) から 1% 程度真の磁場より大きいと考えられた。従って真の反強磁性ギャップはいずれも 1% 程度大きい可能性がある。しかし、圧力セルを用いて常圧下と圧力下で測定を行い、更に最大磁場を等しくして常圧下と圧力下の結果を比較しているため、反強磁性ギャップが増大したことは圧力による本質的な変化である。

この様に、本研究では転移磁場 H_c だけでなく、反強磁性ギャップ α の圧力に伴う増加を見出した。最近、圧力下、4.2 K において同物質の磁化過程が測定され、圧力の増加に伴う転

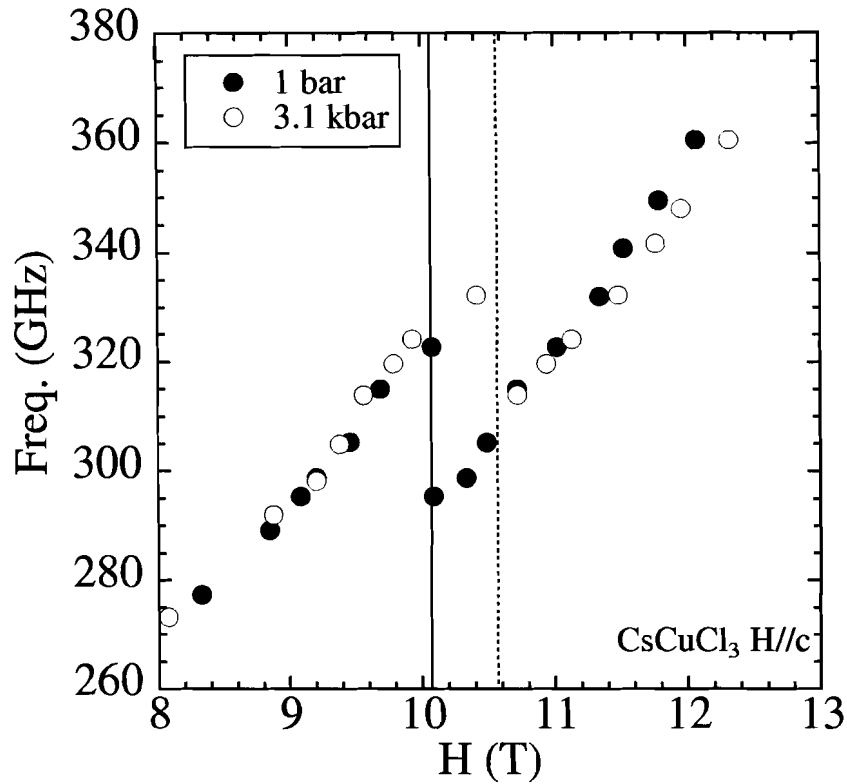


図 60: 6 K、 $H \parallel c$ における 1 bar、3.1 kbar での周波数-磁場プロット。

移磁場 H_c と飽和磁場 H_S の増大が観測された [78]。例えば、 H_c は圧力を 1 bar から 3.5 kbar に増加させると、それぞれ 11.2 T から 11.4 T へと増加し、 H_S は 29.2 T から 31.0 T へと増加する。強磁場 ESR 測定は圧力が 3.1 ± 0.6 kbar であり、磁化測定は行われた 3.5 kbar の圧力と誤差範囲内で一致するとみなせる。そこで以下で反強磁性ギャップ α 及び飽和磁場 H_S の増大の寄与を、 H_{E0} 、 H_{E1} 、 H_{DM} 、 H_A に分離して求めることを試みる [37, 39]。

飽和磁場 H_S は Tanaka らによって分子場近似の範囲で

$$H_S = 2(\sqrt{H_{E0}^2 + H_{DM}^2} - H_{E0}) + 3H_{E1} + 2H_A \quad (68)$$

と求められている [77]。もし圧力下において弾性中性子散乱の測定が行われ、圧力下での CsCuCl_3 の磁気構造が明らかになればらせん構造の周期から (H_{DM}/H_{E0}) を見積もることは出来るが、現在までのところそのような測定は行われていない。従って α 、 H_S という二つの測定量に対し、4つの未定パラメーターが存在するため、何らかの仮定が必要となる。最も重要な相互作用の一つは H_{E1} であると考えられる。これは、 H_{DM} 、 H_A は H_{E0} 、 H_{E1} に比べて小さいため (常圧下で $H_{E0} = 21$ T、 $H_{E1} = 11$ T、 $H_{DM} = 1.9$ T、 $H_A = 0.18$ T、[77])、式 (68) より、 H_S の増加は主に H_{E1} によって支配されていると考えられるからである。そこでまずチェーン間の交換磁場 H_{E1} のみが圧力下で変化して反強磁性ギャップ α 及び飽和

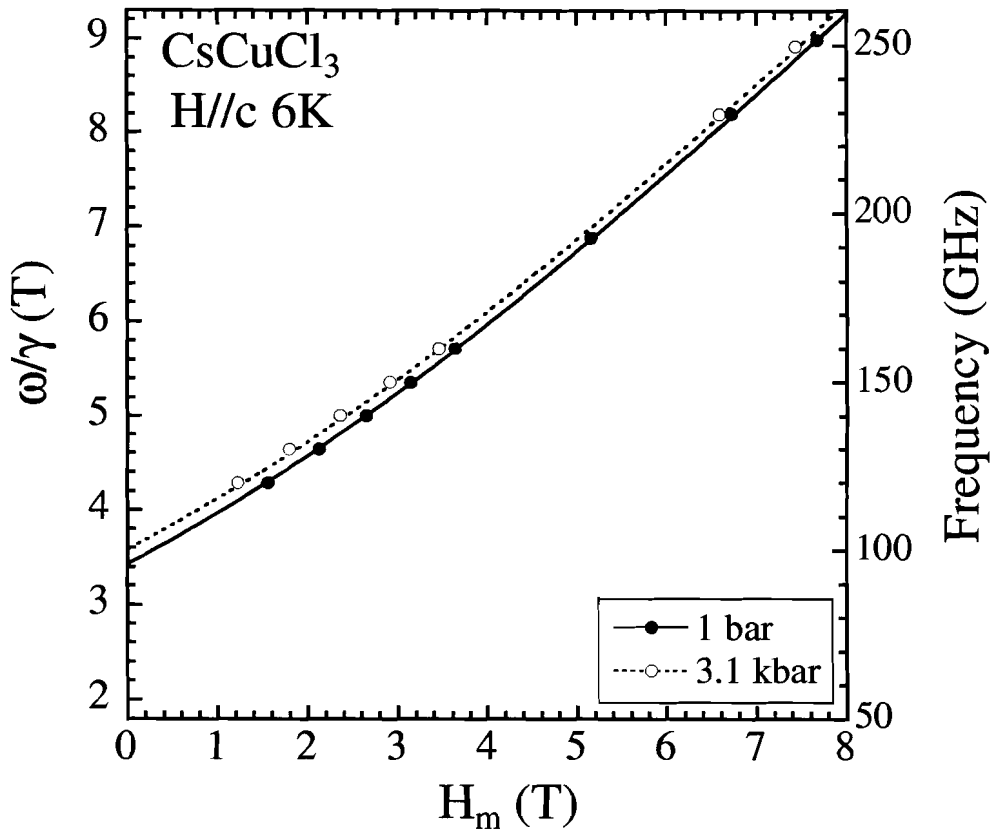


図 61: 6 K において得られた低周波領域での周波数-磁場プロット。実線、点線はそれぞれ 1 bar、3.1 kbar に対して式 (66) をフィッティングした結果である。

磁場 H_S の増大が説明できるかどうかを評価する。 H_{E1} を未定とし、 H_{E0} 、 H_{DM} 、 H_A をそれぞれ 21 T、1.9 T、0.18 T と固定すると、式 (68) より飽和磁場 H_S の圧力に伴う増加から $H'_{E1}/H_{E1} = 1.06$ となった。ここで ' は圧力下であることを意味する。一方式 (67) より $H'_{E1}/H_{E1} = \alpha'^2/\alpha^2$ であることを利用すると、反強磁性ギャップ α の増加から $H'_{E1}/H_{E1} = 1.10$ となった。この様に両者は完全には一致しない。即ち、 H_S と α の圧力に伴う増加は、チェーン間の交換磁場 H_{E1} のみの増加では説明は困難である。そこで更に仮定をする。重要なもう一つの相互作用は、 H_A であると考えられる。D-M 相互作用は c 面内にスピンを広げる様に働くため、実効的に容易面型の異方性として働く [72]。実際、Nikuni、Shiba の理論では、 H_A に加え、 (H_{DM}/H_{E0}) を実効的な容易面型の異方的相互作用として取り扱っている [73]。この様なことから、例えば D-M 相互作用の変化が圧力下であった場合にも、実効的に容易面型の異方性の変化として働くことが期待される。そこで次に α と H_S の 3.1 kbar における増加を H_A と H_{E1} の変化として解釈することを試みた。ここで H_{E0} 及び H_{DM} は 21 T、1.9 T にそれぞれ固定した。式 (67)、(68) を 1 bar、3.1 kbar それぞれについて連立することにより、 H_{E1} 、 H_A の値として、1 bar ではそれぞれ 10.0 T、0.220 T、3.1 kbar ではそれぞれ 10.6 T、0.232 T となった。即ち、 H_{E1} 、 H_A いずれもが圧力下において増加した。重要な点は圧力による α と H_S の増加を説明するためには、 H_{E1} の増加だけでは説明できず、実効的

な容易面型異方性としての H_A の増加も必要であるという点である。これらの結果は量子揺らぎが誘起する転移磁場 H_c の圧力による増大とも矛盾無い。何故なら、この転移磁場はスピンの傘型構造から coplanar 構造への転移であり、傘型構造は容易面型の異方性によって安定化されるからである。即ち、圧力は実効的に容易面型の異方性を増大させ、傘型構造をより安定化すると考えられる。

CsCuCl_3 では、弱い異方性と量子揺らぎの競合が基底状態を支配しており、更に高い圧力をかけることでこのバランスを完全に崩すことも可能ではないかと期待される。より高圧下での強磁場 ESR 測定は非常に興味深い試みであると思われる。

3.4 有機磁性体 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$

3.4.1 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の物性とねらい

$(\text{R}_1, \text{R}_2\text{-DCNQI})_2\text{M}$ ($\text{R}_1, \text{R}_2\text{-DCNQI}$ は 2- R_1 -5- R_2 -N, N'-dicyanoquinonediimine の略称) で表される一連の物質は、DCNQI 分子がアクセプターとなる、アニオンラジカル塩の一種である。置換基 R_1 、 R_2 あるいは金属イオン M を様々に変えることによりその電子状態が様々に変化する [79, 80]。DCNQI 分子の構造を図 62 に示した。DCNQI 分子では C、N の作る π 結合が分子面に対してほぼ垂直な方向に伸びており、これらが重なり合い、結合にあずかる電子を非局在化させることで、分子をより安定化する。この π 電子の広がりはいわゆるフロンティア軌道で表され、DCNQI 系の場合、結晶中で最低非占有分子軌道 (LUMO) に金属からの電子を収容する。 $(\text{R}_1, \text{R}_2\text{-DCNQI})_2\text{M}$ は、置換基 R_1 、 R_2 、あるいは金属イオン M によらず、ほぼ同じ結晶構造を持ち、点群 $I4_1/a$ に属する [80, 81]。図 63 に結晶構造を示した。平面的な DCNQI 分子はシアノ基を通して金属イオン M に四面体的に配位している。DCNQI 分子は c 軸方向に沿ってスタックしこの軸に関して一次元的なカラムを形成している。伝導帯は DCNQI の LUMO によって形成される。

$\text{M} = \text{Cu}$ 塩の場合は Cu の d 軌道がつくるバンドがこの LUMO バンドの直下にあるため両者の混成が生じ、系の電子状態はこの二つのバンドが支配する。 Cu 塩ではこの $\pi-d$ 混成のため、ごく低温まで絶縁化しないという特徴を持つ。一方、表題物質を含む一連の $(\text{R}_1, \text{R}_2\text{-DCNQI})_2\text{Ag}$ 物質群は、ほぼ純粋な π 電子系からなり c 軸について擬一次元的なバンドを形成していると考えられている。これは Cu 塩とは異なり、 Ag イオンの $4d_{xy}$ 軌道と LUMO の混成がほとんど無いためである。結晶中、 Ag は一つの電子を与えて Ag^+ (閉殻) となり、DCNQI 分子は一分子当たり平均 -0.5 個の電荷を担う。従って LUMO はちょうど 1/4 filling になっていると期待される [82, 83, 84]。

最近、この π バンドの次元性をコントロールしその次元性と $(\text{R}_1, \text{R}_2\text{-DCNQI})_2\text{Ag}$ が示す様々な電子物性との関係が詳細に研究され始めた [85, 86, 87]。この次元性はカラム間の移動積分 t_\perp とカラム内の移動積分 t_\parallel によって特徴付けられる。そして置換基 R_1 、 R_2 が大きいほど移動積分の比 t_\parallel/t_\perp を減少させ、一次元性が低下すると考えられている。

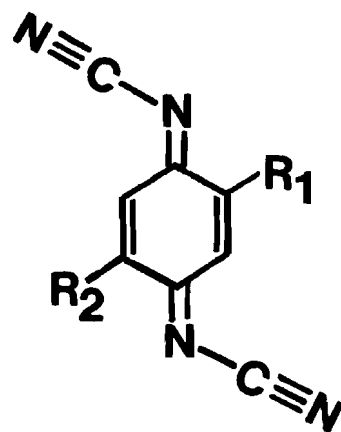


図 62: DCNQI 分子の分子構造.

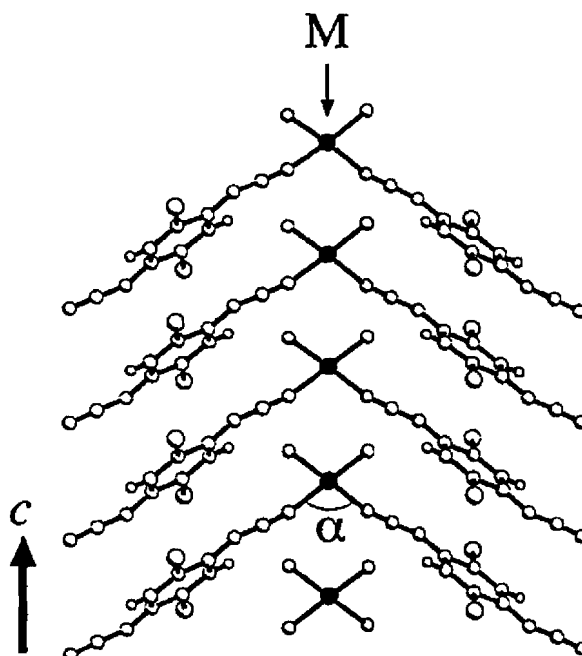


図 63: $(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2M$ の結晶構造 [80, 81].

(DMe-DCNQI)₂Ag (DMeは2,5-dimethylに対する略称)はメチル基が小さいため比較的大きな t_{\parallel}/t_{\perp} ($t_{\parallel} = 0.22$ eV, $t_{\perp} = 0.01$ eV [84]) を持ち、そのため高い次元性を有すると考えられている。この化合物は、図 64 に示した様に室温では金属的な振る舞いを示すが、80 K 付近で次元有機導体に典型的な金属-絶縁体転移を示す [80, 88]。電気抵抗は 100 K 付近から緩やかに増加し始め、80 K 付近で大きく変化している。X線回折においては $4k_F$ の散漫散乱が室温以下で観測され、100 K 以下で $4k_F$ サテライトが、更に 80 K で $2k_F$ のサテライトが観測された [89]。この X線回折の結果は、100 K での DCNQI 分子の二量化、80 K での

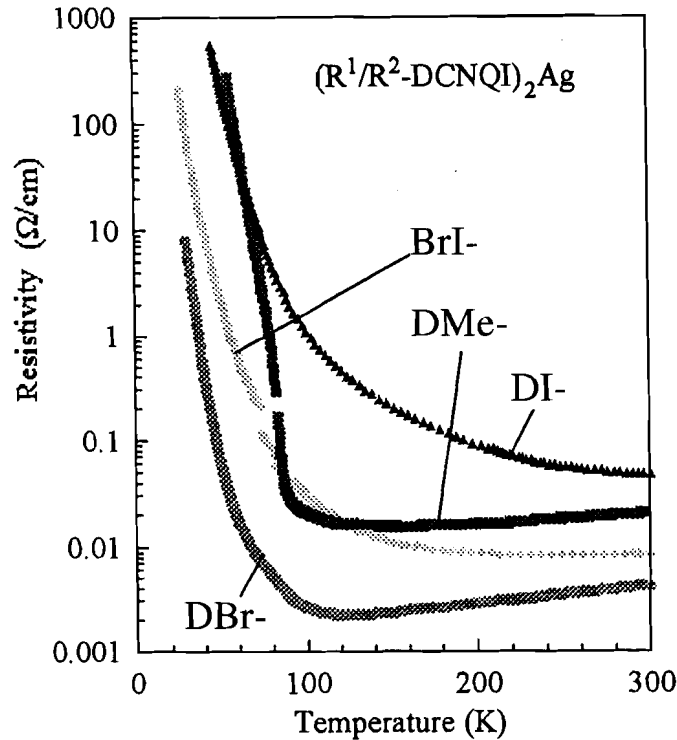


図 64: $(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2\text{Ag}$ の電気抵抗の温度変化 [80].

四量化を示唆している。帯磁率は図 65 に示した様に、80 K 付近で急激に減少し系の基底状態は非磁性一重項であることを示している。この帯磁率の振る舞いは、X 線回折の結果とあわせて考えると、80 K でスピンパイエルズ転移を生じている様にも考えられる。しかし $4k_F$ のサテライトが観測された温度 (100 K) では電気抵抗は緩やかに増加するのみであり、80 K での帯磁率の急激な減少は明確な絶縁状態からの $2k_F$ 転移では無いという点で、基底状態がはっきりとしたスピンパイエルズ状態であるかどうかには若干の曖昧さが残っている。

一方表題物質 $(\text{DI-DCNQ})_2\text{Ag}$ (DI は 2,5-diiodo に対する略称) は、ヨウ素基が大きく t_{\parallel}/t_{\perp} がより小さいため DMe 系に比べ次元性が低下した系であると考えられている。 $(\text{DI-DCNQ})_2\text{Ag}$ に関しては、 t_{\parallel} 及び t_{\perp} は求められていないが、Cu 塩に関し、 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Cu}$ と $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$ とでは t_{\parallel}/t_{\perp} が DI 系においてより小さいことから [84]、非常に妥当な考えであると思われる。 $(\text{DI-DCNQ})_2\text{Ag}$ は図 64 に示した様に室温以下で絶縁体的な振る舞いを示す。 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定より 220 K 付近で $4k_F$ の電荷密度波 (CDW) の形成が見出され、Wigner 結晶化が示唆された [85]。また図 65 に示した様に、帯磁率は 35 K 付近に低次元磁性体に特徴的なブロードなピークを示した。また $^1\text{H-NMR}$ から系は 5.5 K で反強磁性転移することが明らかにされた [80]。

この様な DCNQI 系における π 電子系の次元性が、大きく系の電子状態を変えるその本質は、系の電子間に働くクーロン反発と電子の移動積分ではないかと考えられている [87, 90]。

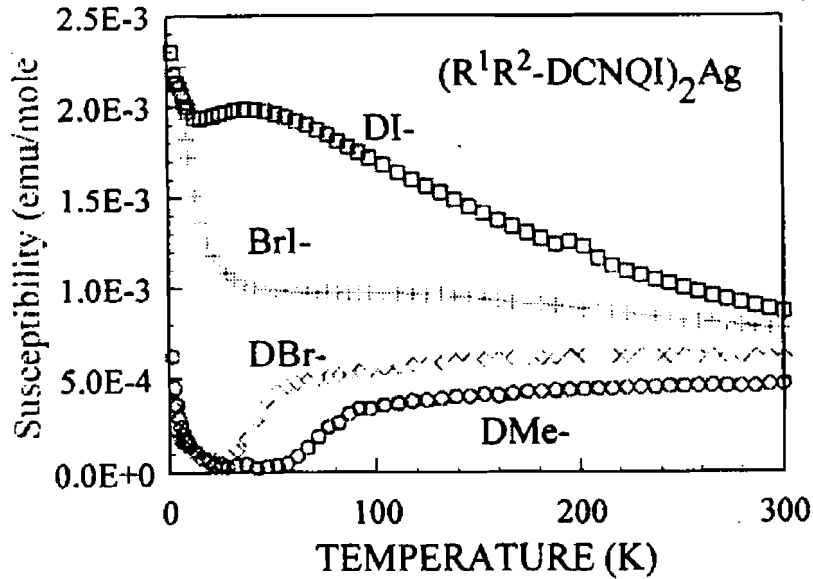


図 65: $(R_1, R_2\text{-DCNQI})_2\text{Ag}$ の帯磁率の温度変化 [80].

即ち、DMe系での 100 K における $4k_F$ 転移は（金属－絶縁体転移と断定するには曖昧さは残るものの）二量化に伴って、オンサイトのクーロン相互作用 U が効いてちょうど $4k_F$ でギャップを開く自発的な Mott 絶縁化、後者における $4k_F$ の CDW の形成は長距離に亘るクーロン相互作用 V の存在による電荷の粗密波の形成であると考えられている。

さてこのような Ag 塩に圧力をかけると系の次元性、即ち電子の移動積分等を変えると期待され、非常に興味深い。 $(\text{DI-DCNQ})_2\text{Ag}$ に関しては、圧力下での電気伝導度、 $^{13}\text{C-NMR}$ が既に行われており、例えば 10 kbar 程度の圧力下では 80 K 付近で金属－絶縁体転移が生じ（図 66）、対応する温度で $4k_F$ の CDW の形成が見出された [91]。また $^1\text{H-NMR}$ により 7 kbar の圧力下では少なくとも 3 K 以上では反強磁性転移が見出されていない [92]。本実験では圧力下強磁場 ESR の観点から、 $(\text{DI-DCNQ})_2\text{Ag}$ の基底状態に対する圧力の効果を調べた。

3.4.2 実験

$(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の単結晶は、非常に細い針状の結晶である。針の方向が c 軸に対応している。測定では単結晶の軸を多数揃えたものを用いた。磁場は圧力セルを用いない常圧下での実験は c 軸に平行及び垂直に印加して行った。一方、圧力セルを用いた実験では試料空間の制限から垂直方向にのみ印加して行った。

圧力セルを用いない常圧下での測定では光源としてガン発振器を用いて 40 GHz から 315 GHz までで行った。温度領域は 1.8 K から 70 K までである。磁場校正用の DPPH は 1.8 K の測定のみに用いた。これは 4.2 K 以上の温度では試料のシグナルと DPPH のそれとが十分

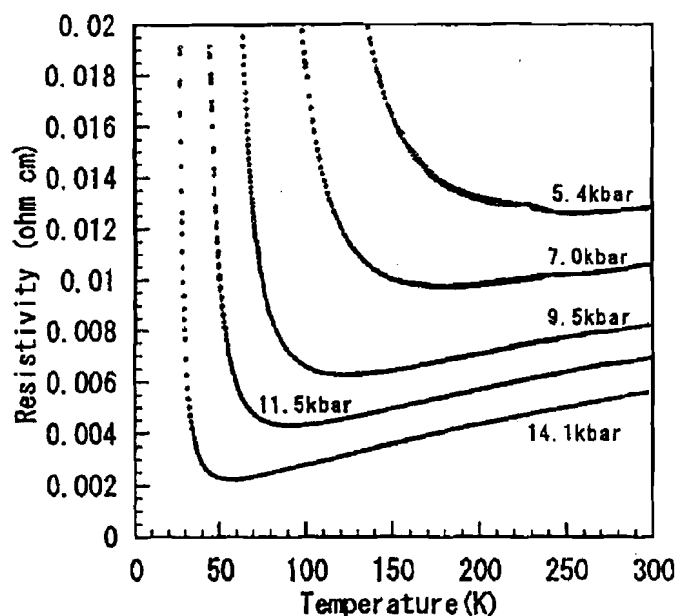


図 66: $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の様々な圧力下での電気抵抗の温度依存性 [91].

に分離しないからである。一方、圧力セルを用いた測定は温度は 1.9 K のみ、80 GHz から 160 GHz までの周波数領域で行った。圧力はルビーによって 2.4 ± 0.2 kbar と校正された。磁場も同様にルビーによって校正した。

3.4.3 結果

常圧下におけるミリ波 ESR 図 67 には 130 GHz、 $H \parallel c$ で観測した吸収波形の温度依存性を示す。3.8 T 付近の異常は装置に起因するものであり本質的なものではない。4.2 K 以下で線幅が急激に増大し、高磁場側にシフトしていることが分かる。同様の結果は他の周波数においても得られた。 $H \perp c$ に関しては、4.2 K 以下で同様に線幅の増大が観測されたが、共鳴磁場は $H \parallel c$ とは逆側、即ち低磁場側にシフトした。図 68 は 130 GHz における線幅の温度依存性である。高温では $H \parallel c$ 、 $H \perp c$ いずれも 0.05 T 程度で一定であるが、1.8 K で急激に増大している。図 69 は 130 GHz で得られた g 値の温度依存性である。 g_{\parallel} 、 g_{\perp} いずれも 4.2 K 以上ではほとんど一定であるが、4.2 K 以下で大きな変化を示しており、それらは互いに逆方向にシフトしている。即ち、 g_{\parallel} は温度と共に減少し、 g_{\perp} は増加している。このような 4.2 K 付近での線幅、 g 値の急激な変化はこの温度付近での反強磁性秩序を示唆している。

常圧下及び圧力下における反強磁性共鳴 反強磁性共鳴 (AFMR) を観測するため、まず圧力セルを用いなくて 1.8 K で測定を行った。図 70 は磁場マーカーである DPPH の g 値と挿入図の矢印の付された共鳴の g 値との差 Δg を周波数に対してプロットしたものである。挿入

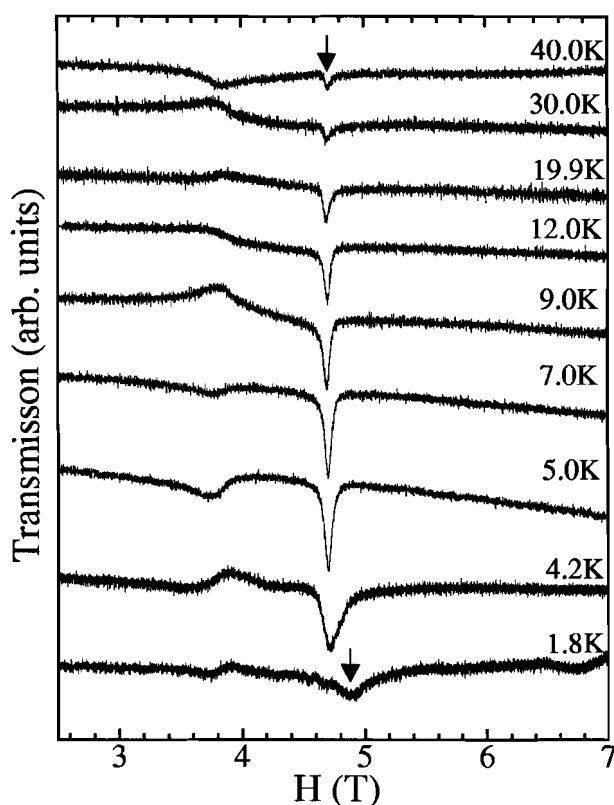


図 67: 130 GHz、 $H \parallel c$ で観測した吸収波形の温度依存性。

図から明らかな様に、吸収は $H \parallel c$ については DPPH の高磁場側、 $H \perp c$ については DPPH の低磁場側に観測された。更に図 70 に示す様に、 g 値の差の絶対値 $|\Delta g|$ は周波数の低下とともに大きくなっている。これらは容易軸型の AFMR モードを示唆している。

この様に AFMR が観測されたので、圧力セルを用いて 1 bar、2.4 kbar において 1.9 K、 $H \perp c$ で同様の測定を行った。図 71、72 はそれぞれ 1 bar、2.4 kbar での ESR スペクトルの周波数依存性を示した。鋭い吸収 a、b、c はルビーによるものであり、矢印を付したブロードな吸収が $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ に起因する吸収である。またルビーの吸収 b とこの試料の吸収の間に見られる比較的鋭い吸収は不純物に起因するものであると考えられる。図 71 より明らかな様に、常圧下ではこのブロードな吸収は周波数の低下とともにルビーの吸収 b からの差が大きくなっている。これはこの吸収の g 値が周波数の低下に伴って大きくなっていることを意味し、定性的に図 70、 $H \perp c$ の場合の振る舞いと一致する。即ちブロードな吸収は $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の AFMR であると考えられる。一方、2.4 kbar においても比較的ブロードな吸収が観測されたが、この吸収は 1 bar の場合とは異なり、周波数に対する依存性は顕著ではない。図 73 にはこれらの吸収の g 値の周波数依存性を示した。図 73 より 1 bar においては周波数の低下に伴って g 値が大きくなっており、AFMR であると考えられる。2.4 kbar においても g 値は周波数の低下に伴ってわずかではあるが増加する傾向にあり、また図 72 に

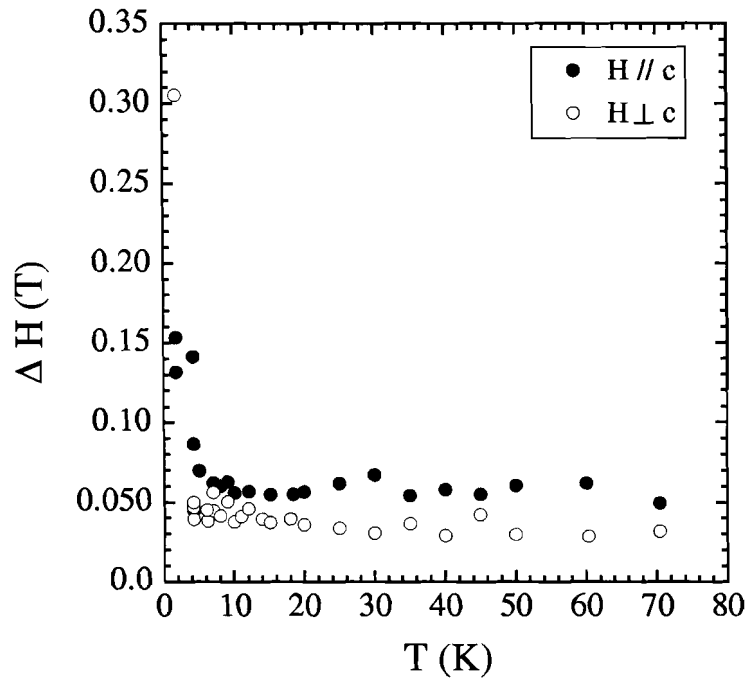


図 68: 130 GHz における線幅の温度依存性.

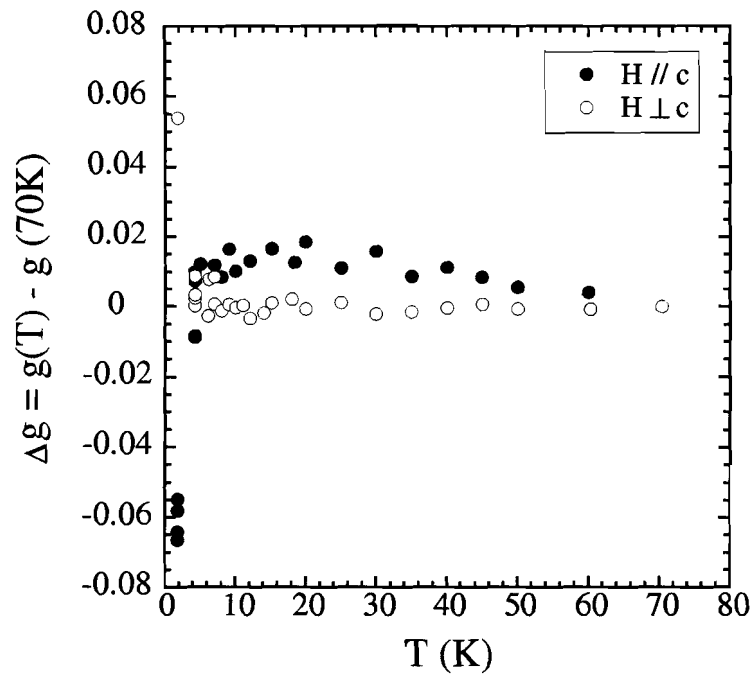


図 69: 130 GHz における g 値の温度依存性.

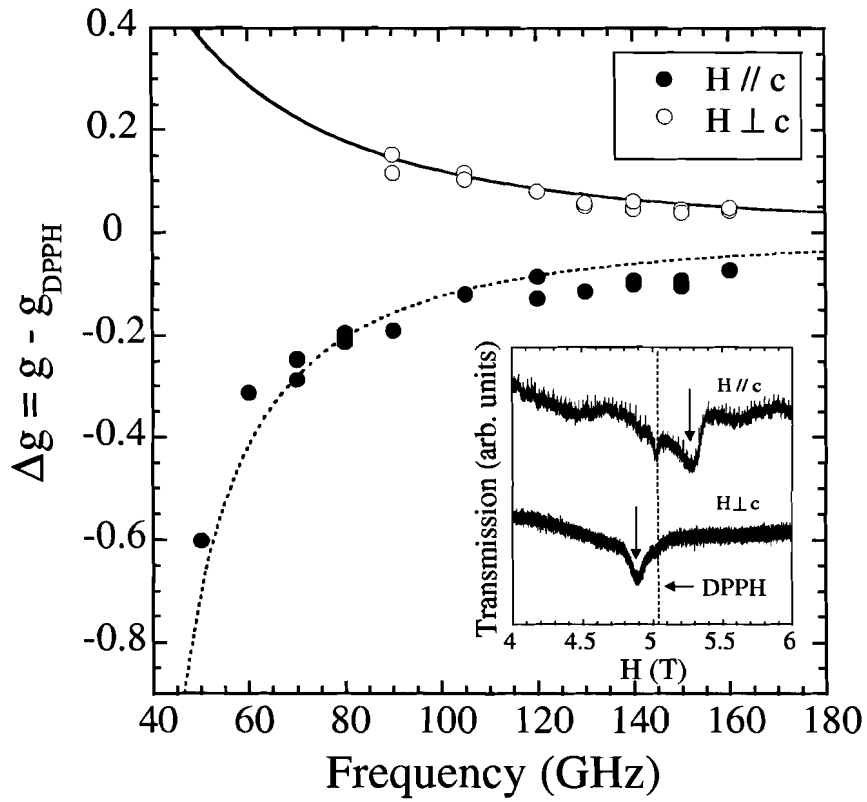


図 70: 1.8 K における (DI-DCNQI)₂Ag と DPPH の g 値の差 Δg の周波数依存性. 挿入図は 140 GHz において観測された $H \parallel c$ 及び $H \perp c$ での ESR スペクトル. 実線、点線はそれぞれ式 (75)、(76) のフィッティングによる.

示した様に比較的ブロードな吸収であるため、やはり AFMR であると考えられる。

3.4.4 考察

反強磁性共鳴について まず二部分格子からなる AFMR モードによる解析 [31] を行う。系の磁気エネルギーは、

$$E = AM_1M_2 + \frac{1}{2}\Gamma(M_1^2 + M_2^2) + M_1\tilde{A}M_2 + \frac{1}{2}(M_1\tilde{\Gamma}M_1 + M_2\tilde{\Gamma}M_2) - H(M_1 + M_2) \quad (69)$$

で表される。ここで A 、 Γ はそれぞれ部分格子間、部分格子内の分子場係数の等方的成分、テンソル \tilde{A} 、 $\tilde{\Gamma}$ はそれらの異方的成分を表す。また M_1 、 M_2 は各部分格子のモーメントである。簡単のため、部分格子間に働く分子場は等方的であるとし、系の異方性は $\tilde{\Gamma}$ によって表されるとする。系が一軸異方性を持っている場合 $\tilde{\Gamma}$ は

$$\tilde{\Gamma} = \begin{pmatrix} -2\Gamma' & & \\ & \Gamma' & \\ & & \Gamma' \end{pmatrix} \quad (70)$$

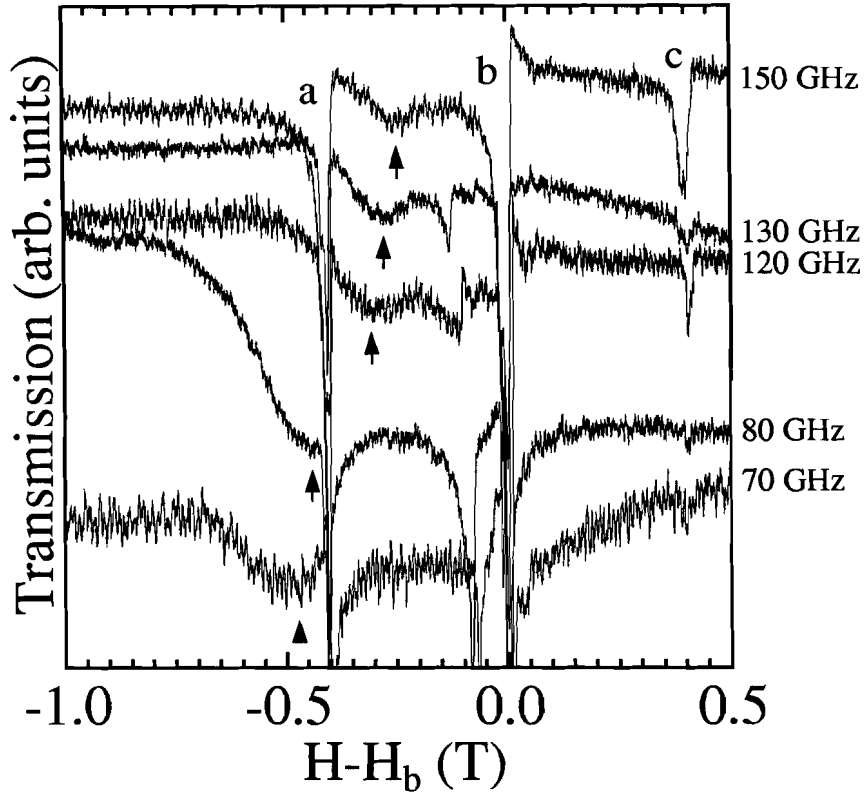


図 71: 1 bar、1.9 K での $H \perp c$ に関する ESR スペクトルの周波数依存性。横軸はルビーの共鳴 b からの差。

で表される。式 (69) から M_1 、 M_2 に関するトルク方程式を導き、それらを解くと、共鳴条件として

$$\begin{aligned}
 \omega_1/\gamma &= \alpha + H & H < H_{\text{SF}} & H \parallel \text{easy axis} \\
 \omega_2/\gamma &= \alpha - H & H < H_{\text{SF}} & H \parallel \text{easy axis} \\
 \omega_3/\gamma &= \sqrt{H^2 - \alpha^2} & H > H_{\text{SF}} & H \parallel \text{easy axis} \\
 \omega_4/\gamma &= \sqrt{H^2 + \alpha^2} & & H \perp \text{hard axis} \\
 \omega_5/\gamma &= \alpha & & H \perp \text{hard axis}
 \end{aligned} \tag{71}$$

が得られる。ここで α は

$$\alpha = H_{\text{SF}} = \sqrt{2H_A H_E} \tag{72}$$

で与えられ、理想的な一軸異方性を持った AFMR モードのスピンフロップ磁場 H_{SF} と反強磁性ギャップ α は一致する。式 (72) の H_E 及び H_A はそれぞれ交換磁場、異方性磁場であり、

$$H_E = AM_0 \tag{73}$$

$$H_A = 3\Gamma'M_0 \tag{74}$$

で与えられる。

さて式 (71) のスピンフロップ磁場以上で容易軸に平行に磁場を印加した場合の ω_3 、及び

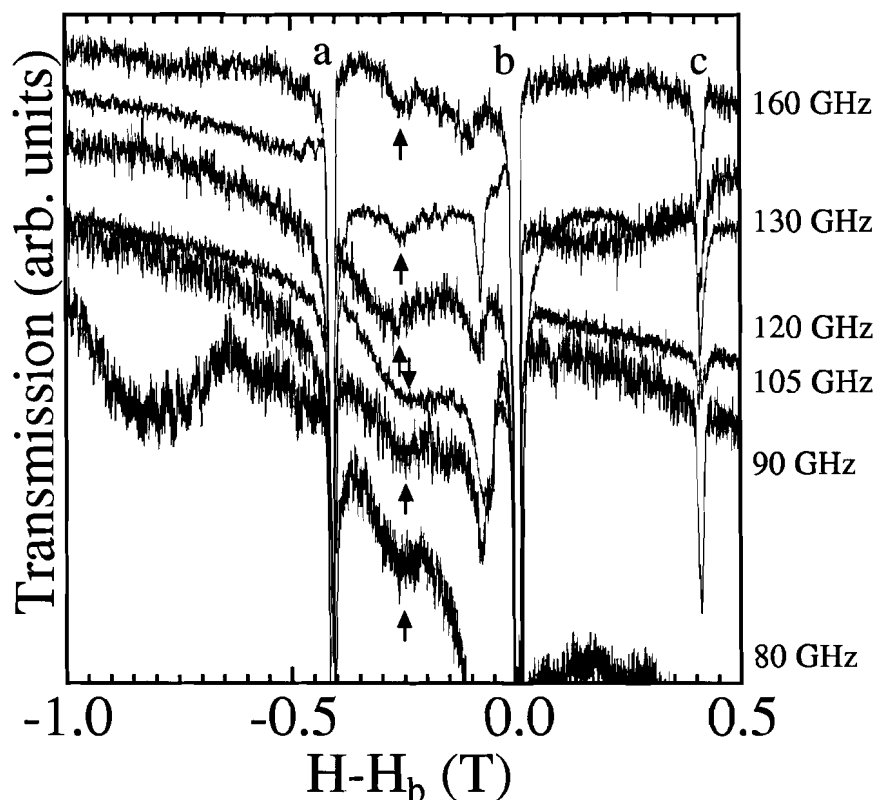


図 72: 2.4 kbar、1.9 K での $H \perp c$ に関する ESR スペクトルの周波数依存性。横軸はルビーの共鳴 b からの差。

容易軸に垂直に磁場を印加した場合の ω_4 のモードは、AFMR の g 値 g_{AFMR} として表すと、

$$g_{\text{AFMR}} = \frac{g_{\text{EPR}}}{\sqrt{1 + \alpha^2(\gamma/\omega_3)^2}} \quad (75)$$

$$g_{\text{AFMR}} = \frac{g_{\text{EPR}}}{\sqrt{1 - \alpha^2(\gamma/\omega_4)^2}} \quad (76)$$

と表される。ここで g_{EPR} は EPR における g 値である。式 (76) から明らかな様に、 ω_4 のモードでは、 ω/γ が反強磁性ギャップに近づくにつれて g_{AFMR} は発散的に増大し、周波数-磁場プロットでは差の見えにくい AFMR モードも図 70、73 の様なプロットにすることで大きな差として現れる。まず圧力セルを用いていない測定結果についてこれらの式をフィッティングした。図 70 の実線、点線はそれぞれ式 (75)、(76) を容易軸を c 軸としてフィッティングしたものである。フィッティングは良くあっており、これより α の値、即ちスピフロップ磁場 H_{SF} が 1.3 T と見積もられた。一方図 73 の実線、点線は圧力セルを用いた測定結果に対するフィッティングの結果である。実線、点線はそれぞれ 1 bar、2.4 kbar に対応しており、いずれも実験データを良く再現している。このフィッティングより 1 bar に関しては $\alpha = 1.4$ T、2.4 kbar に関しては $\alpha = 1.0$ T と見積もられた。常圧下での圧力セルを用いてい

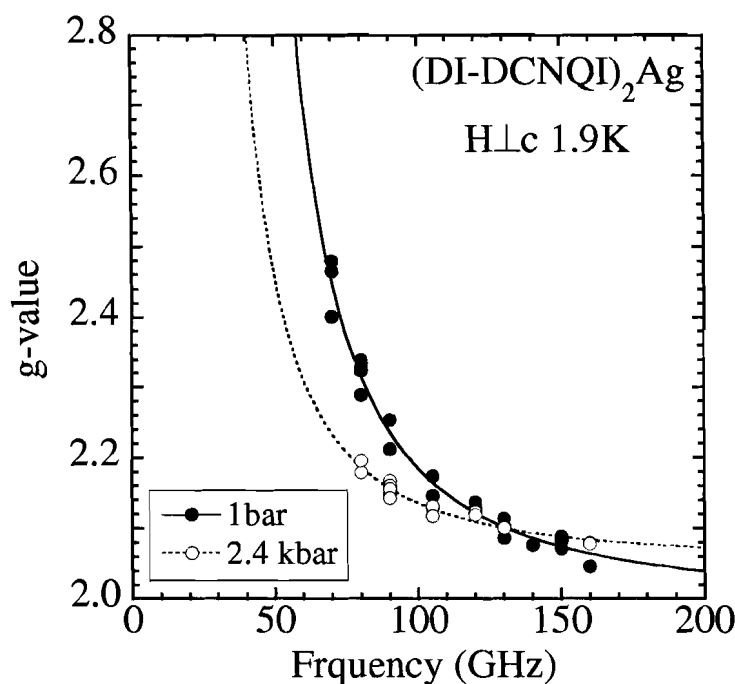


図 73: 図 71、72 の矢印を付した吸収の g 値の周波数依存性.

ない場合の α (1.3 T) と圧力セルを用いた場合の値 (1.4 T) とは、磁場の遮蔽効果を考慮すると、誤差範囲内ではほぼ一致していると考えられる。図 74 は圧力セルを用いない常圧下の測定値の周波数-磁場プロット、及び得られた $\alpha = 1.3$ T の値を用いた式 (71) の AFMR モードを示したものである。図中の太い実線は X-band での測定領域である。X-band ESR 測定では 5 K 以下で ESR は突然消失したが、これは系が反強磁性転移し、AFMR が測定範囲内に無かったためであり矛盾しない。第 1.1 節の $\text{Pd}(\text{dmi})_2$ 化合物の例 (図 9) でも示した様に、このような測定は高周波数・強磁場 ESR によって初めて可能となる。

圧力によるスピントロップ磁場低下の起源 図 66 に示した様に、圧力下での電気抵抗の測定から、圧力とともに金属状態がより低温領域まで安定であることが示唆された [91]。このことは圧力によってチェーン方向の移動積分 t_{\parallel} がそれと垂直方向の t_{\perp} に比べ相対的に大きくなっている、即ちより系の一次元性が高くなっていることを示唆している。また $^1\text{H-NMR}$ により 7 kbar の圧力下では少なくとも 3 K 以上では反強磁性転移が見出されていない [92] という事実も、系の一次元性が高くなったことと矛盾ないと考えられる。ここでは本測定で観測された圧力に伴うスピントロップ磁場の低下の起源について考察する。

スピントロップ磁場が圧力下で低下した最も単純な説明は、圧力下での $^1\text{H-NMR}$ の結果を考慮すると、圧力とともに T_N が減少し、2.4 kbar での圧力下では観測を行った温度 (1.9 K) が T_N に比べ十分に低温ではなかったということに起因すると考えるものである。式 (72) ~ (74) から明らかなようにスピントロップ磁場は部分格子のモーメントの大きさ M_0 に比例するので、測定温度が T_N に比べて十分低温でない場合はモーメントが十分に発達していな

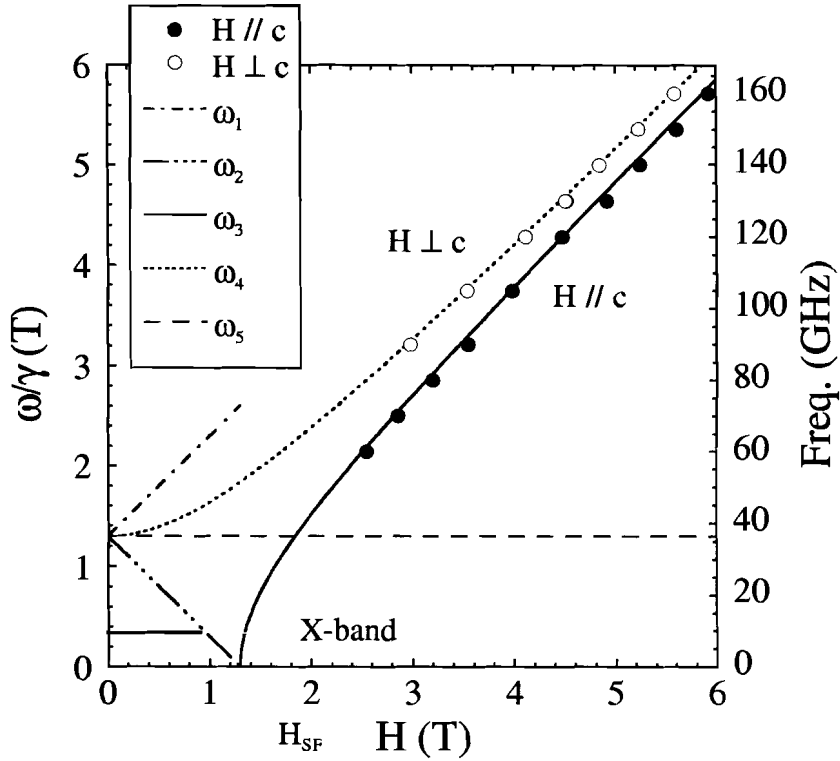


図 74: 常圧、1.8 K において得られた $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の AFMR モード。

い可能性がある。これらのことを明らかにするためには、圧力下での詳細な温度依存性の測定が必要であり、今後の課題である。以下では 2.4 kbar で AFMR を観測した測定温度が T_N に比べ十分低温であったとして、系の次元性と関連して他の可能性を考える。他の可能性としては、1) 圧力に伴う交換磁場 H_E 、即ち交換相互作用 J の減少、2) 圧力に伴う異方性磁場 H_A の減少、3) 圧力に伴うモーメントの短縮、等が考えられる。1) については、系の交換相互作用 J と式 (73) の交換磁場 H_E とは、

$$H_E = \frac{2zJS}{g\mu_B} \quad (77)$$

という関係があり、 J が圧力によって減少すればスピントロップ磁場の低下が期待される。ここで z は最近接スピン数である。一方単純な 2 サイトのハバード模型では局在スピン間に働く相互作用は $2t^2/U$ で与えられる。圧力下ではチェーン内とチェーン間の移動積分の比 t_{\parallel}/t_{\perp} が增大していると期待され、かつ常圧下、高温領域で金属的な振る舞いが観測された DMe 系の例 ($t_{\parallel} = 0.22$ eV、 $t_{\perp} = 0.01$ eV [84]) を考慮すると、DI 系においてもチェーン内の移動積分 t_{\parallel} はチェーン間のそれ (t_{\perp}) より少なくとも 1 オーダー程度は大きいと考えられる。従って最近接スピン数 z はチェーン方向のみ、即ち $z = 2$ で十分であり、チェーン方向に関して $2t^2/U$ で評価される J は圧力下で増大することはあっても減少するとは考えにくい。即ち、スピントロップ磁場の圧力に伴う減少は、1) が起源である可能性は低い。2) についてもその可能性は考えにくい。この系に関しては異方性磁場は双極子相互作用により支配されていると期待される。本来双極子相互作用による異方性磁場への寄与は、スピン構造が既知

でないと評価できない。しかし c 軸 (チェーン方向) が容易軸であること、チェーン方向の格子間隔 ($c = 4.055 \text{ \AA}$ [80]) がチェーン間の格子間隔 ($a = 22.378 \text{ \AA}$ [80]) に比べて $1/5$ 程度小さいため (双極子相互作用は $\sim 1/r^3$ で働くので) ほとんどチェーン方向の双極子相互作用だけで双極子場が支配されていることを考慮すると、双極子相互作用が異方性磁場を支配していると考えすることは非常に自然であると思われる。圧力の印加に伴って t_{\parallel}/t_{\perp} が増大していることは、格子の変形という観点からはチェーン方向により縮んでいると考えられる。従って圧力下での双極子相互作用の異方性磁場への寄与は、増大の可能性は十分考えられるが、低下するとは考えにくい。従って 2) である可能性も低いと考えられる。3) に関しては、最近、常圧下の $^1\text{H-NMR}$ 測定により反強磁性相において局在磁気モーメントの大きさが見積もられ、 $0.1 \mu_B$ 程度であるという興味ある報告がなされた [93]。局在モーメントの大きさが反強磁性相においてさえ非常に小さい要因は現在のところ不明であるが、量子揺らぎが影響を及ぼしている可能性が考えられる。このような効果は系の次元性が高くなれば更に顕著になると期待され、圧力下の反強磁性相においては更にモーメントが縮んでいる可能性がある。即ち、 2.4 kbar での圧力下での測定では、常圧の場合に比べモーメントがより小さくなっており、そのためスピントロップ磁場が圧力下で減少した可能性が考えられる。これらのことを明らかにするためには、圧力下での $^1\text{H-NMR}$ 測定等により、圧力とともに局在モーメントの大きさがどのように変化していくかを評価していくことが必要である。

3.4.5 結論

常圧下、圧力下において有機磁性体 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ 単結晶の極低温・強磁場・高周波数 ESR 測定を行った。常圧下において、 5 K 付近での反強磁性転移を確認した。AFMR モードの解析から、容易軸が c 軸、スピントロップ磁場が 1.3 T であることが分かった。圧力セルを用いた常圧の測定においても、これらと矛盾しない結果が得られた。 2.4 kbar の圧力下においても AFMR と考えられる吸収を観測し、AFMR モード解析から、スピントロップ磁場が 1.0 T と見積もられた。そして圧力によってスピントロップ磁場が低下した起源を系の次元性と関連して議論した。

3.5 有機スピンパイエルス化合物 $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$

3.5.1 $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ の物性とねらい

$\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ (N-methyl-N-ethyl-morpholinium-ditetra-cyanoquinodimethanide) は典型的なスピンパイエルス化合物である [94]。MEM、TCNQ 分子はそれぞれ図 75 に示した構造を持ち、MEM は電子を一つ与えて閉殻カチオン、TCNQ は分子一つ当たり平均 0.5 個の電子を担う。図 76 に示した結晶構造を持ち、結晶系は単斜晶系 (113 K)、 $P1$ の点群に属する [95]。TCNQ 分子が c 軸方向にスタックし、一次元的なカラムを形成しているのが特徴であ

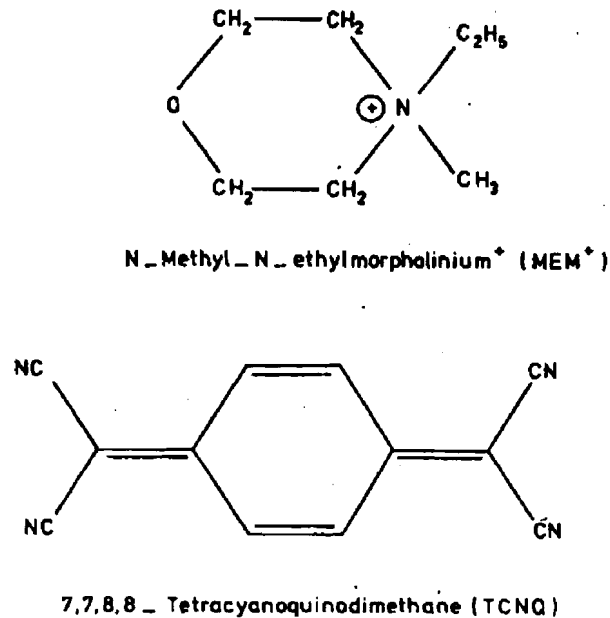


FIG. 1. MEM and TCNQ molecules.

図 75: MEM 分子 (上) 及び TCNQ 分子 (下) の分子構造 [95].

る。図 77 の電気伝導度、帯磁率の温度依存性に示した様に、系は 335 K 付近で金属-絶縁体転移を生じ、それより低温で帯磁率は広い温度範囲で低次元磁性体に特徴的な Bonner-Fisher 型の振る舞いを示す。 J は Bonner-Fisher 曲線のフィッティングから $J = -53$ K と見積もられた。ここで J は $-2J \sum \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ で定義される。MEM(TCNQ)₂ は 18 K 付近でスピンパイエルス転移を生じ、帯磁率はこの温度 T_{SP} で温度の低下とともに急激に減少し、系の基底状態が非磁性一重項であることを示している [94, 96]。

これらの電子状態の変化は模式的に図 78 の様に表される [94, 97, 98]。335 K 以上では TCNQ 分子は c 軸方向に比較的均一なカラムを形成し電子は非局在化している。即ち系は 1/4-filling 系であるとみなすことが出来る。335 K 付近で TCNQ 分子の二量体化に伴って金属-絶縁体転移を生ずるが、これは $4k_F$ 転移と大きなオンサイトのクーロン相互作用により、二量体上に電子が一つずつ局在化するためであると考えられている。またこの温度以下では、帯磁率の振る舞いから系は $S = \frac{1}{2}$ の一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体としてうまく説明できる。そして 18 K 付近で系は四量体化し、スピンは対を作って非磁性基底一重項 (スピンパイエルス状態) となる。

T_{SP} 以下、 $H_c = 19$ T 以上の磁場中では磁化の急激な立ち上がりが観測され [99]、またこの磁場付近で ESR のモードに変化が観測された [100]。これは CuGeO₃ と同様、 $H_c = 19$ T で整合-不整合転移 (ソリトン格子の形成) が生じているためと考えられる。

最近、圧力下において MEM(TCNQ)₂ の帯磁率測定が行われ、興味深い結果が報告された

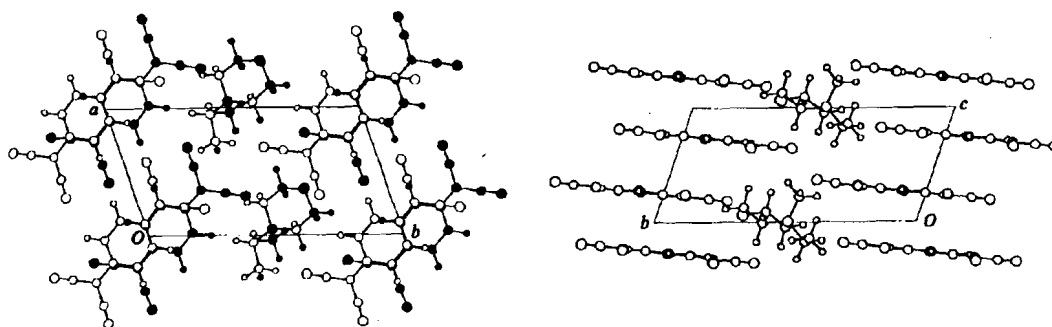
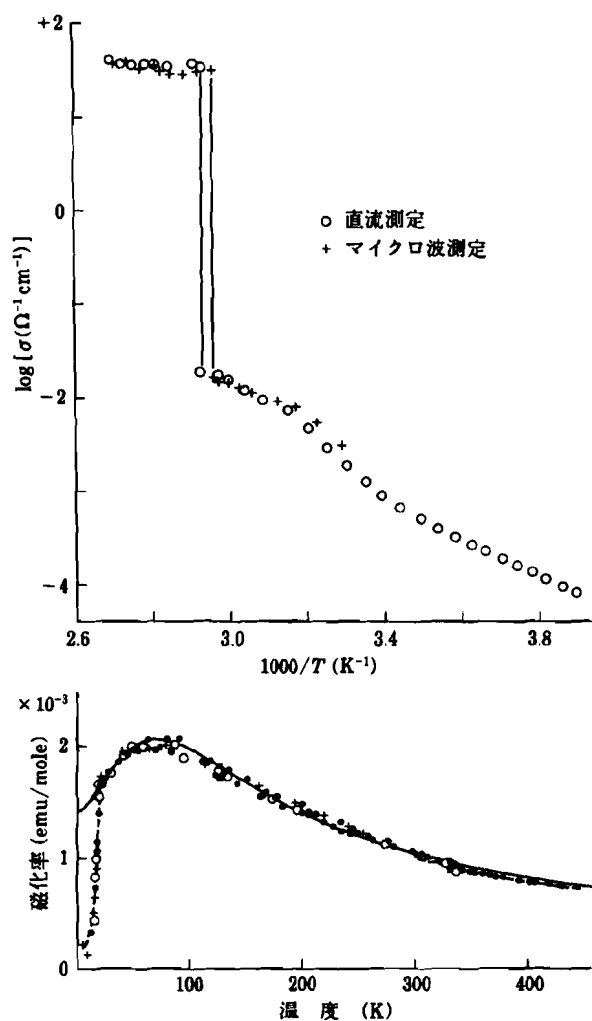


図 76: 113 K における ab 面 (左) 及び bc 面 (右) から見た MEM(TCNQ)₂ の結晶構造 [95].



6-45 図 MEM-(TCNQ)₂ の電気伝導率と磁化率の温度依存性。磁化率の実線は Bonner-Fisher 型の理論曲線を、破線はスピンプライエス転移の理論曲線を表す。黒丸、白丸、十字は磁気天秤および ESR による実験値。¹⁴³⁾

図 77: MEM(TCNQ)₂ の電気伝導度 (上) 及び帯磁率 (下) の温度依存性 [96].

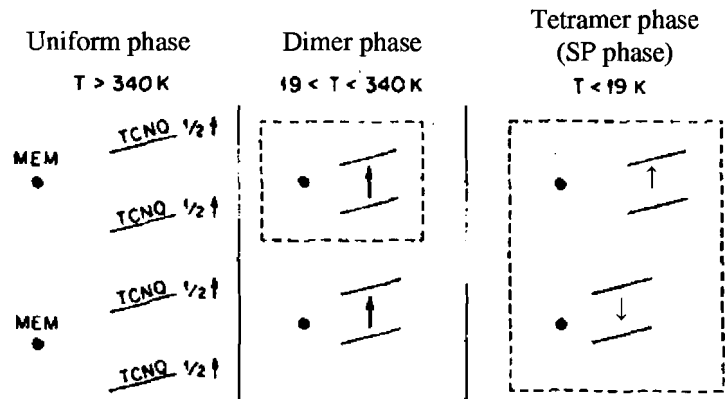


図 78: 各温度領域における格子と電子状態を模式的に表したものの [94, 97, 98].

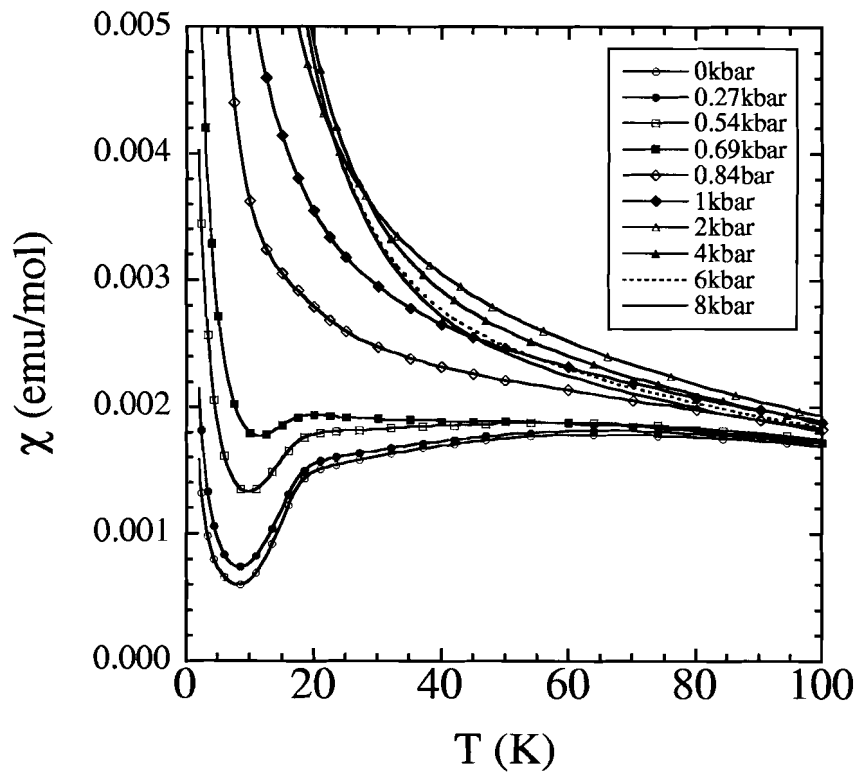


図 79: 様々な圧力下における MEM(TCNQ)₂ 多結晶試料の帯磁率の温度依存性 [101].

(図 79、[101])。以下にその特徴をまとめる。

1. 0.7 kbar の圧力下ではスピンパイエルズ転移を示唆する屈曲点とともに、温度の低下に伴って極小を経て再び増大する。その低温での帯磁率の増大の傾向は圧力とともに顕著になり、キュリー-ワイス則に従う。
2. 0.8 kbar 以上の圧力下では低圧領域で見られた屈曲点は見えなくなり、帯磁率は温度の低下とともに単調に増加し、低温域ではその振る舞いはキュリー-ワイス則に従う。

そして低温での帯磁率の値は圧力とともに増加する。

3. 少なくとも 4 kbar 以上の圧力では、キュリー成分を差し引いた残りの帯磁率はスピンペアモデルでよく説明できる。ここでスピンペアモデルとはエネルギー準位として基底一重項と励起三重項のみを考慮し、スピンはボルツマン分布に従ってそれぞれの準位に分布するとしたものである。

本節の目的は、MEM(TCNQ)₂ の帯磁率における圧力効果の起源を、圧力下強磁場 ESR 測定により探ることである。

3.5.2 実験

圧力下強磁場 ESR 測定は、一本の MEM(TCNQ)₂ 単結晶について行った。単結晶は薄い長方形をしており、大きさは 4.1 mm × 0.9 mm × 0.2 mm であった。試料は圧力セル内に、磁場が単結晶の長軸方向に印加する様セットした。この長軸方向は結晶軸の *c* 軸方向に一致している。周波数依存性は 4.2 K においてガン発振器を光源として 80 GHz から 160 GHz の間で行った。温度依存性の測定は、160 GHz において、4.2 K から 50 K の間で行った。またこれらの測定は常圧下 (1 bar) と 1.0 ± 0.2 kbar の圧力下で行った。圧力は試料と同時にセットされたルビーによって較正した。試料と圧力セルの内壁との間には十分な空間があり、かつ圧力媒体で満たされているため、パルス磁場発生時のエディカレントによる試料の温度上昇はほとんど無いと考えられる。また磁場の遮蔽効果は、観測された共鳴が磁場マーカー (ルビー) に非常に近いため、ほとんど無視できると考えられる。

3.5.3 結果

図 80 は 1 bar (a)、1.0 kbar (b) における 160 GHz での吸収波形の温度依存性である。常圧下においては単一の吸収が観測され、その積分強度は図 80 (c) に示す様に、 $T_{SP} = 18$ K 付近で温度の低下に伴って減少し、スピンパイエルズ転移が生じていることが分かった。4.2 K における積分強度の増加は不純物によるものと思われる。図 80 (c) の実線は $J = -53$ K、 $g = 2$ としたときの 31 K で規格化した Bonner-Fisher 曲線であるが、パラメーターが無いにもかかわらず実験値との比較的良い一致が見られた。一方、1.0 kbar における吸収波形は 1 bar におけるそれとは全く異なっていた。まず高温において、一つの鋭い吸収に加え肩が見られた。この肩を持った吸収は温度の低下とともに線幅を広げていき、更に低温でシグナルが多重に分裂し始める。高温で観測された肩は温度の低下とともに一つのピークとして分離し、低温での多重に分裂したシグナルの最も低磁場側のシグナルに一致している様である。この様な多重に分裂した吸収は圧力を常圧に戻すと、再び弱い一つの吸収に変化することが確認された。このことから 1.0 kbar における上記の吸収波形の変化は圧力による可逆的な変化であると結論できる。1.0 kbar における吸収の積分強度は図 80 (c) に示す様に

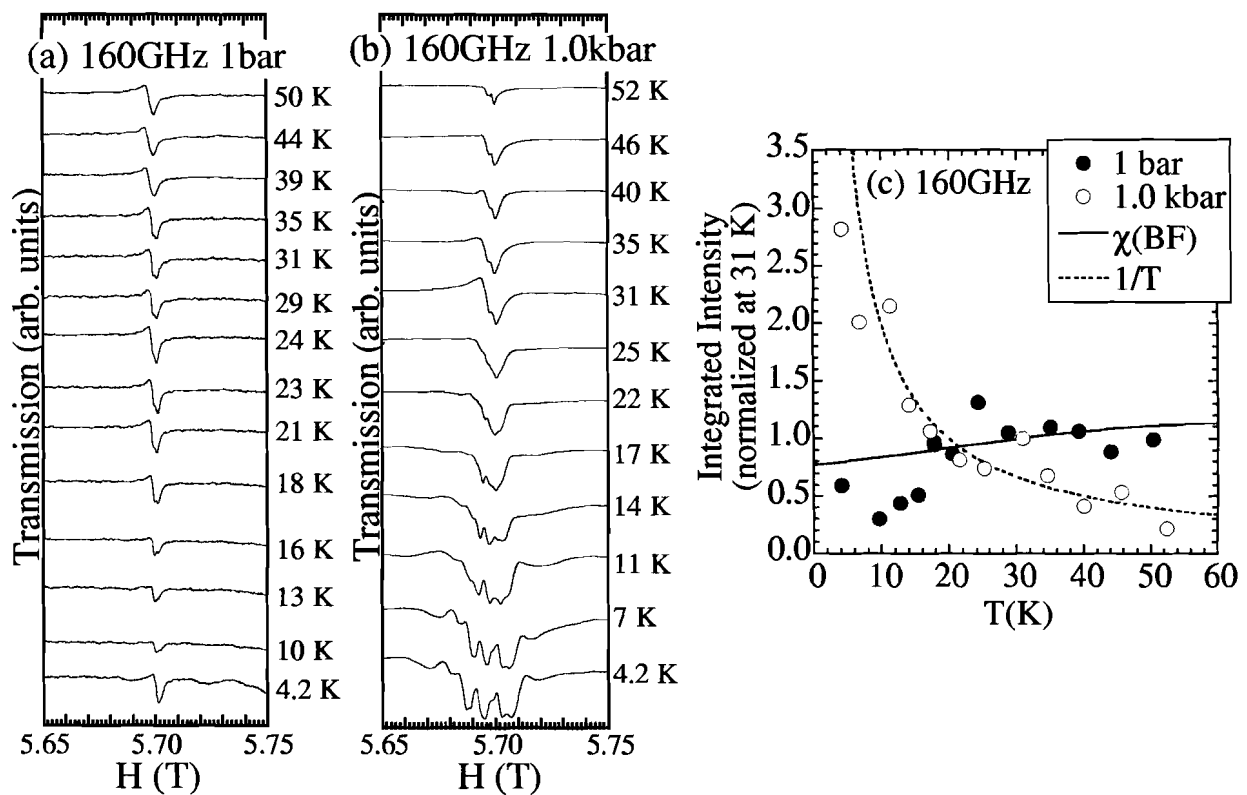


図 80: 1 bar (a)、1.0 kbar (b) における 160 GHz での吸収波形の温度依存性、及び 31 K で規格化した積分強度の温度依存性 (c) . $\chi(\text{BF})$ は Bonner-Fisher 曲線.

温度の低下とともに単調に増加し、かつほぼ $1/T$ に比例した。この振る舞いは 0.8 kbar 以上の圧力下帯磁率測定の結果と矛盾無い。そしてこの結果は常磁性スピンの圧力によって生じていることを示唆している。更に高温での肩を伴った吸収、低温における多重に分裂した吸収は局所的な内部磁場の存在を示唆しており、また高温から低温への吸収の連続的な変化は温度の低下に伴う内部磁場の発達を示唆していると考えられる。

図 81 は、160 GHz において観測された吸収の共鳴磁場の温度依存性を示したものである。1 bar において、 T_{SP} 転移温度以上では共鳴磁場はほとんど一定である。対応する g 値は 2.006 であった。 T_{SP} 付近では共鳴磁場にわずかな変化が見られた。1.0 kbar の高温領域では、鋭い吸収の共鳴磁場は 1 bar のそれとほぼ一致した。図 81 において、1.0 kbar の最も低磁場側での共鳴磁場の温度依存性は、高温での鋭い吸収の肩が温度の低下に伴ってピークへと変化するものに対応している。この共鳴磁場は温度の低下とともに低磁場側にシフトした。更に 20 K 付近から 3 つのピークがはっきりと認識でき、そのうち 2 つは高磁場側に、1 つは低磁場側に温度の低下とともにそれぞれ連続的に変化している。

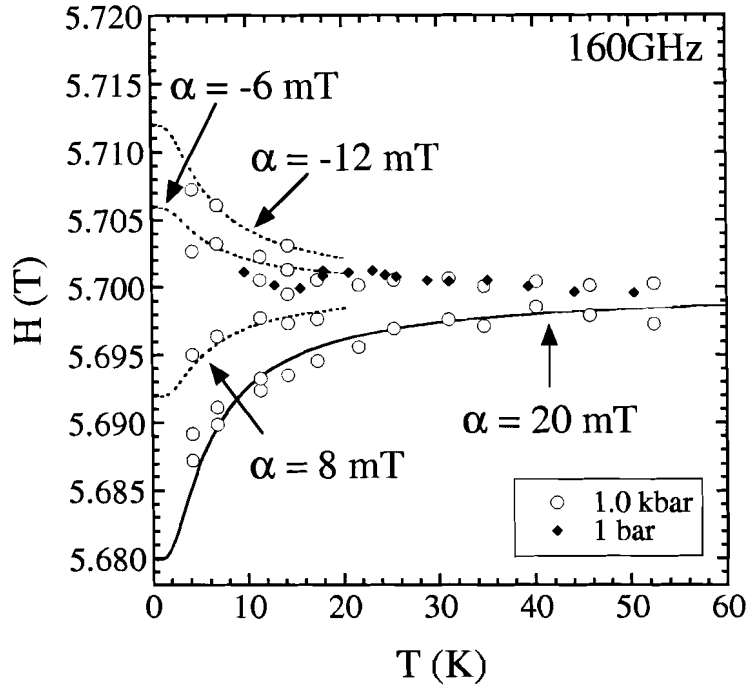


図 81: 160 GHz で観測された共鳴磁場の温度依存性.

ここで、これら 1.0 kbar における共鳴磁場の温度依存性を常磁性スピンの磁化の温度変化によるものとして、分子場近似の範囲内で解析を試みる。図 81 の実線、点線は、

$$H = H_{epr} - H_{int} \quad (78)$$

によるものである。ここで、 H_{epr} は $g = 2.006$ の常磁性状態における共鳴磁場であり、 H_{int} は内部磁場である。更に内部磁場 H_{int} は $A\langle M_z \rangle$ で与えられるとする。ここで A は分子場係数であり、 $\langle M_z \rangle$ は g 値を 2.006 とした Brillouin 関数に従う磁化の温度平均を表す。 S は $\frac{1}{2}$ であると考えられるので、 H_{int} は $[Ag\mu_B S \tanh(x)]$ に等しくなる。ここで x は $x = \frac{g\mu_B S H_{eff}}{k_B T}$ で定義される量である。 H_{eff} は有効磁場であるが、今の場合内部磁場は外部磁場に比べて無視できるほど小さいので、ほとんど外部磁場に等しいと近似できる。ここで積 ($Ag\mu_B S$) を α と定義すると、 α は磁化が飽和した時 ($x \gg 1$) の内部磁場を与える。図 81 に示した様に、実線は最も低磁場側の共鳴磁場の温度依存性を良く再現している。 α は 20 mT と見積もられた。20 K 付近より低温における他の共鳴磁場の温度依存性についても同様に式 (78) によって良く再現できている。 α は低磁場側から、8 mT、-6 mT、-12 mT と見積もられた。この様に、高温領域で見られた肩に対応する共鳴磁場の温度依存性を含め、低温領域での多重に分裂した吸収の共鳴磁場の温度依存性を、常磁性スピンと内部磁場の存在を仮定することにより非常にうまく説明できることが分かった。

図 82 は 4.2 K、1.0 kbar で観測された多重に分裂した各ピークの共鳴磁場と周波数の関係を示したものである。図中の実線、点線は式 (78) で、それぞれ α を 20 mT、-10 mT とし

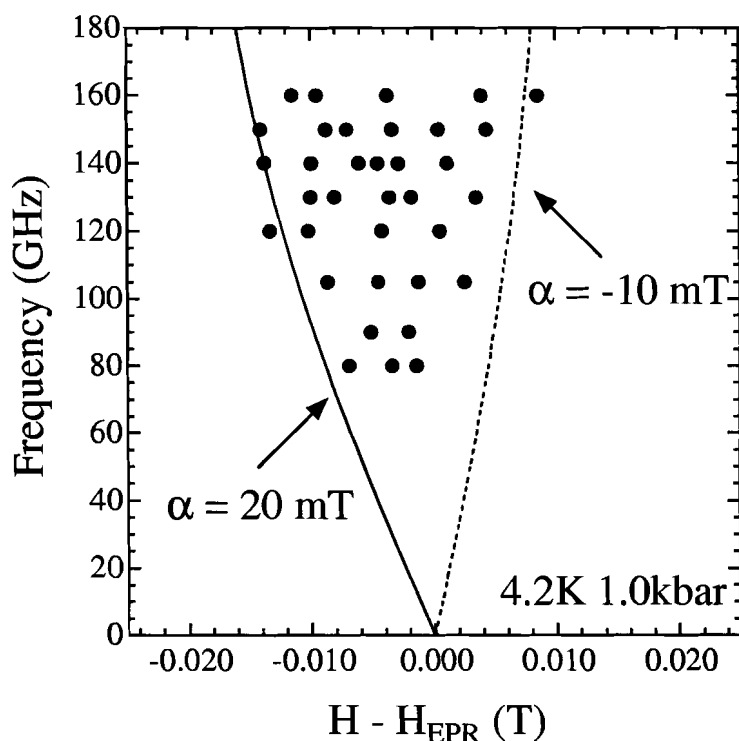


図 82: 4.2 K における周波数－磁場ダイアグラム。横軸は EPR における共鳴磁場 ($g = 2.006$) からの差とした。

て得られたものである。図 82 においては、観測された共鳴磁場と周波数の間に系統的な変化ははっきりとは見えないが、これは多重に分裂した各ピークの分離が十分でないためにそれぞれの本質的な共鳴磁場からずれていることが原因であると考えられる。しかし観測された全てのピークは式 (78) で得られる曲線に囲まれている。また得られた α の値は、先の共鳴磁場の温度依存性から得られた最大 (20 mT)、最小 (-12 mT) の値とほぼ同じであった。

3.5.4 考察

1.0 kbar において、160 GHz で観測された共鳴磁場の温度依存性、4.2 K での共鳴磁場の周波数依存性に対する解析から、系には常磁性スピンと小さな内部磁場が存在していることが結論できた。これらのことは常磁性スピンのドメインを形成し、そのドメイン内で局所的な内部磁場がこれらのスピン間に働いていることを示唆している。更に低温で観測された多重に分裂したシグナルは、内部磁場の異なる少なくとも数種類のドメインが存在していることを示唆している。更に 160 GHz の高温領域で観測された肩を持った鋭い吸収が、温度の低下とともにいくつかのピークに分裂した様子は、このドメインが高温領域で既に存在し、温度の低下に伴って内部磁場が発達したと理解できる。系のチェーン内の J (53 K) はこの小さな内部磁場に比べ 10^4 程度大きい。従ってこの様な小さな内部磁場がチェーン上のスピン

に働いていても、その影響は無視でき単一の吸収が観測されるだけであろうと考えられる。これらのことから圧力の効果は以下に示すものであると考えられる。圧力は、おそらく格子欠陥等をきっかけに局所的にひずみを生じ、チェーン間の相互作用を分断する。その結果、ほとんど相互作用の影響を受けない自由なスピンのひずみの影響の及ぶ範囲内で生ずる。そして常磁性スピンのドメインが結果的に形成される。一方、1.0 kbar、高温領域で観測された共鳴磁場は1 barにおけるそれとほぼ一致しており、これよりスピンの一次元チェーンも依然として存在していると考えられる。以上のことから、1.0 kbarの圧力下では、帯磁率の温度依存性ではスピンパイエルス転移ははっきりとは観測されていない(図79参照)が、一次元チェーンと常磁性スピンドメインが共存しているのではないかと考えられる。スピンパイエルス転移があれば、転移温度以下では、熱的に励起された三重項間のスピンの遷移に起因する吸収が存在するはずである。しかしこの様な吸収は温度の低下とともに強度が減少するため、強度の強い多重に分裂した吸収によってほとんど隠れてしまっており、実際に観測出来なかったのはこのためであると考えられる。

最後に、内部磁場の起源について考察する。内部磁場の候補としてはまず常磁性スピン間に働く弱い相互作用が考えられる。簡単のためチェーン方向の相互作用は完全に分断されているとすると、チェーン間の相互作用が影響を及ぼしていると考えられる。この化合物についてチェーン間の相互作用を見積もった例はないが、それらの大きさとして $J/10^4$ 程度であることはオーダーとして適当な大きさであると考えられる。問題を単純化するため、以下では ab 面内にクラスター様のドメインを形成していると仮定する。共鳴磁場の温度依存性、周波数依存性の解析から、少なくとも α として20 mTと-10 mT程度の内部磁場が存在していることが分かった。正符号の α は、スピン間に強磁性的な相互作用が、負符号のそれは反強磁性的な相互作用がそれぞれ働いていることを意味する。ここで、チェーン間の相互作用として、 J_A と J_F を考える。ここで添え字A、Fはそれぞれ反強磁性相互作用、強磁性相互作用を示す。このとき分子場係数 A は、

$$A = 2 \frac{z_A J_A + z_F J_F}{(g\mu_B)^2}, \quad (79)$$

で与えられる。ここで z_A 、 z_F はそれぞれ反強磁性相互作用、強磁性相互作用の働く軸方向の配位数である。最近接の相互作用のみを考えると a 、 b 軸方向にそれぞれ二サイトずつあるので、 z_A 、 z_F の値としては0、1、2のいずれかである。ここで反強磁性相互作用 J_A を-5 mT (-7 mK)、強磁性相互作用 J_F を10 mT (13 mK)とすると、 $z_A = 2$ かつ $z_F = 0$ の場合、 α として-10 mT、 $z_A = 0$ かつ $z_F = 2$ の場合は α として20 mTを与える。 z_A と z_F の組み合わせとこれらが与える α の値を表4にまとめた。表より明らかな様に、単純化した数個の常磁性スピンの組み合わせだけでも、6通りの α が生ずる。多重に分裂したシグナルが観測されたことを考慮すると、この様な組み合わせの異なる数種類のドメインが存在していることが示唆される。また内部磁場のもう一つの起源として双極子相互作用が考えられる。双極子相互作用は同じ有機スピンパイエルス化合物であるTTF-AuBDTに関して、ユニフォーム相

表 4: z_A と z_B の組み合わせとこれらが与える α の値.

z_A	z_B	α (mT)
0	0	0
0	1	10
0	2	20
1	0	-5
1	1	5
1	2	15
2	0	-10
2	1	0
2	2	10

から磁氣的相への 10 mT 程度の共鳴磁場のシフトを説明するために考慮されたものである [102]。常磁性スピンドメイン内の双極子相互作用のオーダーを見積もるために、 ab 面内について最近接のみ考慮した。その結果、双極子相互作用はほとんど a 軸方向によって支配されており、 b 軸方向からの寄与は一桁程度小さいことが分かった。これは双極子相互作用が r^3 に逆比例して効くためであり、格子定数 b が a のほぼ 2 倍程度 ($a = 7.824\text{\AA}$ 、 $b = 15.426\text{\AA}$ [95]) であることを考慮すれば当然の結果である。計算の結果、少なくともドメインが a 軸に沿って 3 つの常磁性スピンを有しておれば、双極子相互作用に起因する α として -3 mT の大きさを持つことが分かった。この大きさは上記の交換相互作用の大きさに比べ無視できないものと考えられる。

以上より、常磁性スピンはチェーン内の相互作用から独立したスピンを起源とし、更にこれらは複数種のドメインを形成している可能性があることが分かった。更にこれらのドメイン内では、mT オーダーの弱い反強磁性相互作用、強磁性相互作用、双極子相互作用が局所的な内部磁場を与え、ドメインの形状に応じて多重に分裂したシグナルを生ずると考えられる。

3.5.5 結論

MEM(TCNQ)₂ 単結晶について、圧力下強磁場 ESR 測定を行い、常圧下と 1.0 kbar で全く異なる振る舞いを観測した。常圧下では弱い一つの吸収のみが観測され、その積分強度からスピンパイエルズ転移を生じていることが示唆された。一方圧力下では、低温領域で多重に分裂した強度の強いシグナルを観測した。この分裂したシグナルの兆候は高温領域から現れており、これらの連続的な変化は内部磁場を仮定した常磁性スピンの振る舞いとして理解できることが分かった。またこれらの振る舞いは、チェーン内の相互作用から独立した常磁

性スピンのドメインを形成し、そのドメイン内で局所的な内部磁場が生じていることを示唆している。これらの内部磁場の起源としては、チェーン間の相互作用、双極子相互作用が考えられた。

4 総括

本研究では、温度領域 1.7~70 K、最大磁場 16 T、周波数領域 70~460 GHz、最大圧力 3.5 kbar という多重極限下での ESR システムを開発した。

システムの特徴の一つとして、サファイアピストンを用いたクランプ式ピストンシリンダー型圧力セルを利用した点を上げることが出来る。サファイアピストンを用いることで、高周波数の電磁波が容易に透過し、広い周波数領域での ESR 測定が可能となった。またもう一つの特徴として、圧力によるルビーの共鳴磁場のシフトを利用した独自の圧力較正方法を確立した点を挙げる事が出来る。ルビーを試料と共に圧力セルにセットすることで、試料の ESR 測定と同時に圧力較正が出来る非常に画期的な方法である。これはルビーに含まれる Cr^{3+} の圧力による D 項の変化を利用したものであるが、観測されるほぼ等間隔の三つの共鳴のうち、低磁場側及び高磁場側の二つの共鳴のシフトが圧力較正に利用される。一方、中央の共鳴は圧力によって変化せず、従って磁場較正に用いることができ非常に便利である。

本システムでは磁場はパルス磁場によって得られるが、パルス磁場発生に伴い、圧力セルシリンダー部分にエディカレントが発生することを見出した。このエディカレントによって磁場の遮蔽効果が生ずることを明らかにし、遮蔽効果を定量的に評価することで、測定上に与える誤差の見積もりを行った。更にシリンダー上に発生するエディカレントによって、試料の温度上昇の可能性の有無を半定量的に議論した。これにより、試料空間がシリンダーと同程度以上の熱伝導率、かつ同程度以下の比熱を有する物質で満たされている場合は、温度上昇の可能性を見出し、少なくとも圧力セルのサファイア部品はパルス磁場発生中に温度上昇があり得ることを指摘した。そしてこのエディカレントによる試料の温度上昇を避けるには、試料がシリンダー、サファイアプラグと熱的に絶縁されていることが重要であることを指摘した。

本研究では更に、開発した多重極限下 ESR システムを用いて、以下に示す種々の低次元磁性体に応用した。これらの結果から本システムが低次元磁性体の基底状態、第一励起状態の圧力効果を研究する上で、非常に有力な測定手段であることが明らかとなった。

無機スピンパイエルス化合物 CuGeO_3 スピンパイエルス転移温度以下における、スピンパイエルス相から磁氣的相への磁気相転移の転移磁場の圧力に伴う増大を ESR によって確認した。またその起源について考察した。尚これは世界で初めての高周波数・パルス強磁場下での圧力下 ESR 測定である。

遷移金属錯体 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ 圧力下での積分強度の温度依存性から系には常磁性スピが生じていることが示唆された。また g 値が圧力下と常圧下でほとんど変化が見られなかったことから、圧力下では、 Cu^{2+} を含む配位子ごとチェーン軸からずれ、これが常磁性スピンとなってこのサイトの ESR を主に観測していたと考えられる。これは圧力下では線幅が温度にあまり依存せず、スピン間の相互作用が切断されていることを示唆しているとい

う考えと矛盾しないと考えられる。

低次元磁性体 CsCuCl_3 磁場中で、量子揺らぎが誘起する磁気相転移の転移磁場が、圧力によって増大することを見出した。同時に圧力下では反強磁性ギャップが増大することを見出した。分子場近似の範囲内で、反強磁性ギャップの増大の起源を議論し、圧力によって容易面型の異方性エネルギーが実効的に増加することを示唆した。これは CsCuCl_3 で観測される磁気相転移がスピンの傘型構造から coplanar 構造への転移であり、傘型構造は容易面型の異方性によって安定化されるという理論的な指摘を考慮すると、転移磁場の増大が観測されたこととも矛盾無いと考えられる。

有機磁性体 $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ 常圧下において、5 K 付近での反強磁性転移を確認した。AFMR モードの解析から、容易軸が c 軸、スピントロップ磁場が 1.3 T であることが分かった。2.4 kbar の圧力下においても AFMR と考えられる吸収を観測し、AFMR モード解析から、スピントロップ磁場が 1.0 T と見積もられた。圧力によってスピントロップ磁場が低下した起源について、系の一次元性の変化と関連して議論した。

有機スピンパイエルス化合物 $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ 常圧下では弱い一つの吸収のみが観測され、その積分強度からスピンパイエルス転移を生じていることが示唆された。一方圧力下では、常圧下とは全く異なる振る舞いを観測し、特に低温領域で多重に分裂した強度の強いシグナルを観測した。この分裂したシグナルの兆候は高温領域から現れており、これらの連続的な変化は内部磁場を仮定した常磁性スピンの振る舞いとして理解できることが分かった。またこれらの振る舞いは、チェーン内の相互作用から独立した常磁性スピンのドメインを形成し、そのドメイン内で局所的な内部磁場が生じていることを示唆している。これらの内部磁場の起源としては、チェーン間の相互作用、双極子相互作用が考えられた。

残された問題と今後の展望 装置開発において残された問題は、第 2.4 節で詳述した様に、発生圧力を増大させること、エディカレントが招く遮蔽効果を出来るだけ軽減すること、及びヒーティング効果の対策方法を確立することである。

一方、低次元磁性体への適用という観点からは、少なくとも今回採り上げた CuGeO_3 、 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ に関しては十分な測定が出来たとは言えない。前者は、圧力下において直接遷移の観測を行うこと、後者では磁化プラトーを示唆すると考えられる周波数-磁場ダイアグラムを圧力下において観測することが急務である。またこれらの測定はより高圧領域までの測定が望まれる。

今後の展望としては、低次元磁性体においてターゲットとなる物質は、基底状態が縮退した系、あるいは小さな励起ギャップを有する系である。例えば、第 1.1 節において示した有機磁性体 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ では、スピン間のフラストレーション効果の存在が示唆され、カチオン種によっては反強磁性秩序が見出されていないものがある [28]。理想的なフラストレーショ

ン系では、基底状態が多重に縮退していると考えられ、低い圧力によって容易に縮体を解くのではないかと期待される。Pd(dmit)₂系は観測される ESR の強度が非常に小さいため測定には困難が伴うと予想されるが、反強磁性秩序が見出されていない Pd(dmit)₂ 化合物について、圧力によって系の縮退を解く、あるいは基底状態と第一励起状態のエネルギー準位を逆転させるという様なことが出来れば、圧力誘起の相転移が観測される可能性があり興味深い。またスピングャップ系においてはエネルギーギャップがちょうど閉じる磁場以上で、磁場誘起の三次元秩序が観測される場合が多い。この様な系で、特に小さな励起ギャップを有する系に対して圧力によるその磁氣的性質の変化を調べることは非常に興味深い。実際、スピングャップ系である TlCuCl₃ においては磁場誘起の三次元秩序と圧力誘起の三次元秩序がそれぞれ観測されている [103]。

系の相互作用をコントロールするという意味では、静水圧下での測定に比べ、一軸圧縮での測定が適していると思われる。例えば先述の TlCuCl₃ においてはダイマー間の相互作用は三次元的に広がっていると考えられており、圧力によって相互作用にどのような変化が生じたのかは明らかではない。この様な系で、一軸圧縮により選択的にダイマー間の距離等を変え、その時の磁氣的変化を観測できれば、系の基底状態についてより明瞭な議論が可能であろう。

参考文献

- [1] 実験物理学講座 18, 超高圧, 箕村茂編, 丸善 (1988).
- [2] W. M. Walsh, Jr. and N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **107** (1957) 904.
- [3] W. M. Walsh, Jr. *Phys. Rev.* **15** (1959) 1473.
- [4] A. F. Clark and D. F. Wait, *Rev. Sci. Instr.* **35** (1964) 863.
- [5] W. Z. Plachy and T. J. Schaafsma, *Rev. Sci. Instr.* **40** (1969) 1590.
- [6] J. Stankowski, A. Gałęzewski, M. Krupski, S. Waplak and H. Gierszal, *Rev. Sci. Instr.* **47** (1976) 128.
- [7] P. Cevc and R. Srinivasan, *Rev. Sci. Instr.* **49** (1978) 1282.
- [8] A. W. Lawson and G. E. Smith, *Rev. Sci. Instr.* **30** (1959) 989.
- [9] R. G. Goodrich, G. E. Everett and A. W. Lawson, *Rev. Sci. Instr.* **35** (1964) 1596.
- [10] L. Rimai, T. Deutsch and B. D. Silverman, *Phys. Rev.* **133** (1964) 1123.
- [11] L. W. Rupp, Jr., P. S. Peercy and W. M. Walsh, Jr., *Rev. Sci. Instr.* **48** (1977) 877.
- [12] J. H. Gardner, M. W. Hill, C. Johansen, D. Larson, W. Murri and M. Nelson **34** (1963) 1043.
- [13] W. R. Hurren, H. M. Nelson, E. G. Larson and J. H. Gardner, *Phys. Rev.* **185** (1969) 624.
- [14] J. D. Barnett, S. D. Tyagi and H. M. Nelson, *Rev. Sci. Instr.* **49** (1978) 348.
- [15] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 2774.
- [16] N. Sakai and J. H. Pifer, *Rev. Sci. Instr.* **56** (1985) 726.
- [17] S. E. Bromberg and I. Y. Chan, *Rev. Sci. Instr.* **63** (1992) 3670.
- [18] T. Kambe, M. Fujiwara, K. Oshima, S. Garaj. A. Sienkiewicz and L. Forró, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 2003, Suppl B 151.

- [19] H. Ohta, S. Okubo, K. Kawakami, D. Fukuoka, Y. Inagaki, T. Kunimoto and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) Suppl. B 26. 及びその references. また最近の話題として磁化プラトーを示す diamond chain の直接遷移を観測した、H. Ohta, S. Okubo, T. Kamikawa, T. Kunimoto, Y. Inagaki, H. Kikuchi, T. Saito, M. Azuma and M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 2462.
- [20] T. Sakurai, N. Nakagawa, S. Okubo, H. Ohta, K. Kanda and K. Hiraki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 1794.
- [21] H. Ohta, T. Sakurai, S. Okubo, R. kato and T. Nakamura, *Synth. Metals* **120** (2001) 891.
- [22] T. Sakurai, Y. Inagaki, S. Okubo, H. Ohta, R. Kato and T. Nakamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379** (2002) 59.
- [23] T. Sakurai, H. Ohta, S. Okubo, R. Kato and T. Nakamura, *Synth. Metals* **133-134** (2003) 421.
- [24] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3651.
- [25] H. Ohta, S. Imagawa, H. Ushiroyama, M. Motokawa, S. Fujita and J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 2870.
- [26] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, M. Tokunaga, N. Miura and H. Obara, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 9616.
- [27] R. Kato, Y. -L. Liu, Y. Hosokoshi and S. Aonuma, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296** (1997) 217.
- [28] T. Nakamura, H. Tsukuda, T. Takahashi, S. Aonuma and R. Kato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **343** (2000) 187.
- [29] R. Kato, Y. Kashimura, S. Aonuma, N. Hanasaki and H. Tajima, *Solid State Commun.* **105** (1988) 561.
- [30] T. Nagamiya, K. Yoshida and R. Kubo, *Ad. in Phys.* **4** (1955) 1.
- [31] M. Date and M. Motokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** (1967) 165.
- [32] 木俣基, 櫻井敬博, 大島勇吾, 太田仁, 加藤礼三, 中村敏和, 小山圭一, 本河光博, 2002 年日本物理学会秋季大会, 第 4 分冊 p705, 講演番号 8aSE-5.
- [33] H. Ohta, S. Okubo, T. Sakurai, T. Goto, K. Kirita, K. Ueda, Y. Uwatoko, T. Saito, M. Azuma, M. Takano and J. Akimitsu, *Physica B* **294-295** (2001) 624.

- [34] H. Ohta, T. Sakurai, S. Okubo, M. Saruhashi, T. Kunimoto, Y. Uwatoko and J. Akimitsu, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 10637.
- [35] M. Saruhashi, T. Sakurai, K. Kirita, T. Kunimoto, S. Okubo, H. Ohta, H. Kikuchi and Y. Uwatoko, in *EPR in the 21st Century: Basics and Applications to Material, Life and Earth Sciences*, A. Kwamori, J. Yamauchi and H. Ohta (Eds.), (Elsevier, 2002) 803.
- [36] T. Sakurai, M. Saruhashi, Y. Inagaki, S. Okubo, H. Ohta, K. Hiraki and Y. Uwatoko, *Synth. Metals* **135-136** (2003) 523.
- [37] T. Sakurai, M. Saruhashi, T. Hirano, Y. Inagaki, S. Okubo, T. Kunimoto, H. Ohta, H. Tanaka and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) Suppl. B 156.
- [38] M. Saruhashi, T. Sakurai, T. Hirano, H. Ohta, S. Okubo, Y. Inagaki and Y. Uwatoko, *Physica B* **329-333** (2003) 963.
- [39] 神戸大学自然科学研究科修士学位論文, 猿橋正芳 (2003).
- [40] M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi and R. Kato, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 174413-1
- [41] M. Motokawa, H. Ohta and N. Makita, *Int. J. Infrared & MMW* **12** (1991) 149.
- [42] S. Kimura, H. Ohta, M. Motokawa, S. Mitsudo, W. -J. Jang, M. Hasegawa and H. Takei, *Int. J. Infrared & MMW* **17** (1996) 833.
- [43] N. Nakagawa, T. Yamada, K. Akioka, S. Okubo, S. Kimura and H. Ohta, *Int. J. Infrared & MMW* **19** (1998) 167.
- [44] Y. Uwatoko, T. Hotta, E. Matsumoto, H. Mori, T. Ohki, J. L. Sarro, J. D. Thompson, N. Mōri and G. Oomi, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** (1998) 1508.
- [45] T. F. Smith and C. W. Chu, *Phys. Rev.* **159** (1967) 353.
- [46] J. D. Thompson, *Rev. Sci. Instrum.* **55** (1984) 231.
- [47] S. H. Kim, *Advanced Photon Source Notes LS291* (2001).
- [48] T. Nikuni and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 3268.
- [49] H. Ohta, S. Imagawa, M. Motokawa and H. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 3011.
- [50] H. Nojiri, Y. Tokunaga and M. Motokawa, *J. Phys. (Paris)* **49** (1988) Suppl. C8 1459.
- [51] 偏微分方程式と境界値問題, 田辺行人, 中村宏樹著, 東京大学基礎工学双書 (2000).

- [52] 化学便覧改訂第4版, 基礎編, 日本化学会編, 丸善 (1993).
- [53] 物理定数表, 飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 沢田正二編, 朝倉書店 (1969).
- [54] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [55] 私信 (株式会社協和製作所, 豊嶋氏) .
- [56] J. Zeman, G. Martinez, P. H. M. van Loosdrecht, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2648.
- [57] H. Nojiri, H. Ohta, S. Okubo, S. Fujita, J. Akimitsu and M. Motokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 3417.
- [58] V. Kiryukhin and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R704.
- [59] V. Kiryukhin, B. Keimer, J. P. Hill and A. Vigliante, *Phys. Rev. Lett* **76** 4608.
- [60] H. M. Rønnow, M. Enderle, D. F. McMorrow, L. -P. Regnault, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, A. Hoser, K. Prokes, P. Vorderwisch and H. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4469.
- [61] M. Nishi, O. Fujita, J. Akimitsu, K. Kakurai and Y. Fujii, *Phys. Rev. B* **52** R6959.
- [62] H. Takahashi, N. Mōri, O. Fujita, J. Akimitsu and T. Tatusmoto, *Solid State Commun.* **95** (1995) 817.
- [63] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli and P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1172.
- [64] G. Chaboussant, P. A. Crowell, L. P. Lévy, O. Piovesana, A. Madouri and D. Mailly, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 3046.
- [65] M. B. Stone, Y. Chen, J. Rittner, H. Yardimci, D. H. Reich, C. Broholm, D. V. Ferraris and T. Lectka, *Phys. Rev. B* **65** 064423.
- [66] 神戸大学自然科学研究科修士学位論文, 田中剛志 (1998).
- [67] H. Ohta, T. Tanaka, S. Okubo, S. Kimura, H. Kikuchi and H. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 732.
- [68] 例えば、W. Shiramura, K. Takatsu, B. Kurniawan, H. Tanaka, H. Uekusa, Y. Ohashi, K. Takizawa, H. Mitamura and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1548. 等.
- [69] T. Tonegawa, T. Nishida and M. Kaburagi, *Physica B*, **246-247** (1998) 368.

- [70] M. Mito, H. Akama, T. Kawae, K. Takeda, H. Deguchi H and S. Takagi, Phys. Rev. B **65** (2002) 104405.
- [71] M. Hase, M. Hagiwara and K. Katsumata, Phys. Rev. B **54** (1996) R3722.
- [72] K. Adahi, N. Achiwa and M. Mekata, J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 545.
- [73] T. Nikuni and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3268.
- [74] A. V. Chubukov and D. I. Golosov, J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991) 69.
- [75] A. Honecker, M. Kaulke and K. D. Schotte, Eur. Phys. J. B **15** (2000) 423.
- [76] T. Ono, T. Kato H. Tanaka. A. Hoser, N. Stüßer and U. Schotte, Phys. Rev. B **63** (2001) 224425.
- [77] H. Tanaka, U. Schotte and K. D. Shotte, J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 1344.
- [78] H. Tanabe, K. Kindo, H. Tanaka and Y. Uwatoko, presented at Autumn Meeting of the Physical Society of Japan (2002).
- [79] Cu 塩に関しては、R. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn. **73** (2000) 515. 等.
- [80] Ag 塩に関しては、K. Hiraki and K. Kanoda, Phys. Rev. B **54** (1996) R17276. 等.
- [81] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori and H. Inokuchi, Chem. Lett. (1987) 1579.
- [82] H. J. Gross, U. Langohr, J. U. von Schutz, H. -P. Werner, H. C. Wolf, S. Tomic, D. Jerome, P. Erk, H. Meixner and S. Hunig J. Phys. France **50** (1989) 2347.
- [83] T. Miyazaki, K. Terakura, Y. Morikawa and T. Yamasaki: Phys. Rev. Lett. **25** (1995) 5104.
- [84] T. Miyazaki and K. Terakura, Phys. Rev. B **54** (1996) 10452.
- [85] K. Hiraki and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4737.
- [86] K. Hiraki and K. Kanoda, Synth. Met. in press.
- [87] 鹿野田一司, 日本物理学会誌, **54** (1999) 107.
- [88] H. -P. Werner, J. U. von Schutz, H. C. Wolf, R. Kremer, M. Gehrke, A. Aumuller, P. Erk and S. Hunig, Solid State Commun. **65** (1988) 809.
- [89] R. Moret, P. Erk, S. Hünig and J. U. V. Schütz, J. Phys. France **49** (1988) 1925.

- [90] H. Seo and K. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1249.
- [91] T. Itou, K. Miyagawa, K. Kanoda, K. Hiraki and T. Takahashi, Submitted to *Synth. Metals*.
- [92] K. Hiraki, T. Takahashi, T. Itou and K. Kanoda, International Symposium on Cooperative Phenomena of Assembled Metal Complexes, Osaka, Japan (2001).
- [93] 私信 (学習院大学理学部, 開氏) .
- [94] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W. J. M. de Jonge and J. Roos, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 4723.
- [95] A. Bosch and B. V. Bodegom, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 3013.
- [96] 低次元導体, 鹿児島誠一編著, 裳華房, p. 327.
- [97] B. van Bodegom, B. C. Larson and H. A. Mook, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 1520.
- [98] R. J. J. Visser, S. Oostra, C. Vettier and J. Voiron, *Phys. Rev. B* **28** 2074.
- [99] D. Bloch, J. Voiron, J. W. Bray, I. S. Jacobs, J. C. Bonner and J. Kommandeur, *Phys. Lett.* **82A** (1981) 21.
- [100] H. Nojiri, T. Hamamoto, O. Fujita, J. Akimitsu, S. Takagi and M. Motokokawa, *J. Mag. Mag. Mat.* **177-181** (1998) 687.
- [101] S. Takagi, Y. Matsushita, Y. Yoshida and H. Deguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **376** (2002) 377.
- [102] T. W. Hijmans and W. P. Beyermann , 1987 **58** *Phys. Rev. Lett.* 2351.
- [103] A, Oosawa, M. Fujisawa, T. Osakabe, K. Kakurai and H. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1026.

謝辞

本研究は私が神戸大学大学院自然科学研究科構造科学専攻在学中に太田仁教授の下で行われたものです。研究を進めるにあたり、多くの方々のご協力を賜りました。

太田仁教授には指導教官として研究全般にわたり、多大な御指導、御支援を頂きました。特に強磁場下での圧力下 ESR という非常にやりがいのある、興味深いテーマを与えて下さいました。心から深く感謝いたします。

難波孝夫教授、富永圭介教授には論文審査委員を引き受けて頂き、本論文をまとめるに当たり多くの有益な御助言をいただきました。深く感謝いたします。

上床美也助教授（東京大学）には圧力セルの設計、開発に当たり全面的にご協力頂きました。また本論文をまとめるに当たり多くの御指導、御助言を頂きました。深く感謝いたします。

本研究で測定した試料は以下の方々に御提供頂いたものです。秋光純教授（青山学院大学）には CuGeO_3 を、菊池彦光助教授（福井大学）には $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ を、田中秀数教授（東京工業大学）には CsCuCl_3 を、開康一博士（学習院大学）には $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ を、高木精志教授（九州工業大学）には $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ を御提供頂きました。深く感謝いたします。特に高木精志教授、開康一博士には多くの有益な御助言を頂きました。感謝いたします。

留岡和重教授（神戸大学）、富岡尚敬博士（神戸大学）にはルビーの EPMA 測定に当たりご協力頂きました。感謝いたします。

私が在籍した神戸大学理学部物理学科極限物性物理学講座では、多くの方にご協力を頂きました。大久保晋博士には、パルス強磁場の実験を行うにあたり、多くの御支援を頂きました。稲垣祐次博士には、公私にわたり大変多くの御支援、御助言を頂きました。國本崇博士（現住友化学工業株式会社）にはルビーの測定、解析に関し、適切な御助言とご協力を頂きました。大島勇吾博士（現アメリカ国立強磁場研究所）には特に国際会議の参加等で大変お世話になりました。桑原真人博士（現物理系学術誌刊行協会）には有機磁性体に関して、様々な御助言を頂きました。猿橋正芳君、生原敬人君、梅谷聡一君、平野智也君には、本研究を進めるにあたり、クライオスタットの作製、実験、解析等に関して大変お世話になりました。中川宣子さんには $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$ の実験で、木俣基君には $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ の実験、解析で大変お世話になりました。その他、木村尚次郎博士（現大阪大）、吉田誠博士をはじめ、研究室の多くの方々に、技術的サポート、適切なアドバイスを頂きました。ここに感謝いたします。

最後に、私のわがままに何一つ口を挟まず、いつも暖かく支えてくれた両親に心から感謝いたします。

平成16年3月
櫻井 敬博