

新しい幾何学的スピンプラストラーション系の創製

New Generation of Geometrically Frustrated Spin Systems

陰山 洋

京都大学大学院理学研究科化学教室

Hiroshi Kageyama

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

1. はじめに

「フラストラーション (frustration)」という言葉の世間での印象は芳しくない。元来、「むだに；むなしく」という意味のギリシャ語 frustra に語源があるらしい。辞林21 (国語辞典)によると、現在では「欲求が満たされない状態。または、その結果生じる不快な緊張や不安、不満、欲求不満」という意味で使われている。実生活においてこのフラストラーションを感じる状態はなるべく避けたいと願うのが普通であるが、よく考えると、地球上の全ての人が程度の差こそあれフラストラーションを感じているはずである。そういう意味で上手に生きるのに大切なことは、むしろ如何にそれを解消するかということであろう。幸せそうに生きている人は、友人とお酒を飲んだり、我が子と遊ぶことなどで上手に解消する術を知っているだけかもしれない。

前置きが長くなったが、固体物性の業界ではこの悪玉フラストラーションは全く違った扱われ方をしている。つまり、新奇な現象を引き起こすために必要不可欠な善玉としてもてはやされている。一般にある自由度 (例えばスピン、電荷、軌道) が幾何学的にフラストラートしている物質では、巨視的な縮退があるため基底状態がどうなるか自明ではない。物質の世界でも、人間の場合と同じようにフラストラーションを解消する努力 (?) を様々な形でした結果、魅力的な相転移や臨界現象を我々に提供してくれる。例えば、量子スピン系三角格子反強磁性体の基底状態は、古典的な反強磁性長距離秩序状態ではなく、一重項スピン対が次々と相手を変えながら動き回るスピン液体状態 (RVB 状態) といわれている [1]。その状態にキャリアを注入すると異方的超伝導が発現するというシナリオは、高温超伝導の発見直後に出された。高温超伝導の発現機構は未だ混とんとしているが、最近発見された三角格子コバルト層状酸化物においてこのシナリオが当てはまる可能性があるとして注目されている [2]。

私が博士課程学生の頃、本誌の前身である極低月報の研究だよりも、イジングスピン三角格子化合物 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ のメスバウアー効果について書いた [3]。思えばそのころから私はこの善玉フラストラーションの魅力にとりつかれている。しかし、本稿の主題である二次元銅硼酸化物 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ が実現した Shastry-Sutherland 格子は、これまで扱われてきたフラストラーション系とは一線を画した新しいタイプといえる。 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のユニークな物性はその幾何学的特徴と深く結びついている。その魅力の一部を伝えたい。予想される読者層を考慮して、裏話をまじえながらある程度気楽に読んでいただけるように心がけた。真剣に勉強されたい方は参照文献などをご覧頂きたい。最近出版された理論

のレビュー [4] も参考になる．本年度五月に化学教室に着任したばかりなので，所信表明を兼ねて今後の私の研究の展開（希望）についても触れたい．

2. モデル

幾何学的フラストレーションと言葉を最初に耳にするととき，大抵の人は図1に示すようなとんち絵を使って教わったのではなかろうか．正方形や正三角形の頂点（格子点）にスピンを矢印にみたてて置くわけである．ここで隣あうスピン間の相互作用は反強磁性的 ($J > 0$) とし，スピンは異方性が強く上（ ）か下（ ）しか向けないと仮定しよう（イジングスピンという）．図1(a) の正方形の場合，全てのスピン対において反平行の条件を満たすことができる（もちろんどちらを（ ）にするかで二重縮退があるが）．ところが，正三角形のときは全てのスピン対が反対方向を向くことのできるスピン構造は存在しない（図1(b)）． ， などの組み合わせを考えると，ゼロ磁場下の基底状態は六重に縮退している．一般的には辺が数が偶数のときは安定な配列が決まるが，奇数のときには決まらない．より高次元で巨視的な数に及ぶ縮退を得るには，このクラスターモデルの議論の拡張，すなわち正三角形を周期的に並べればよいということに気付く．こうして得られる格子の例を挙げると，図2に示すように (a) デルタ鎖，(b) ジグザグ鎖（一次元系），(c) 三角格子，(d) カゴメ格子（二次元系），(e) パイロクロア格子（三次元系）などがある．幾何学的フラストレーションというと一般にこれらの模型のことを指す．70年代，80年代は三角格子の研究 [5] が中心であったが，ここ10年はカゴメ格子やパイロクロア格子の研究 [6] が精力的になされている．

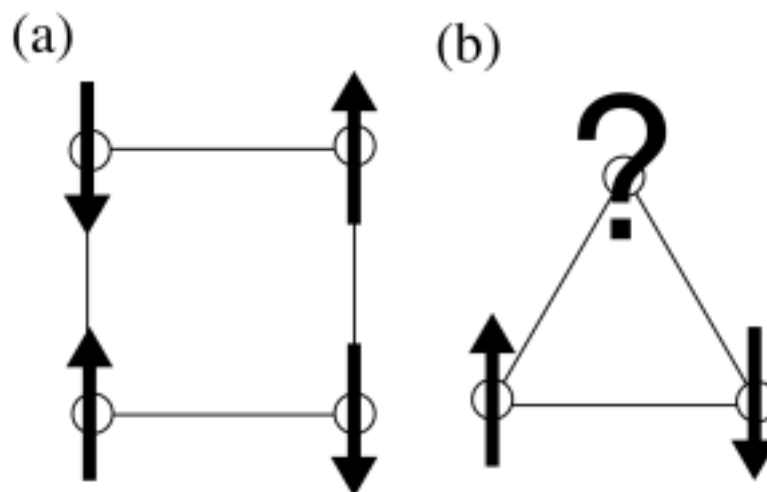


図1 (a) 正方形と (b) 正三角形上に置いたスピン

さて，この戦略が幾何学的フラストレーション系を創る唯一の手段であろうか？確かに上述した議論から，正方形を高次元空間に並べてもフラストレーションが生じないことは明らかである．しかしながら以下に示すように一工夫をいれることで事態は一変する．例えば図3(a)のように二次元正方格子に周期的に欠損をいれてみよう．この格子は $1/5$ 欠損型正方格子またはプラケット格子と呼ばれ，

CaV₄O₉ が対応する物質である [7] . 欠損を導入することで , 正方形を作る相互作用 (実線) とその正方形を結ぶ相互作用 (点線) は等価ではなくなる . その相互作用の比を変えることにより , スピン-重項状態など様々な状態が現れることが理論的に予言されている . 別の方法は正方格子に対角線相互作用 (点線) を入れることである . これにより二等辺三角形ができるため , 対角線相互作用が反強磁性的ならば必ずフラストレーションが生じることがわかる . 対角線の入れ方 (密度) によって図 3 (b)-(d) の模型はそれぞれ J_1 - J_2 格子 , チェッカーボード格子 , Shastry-Sutherland 格子といわれている . 図 2 に示した正三角形を基調としたフラストレーション系に比べ , 図 3 の正方形を基調としたフラストレーション系はほとんど調べられていない . その理由として考えられることは , 多くの人が「フラストレーション = 正三角形」という構図にとらわれすぎている可能性があること , また後者のモデル物質が殆ど存在しない (あるいはない) ことである . しかしひとたび適当なモデル物質が発見されれば , その系の理解が大きく進む可能性を秘めている . Shastry-Sutherland 模型のように [8] .

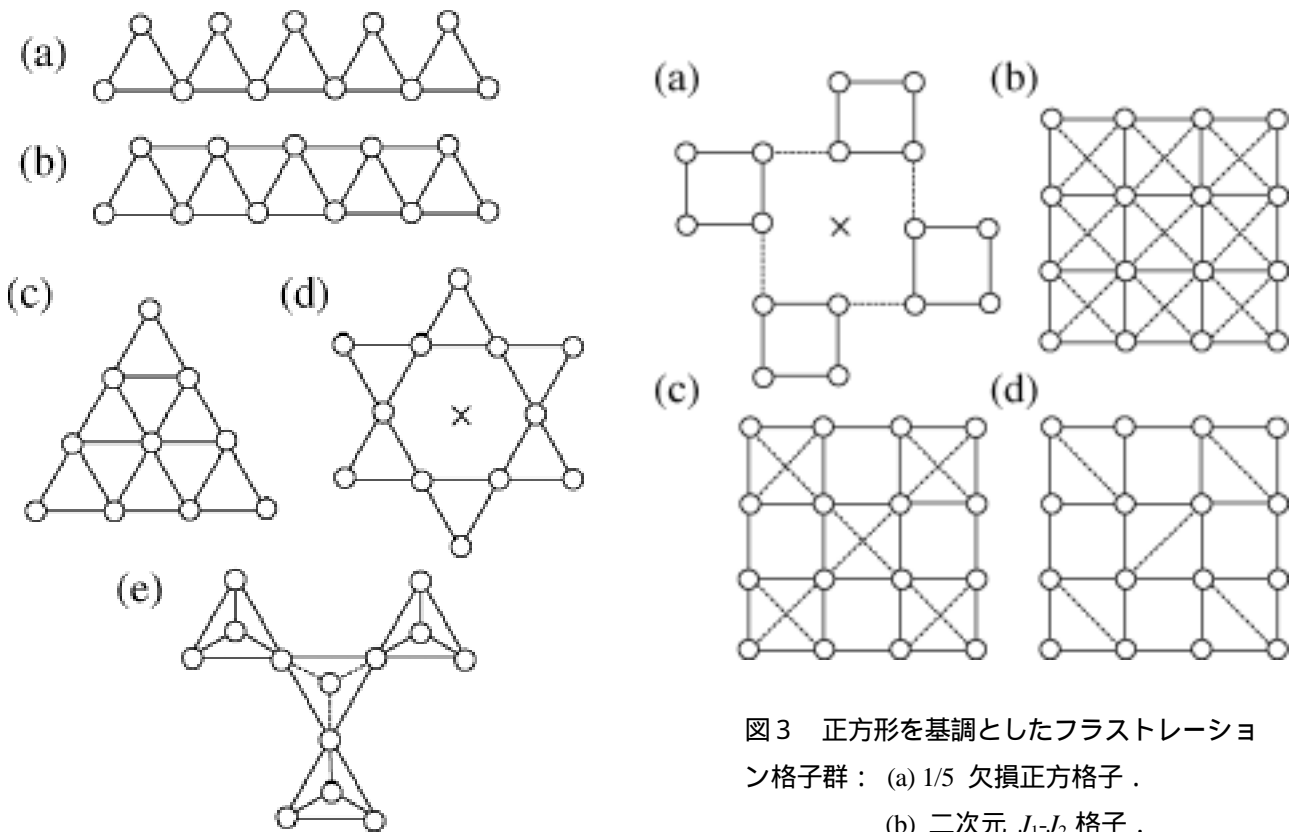


図 2 正三角形を基調としたフラストレーション格子群 : (a) デルタ鎖 . (b) ジグザグ鎖 . (c) 三角格子 . (d) カゴメ格子 . (e) パイロクロア格子 .

図 3 正方形を基調としたフラストレーション格子群 : (a) 1/5 欠損正方格子 . (b) 二次元 J_1 - J_2 格子 . (c) チェッカーボード格子 . (d) Shastry-Sutherland 格子 .

3. Shastry-Sutherland 模型

図 3 (d) に示した格子は , 1981 年に厳密解や可積分系の理論家として有名な B.S. Shastry と B. Sutherland (ユタ大学) による 2 ページほどの短い論文で初めて報告された [9] . その論文では , 厳密なスピン-重項基底状態をもつことは述べられているものの , その模型自体が非常に特殊 (非現実的)

であると思われたためか理論家の注目を浴びることはなく、ましてや殆どの実験家の目にとまることはなかった（はずである）。1998年秋に来日した Shastry に「どんな経緯でこんな“変な”格子を思いついたのか」と質問したことがある。そのとき彼はこのように答えた。「三角格子は六配位、正方格子は四配位であるが、その間の五配位の格子はないだろうか？と考えたのがきっかけである」と。一介の化学屋には理解不能の難しい専門用語が並ぶ答えを予期していただけに、彼のその言葉は意外であり、今でも強烈な印象として残っている。面白いことはこういう単純な発想から生まれるものなのかもしれない。

この格子には名前すらなかったので、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の研究を始めた当初、物性研の上田（寛）教授とこの格子に（カゴメ格子やトレリス格子のような）洒落た名前をつけようと百科事典を見たりした。しかし、ふさわしい名前が思いつかず、最終的に発見者に敬意を表して Shastry-Sutherland 格子と呼ぶことにした。現在では、Shastry-Sutherland 格子か、あとに述べる理由で直交ダイマー格子と呼ばれている。

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の構造を簡単に説明しよう。室温では正方晶（空間群 $I4_2m$; No. 121）に属する $[10] \cdot c$ 軸方向に積層した CuBO_3 面の面間に Sr^{2+} イオンがインターカレートしている層状構造と見なせる。 $[001]$ から見た CuBO_3 面を図4の右に示す。 Cu^{2+} イオンはヤーンテラーイオンであるため酸素と平面四配位（ CuO_4 ）し、更に稜共有によってダイマー（ Cu_2O_6 ）を形成する。各々のダイマーは BO_3 を介して隣のダイマーとつながり二次元ネットワークを形成する。 CuBO_3 面は体心格子（ I ）を反映して c 軸方向に 90 度回転しながら積み重なっている。 $S=1/2$ を有する Cu^{2+} は、全て結晶学的に等価な位置（ワイコフ記号 $8i$ ）にいる（ $Z=4$ ）。室温構造には CuBO_3 面に若干の凹凸があるが、 395 K における変位型構造相転移によってそれより高温で完全にフラットになる。つまり CuBO_3 面が鏡面となり、 $[001]$ と垂直な c 映進面が生じるので空間群は $I4/mcm$ (No. 140) へと変わる（ $Z=4$ ）。 Cu^{2+} イオンは結晶学的に等価な $8h$ 上にいる。

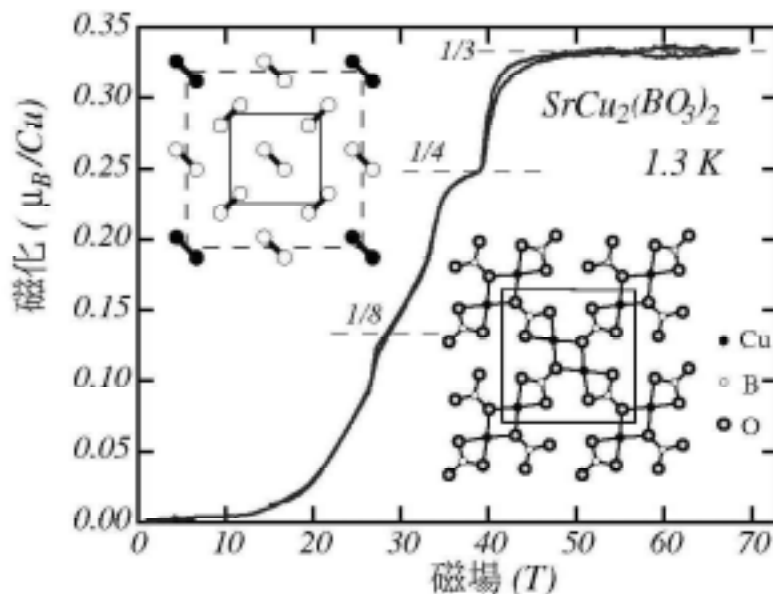


図4 0.08 Kで測定した $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁化曲線。 Cu^{2+} の飽和磁化の $1/3$, $1/4$, $1/8$ の磁化にプラトーが存在する。挿入図右は $[001]$ 方向から見た $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造（ CuBO_3 面）。挿入図左は $1/8$ プラトーが観測された当時、提案された超格子構造（図5の超格子と比較されたい）。白ダンベルと黒ダンベルは、それぞれスピン一重項状態とスピン三重項状態。実線は結晶構造の単位格子で点線は磁気構造の単位格子。

このような構造上の特徴を考慮すると、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁性は O^{2-} と $(\text{BO}_3)^{3-}$ を媒介とした超交換相互作用で説明できそうである。ダイマー内相互作用を J 、ダイマー間相互作用を J' と定義しよう。c 軸方向にはそのようなパスはないので、面間相互作用は J や J' より小さいとみなせる。図4から Cu^{2+} を抜き出した $S=1/2$ 二次元ネットワークは図3(d)のそれと一見異なるように見えるが、物性研のもう一人の上田(和)教授と当時博士課程の学生だった宮原氏(現青山学院大助手)は、二つの格子が幾何学的に全く等価であることに気付いた[11]。興味がある方は Shastry-Sutherland 格子を $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ 格子へ変換する動画をご覧頂きたい[12]。Shastry-Sutherland 模型の最も重要な特徴の一つは、ダイマースピン重項の直積が厳密な固有状態になることである。このことは J' がゼロのときは自明であるが、 J' が有限な値をとるときでもフラストレーション(ダイマーの直交性)によって厳密性は保たれる(これは化学教室院試レベルの計算)。この模型において、 J と J' (および面間相互作用 J'') をパラメータとした相図は数多くの理論家によって考察されているが(例えば [11, 13])、 $J'/J=0.68$ 以下ではスピン重項状態が基底状態となると考えられている。実際に $J=85\text{ K}$ 、 $J'=54\text{ K}$ ($J'/J=0.635$) といわれている $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ では、種々の実験によりスピン重項状態が確認され、基底状態と最低励起状態のエネルギー差 Δ (スピンギャップ)は、単結晶を用いた ESR、中性子散乱、NMR 実験などによって $\Delta=34\text{ K}$ と見積もられている [8, 14-16]。

余談ではあるが、この仕事を始めた当初(1998年初夏)、私はもちろんのこと宮原氏、上田(和)氏も論文 [9] の存在に全く気付いていなかった。物性研の階段で宮原氏とすれ違ったときに彼は「 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の格子は図3(d)と書き直せるから、既に誰か考えているような気がする」と心配していた。「そんな“変”な格子なんて誰も考えないよ」と私は無責任なことを(でも半分確信に満ちて)言ったのだが、後になって宮原氏の論文投稿の過程で、「考えた人がいた!」ことをプレプリサーバーで論文を読んだ人から指摘されたときは愕然とした。物性研のダブル上田研・発の成果として盛り上がりようとしていただけにいささか残念な思いもあった。しかし、以下に示すように本物質(模型)は励起状態のほうが格段に面白いのである。そのことを最初に理論的に示した論文 [11] は、Shastry-Sutherland 論文と同等かそれ以上の価値があると思う。

励起状態の話に移る。一般にスピン重項基底状態を磁場により壊したとき、どのような状態があらわれるか考察しよう。最低励起状態であるスピン三重項状態は、磁場によってゼーマン分裂を起こすため、スピンギャップの大きさは磁場に比例して減少する。 >0 の間は絶対零度での磁化はゼロである。さらに磁場を加えていくと、ある磁場(臨界磁場)で基底状態と最低励起状態の二準位が交わり、それ以上で有限の磁化が出始める。ここでダイマー間相互作用がゼロならば、磁化はすぐさま飽和磁化に達するはずであるが、有限のダイマー間相互作用のある場合は、スピン三重項間の斥力により磁化は(飽和磁化に達するまで)なだらかに増加することが期待できる。逆にいえば、磁化曲線によりダイマー間相互作用を見積もることができる。

この動機に沿って、40 T までの $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のパルス磁場磁化測定を東大物性研の後藤研究室で N.V. Mushnikov 氏らで行った。図4に示すのは、後に阪大極限センターの鳴海氏、金道氏によってより 70 T まで測定された結果である。温度はスピンギャップよりも十分に小さい低温の 0.08 K で、磁場は Shastry-Sutherland 面(ab 面)に垂直にかけている。予想通り、スピンギャップに対応する磁場以上でゆっくりと磁化が増加していったが、予期しなかったことが起こった。磁化が単調に増加するのではなく飽和磁化の $1/3$, $1/4$, $1/8$ に対応する磁化の位置にプラトーが観測されたのである [8, 17]。磁化プラトーは、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [3] などのイジング異方性が強い物質では数多く観測されているが、磁化容易軸に平行に磁場を印加したときのみ観測される。しかし本物質では、磁場を ab 面内にかけてと

きにも同様のプラトールが観測されている (g 因子の異方性によるプラトール相転移磁場の僅かな違いはある)。つまり、量子スピン系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁化プラトールの発現機構は古典スピン系にみられる磁気異方性によるものではなく、新しい量子現象といえる。

ここでもフラストレーション (あるいはダイマーの直交性) が大きな役割を果たすことが宮原・上田理論により明らかとなった [11]。彼らはダイマースピン三重項状態の海の中 (すなわち基底状態) に、スピン三重項状態を一個だけ置いた場合を考察した。'J' を摂動として考えたとき、六次摂動になって初めてスピン三重項が隣のダイマーサイトに移ることを見出した。これが意味するのは、スピン三重項が非常に局在しやすい性格をもつことである。換言するとフラストレーションによりスピン三重項の伝搬は困難になる。したがって、プラトールの外では遍歴していたスピン三重項励起状態が、(結晶格子と整合した磁化の値をもつ) プラトール領域では局在し、超格子構造を作っていると考えられる。これはまさに電子系のモット転移 (金属絶縁体転移) に対応する現象である。モット転移は温度や組成変化によって観測されることが多いが、本スピン系の局在非局在転移は、磁場という、よりクリーンなパラメータによってスピン三重項励起の数を制御できる。しかも絶対零度での量子相転移を調べることができるという利点がある。

スピン三重項励起の著しい局在性は、単結晶を用いたゼロ磁場下での非弾性中性子散乱実験 [15] から証明されているので、磁化プラトールの発現が局在非局在転移によるものであるというシナリオは妥当であろう。しかしながら、各プラトールでの超格子構造やその相転移の詳細は未知のままであった。例えば、1/8 プラトール領域では、スピン三重項ダイマーと三重項ダイマーを白黒とみなすハードコアボゾン模型から、図4の左側に示す超格子構造が提案されていたが [11]、実験的には「強磁場」が障壁となって実験 (特に微視的な測定) が進んでいなかった。

ところが、最近になってグルノーブルの強磁場施設で強磁場と超低温を組み合わせた NMR が行えるようになり、大きな進展がみられた。図5に、東大物性研の樹神らが中心となって測定した 27.6 T (1/8プラトールのちょうど中間) 35 mK における Cu-NMR スペクトルを示す [18]。幅広い周波数にわたって広がった多数のシャープなピークより、超格子構造が存在することと、数多くの非等価な銅サイトの存在と読みとれる。解析の結果、少なくとも12種類以上の非等価な銅サイトがあることが明らかとなった。大ざっぱにいうと 300-350 MHz の領域が局所磁化がゼロの銅サイトであり、それ以下 (以上) の周波数領域が磁場と平行 (反平行) な局所磁化をもつ銅サイトに対応する。興味深いことに、幾つかの銅サイトは磁場と反平行の局所磁化をもつことが見てとれる。図4の左側に示したスピン三重項と三重項のみからなる超格子構造は、幅広い値の内部磁場を与える銅サイトの存在を説明できないし、特に、磁場と反平行の局所磁化は持ちえないので、この実験データと明らかに矛盾する。詳細は省くが、図5の挿入図に示すような斜方晶の単位格子をもち、その単位格子の中で局所磁場が振動していることが明らかとなった。これらは (スピン格子相互作用を組み込んだ) ハイゼンベルク模型から定量的に見事に説明された。また斜方晶の単位格子を反映して (ランダウ・リフシッツ理論 [19] より) 一次転移である。現在、グルノーブルでは、1/4プラトールで同様の実験を行えるように装置を開発中とのことで、その完成と今後の実験を心待ちにしている。

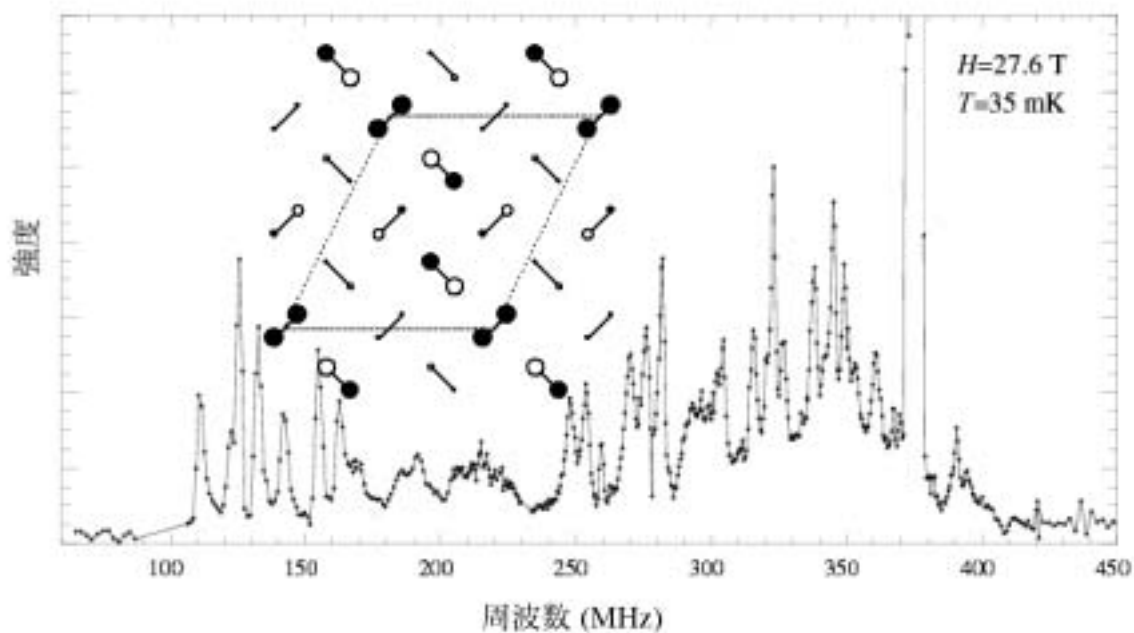


図5 27.6 T, 35 mK で測定した $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の NMR スペクトルと 1/8 プラトーに対応する磁気構造．黒丸（白丸）は局所磁化が磁場と平行（反平行）な銅サイトで丸の大きさは各サイトの磁化の大きさを示す．点線は斜方晶磁気単位格子

4. 今後の展開

昨年 Science 誌に, T.M.Rice がシェークスピアになぞらえた「To Condense or Not to Condense」という題名で, TlCuCl_3 と $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁性を対比している [20]. ダイマースピン三重項系において磁場でギャップをつぶしたときに, TlCuCl_3 のように運動エネルギーが支配的なきときにはスピン三重項励起(マグノン)のボーズ・アインシュタイン凝縮が, $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のようにスピン三重項励起の斥力相互作用が支配的なきときには磁化プラトー(局在・非局在転移)が発現するとしている. ダイマースピン系という, 水素分子に始まる二体問題で大昔に解決した現象だと思われがちであるが, “強相関ダイマースピン系”には新しい物理がまだまだ眠っているような気がする. 物質探索をする価値はありそうだ.

最後になるが, 化学教室に着任してから取り組んでいることを紹介したい. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の研究からの成り行き上, またひねくれた自分の性格も手伝って(パイロクロアやカゴメ格子などの流行モノには手を出さないで) 図3に載せた正方形を基調にしたモデルの探索を行うことにした. 合成手法としてはソフトケミストリーの1つであるイオン交換法を用いる. 正方格子といえばペロブスカイトということで層状ペロブスカイトを母体として用い, 低温で遷移金属ハライドと反応させた. 上手くいった例として $\text{RbCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ と FeCl_2 の反応式をしめす [21].



図6に反応前後の構造を比較した. ペロブスカイトのブロックの構造を保持したまま, Rb^+ が $(\text{FeCl})^+$ と置き換わり, Fe^{2+} イオンは正方格子を形成している. Cl^- イオンは Fe^{2+} イオンが作る正方形の中心に位置しているため, 最近接相互作用と次近接相互作用が拮抗している可能性がある. もしこれが本当ならば, この物質は J_1 - J_2 模型(図3(b))にマップできるかもしれない. 帯磁率の温度変化から

は逐次相転移を示す異常が二カ所見つかっており、フラストレーションと関連していそうである。現在は、メスバウアーなどの物性測定を行いながらさらに議論をしている最中である。 J_1 - J_2 模型を実現する物質は $\text{VO}(\text{Ge},\text{Si})\text{O}_4$ [22] など幾つか報告されているが、最も興味深いと思われるスピン-重項状態は実験的に得られていない。上記の反応で遷移金属ハライドの種類を変えるなどして、 J_1 - J_2 模型に対応した様々な相が得られることが期待できる。もっと大きな見地からいうと、固相反応法に比べてイオン交換に代表されるソフトケミストリーは以下の点で優れている：非磁性体からでも磁性体を創製できる、反応物は母体の構造を保つため物質設計が容易である、定比組成のものが得られる、などである。よって J_1 - J_2 模型だけではなく図2、図3を含むあらゆるトポロジーをもった磁性格子を得るポテンシャルを秘めていると考えている。現在、中西立氏、北野太郎氏をはじめとした学生諸君が一生懸命頑張っている。何かデカイことをやってくれそうな予感がしている(期待していますよ)。

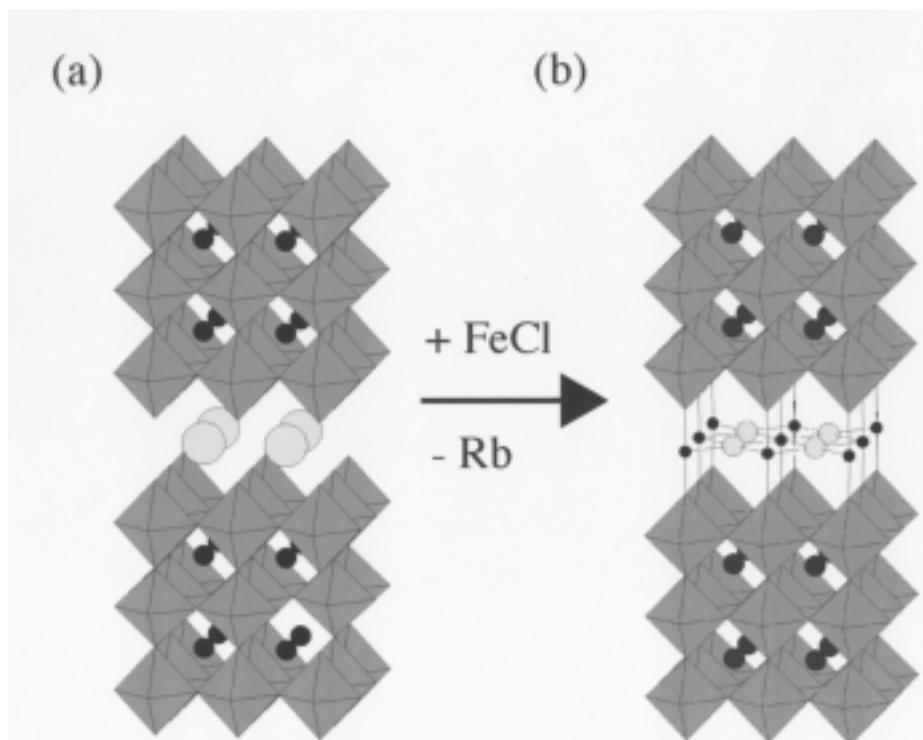


図6 $\text{RbCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (左) と $(\text{FeCl})\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (右)

6. 謝辞

本稿を書く機会を与えていただいた物理教室の前野教授に感謝する。 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ に関する仕事は、東京大学物性研究所附属物質設計評価施設・上田(寛)研究室に在職中(1998年4月-2003年5月)に、物性研究所内の幾つかの研究室との共同研究によって大きく発展した。特に(以下敬称略)上田寛、後藤恒昭、加倉井和久、阿曾尚文、西正和、瀧川仁、樹神克明、上田和夫、宮原慎、各氏に感謝したい。また阪大極限センターの金道浩一、鳴海康雄氏には磁化測定でお世話になった。 $(\text{FeCl})\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ などイオン交換に関する仕事は、筆者がニューオリンズ大学に滞在中に J.B. Wiley, L. Viciu, G. Caruntu と共に行ったものである。最後に、仕事のストレスを発散させてくれる化学教室筋トレ(遊び)部の皆さんと、慣れない京都生活でフラストレーションを感じながらも生活(育児)に奮闘している家内に感謝したい。

参考文献

- [1] P.W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [2] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, and T. Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
- [3] 陰山洋, 極低月報 **71**, 12 (1997).
- [4] S. Miyahara and K. Ueda, J. Phys.: Condens. Matter **15**, R327 (2003).
- [5] 例えば, 長谷田泰一郎, 目方守, 「三角格子上の物理」物理学最前線 26.
- [6] 例えば, 国際会議「Highly Frustrated Magnetism 2003 (Grenoble)」の大半の講演はパイロクロアかカゴメ格子であった (<http://www.grenoble.cnrs.fr/hfm2003/>)
- [7] Taniguchi, T. Nishihara, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani, and K. Sano, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2758 (1995).
- [8] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuda, M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto, and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3168 (1999).
- [9] B.S. Shastry and B. Sutherland, Physica (Amsterdam) **108B**, 1069 (1981).
- [10] K. Sparta, G.J. Redhammer, P. Roussel, G. Heger, G. Roth, P. Lemmens, A. Ionescu, M. Grove, G. Güntherodt, F. Hüning, H. Kueken, H. Kageyama, K. Onizuka, and Y. Ueda, Eur. Phys. J. B **19**, 507 (2001).
- [11] S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3701 (1999).
- [12] <http://www.kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp/~kage/SrCuBO.html>
- [13] A. Koga and N. Kawakami, Phys. Rev. Lett. **84**, 4461 (2000).
- [14] H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, and M. Motokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2909 (1999).
- [15] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yosihama, K. Nukui, K. Kakurai, K. Kodama, and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **84**, 5876 (2000).
- [16] K. Kodama, J. Yamazaki, M. Takigawa, H. Kageyama, K. Onizuka, and Y. Ueda, J. Phys. Cond. Matt. **14**, L319 (2002).
- [17] K. Onizuka, H. Kageyama, Y. Ueda, T. Goto, Y. Narumi, and K. Kindo, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1016 (2000).
- [18] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatic, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, and F. Mila, Science **298**, 395 (2002).
- [19] J-C. Tolédano, P. Tolédano, The Landau Theory of Phase Transitions (World Scientific Publishing, Singapore, 1987).
- [20] T.M. Rice, Science **298**, 760 (2002).
- [21] H. Kageyama, L. Viciu, G. Caruntu, Y. Ueda, and J.B. Wiley, J. Phys. Condensed Matter, in press.
- [22] R. Melzi, P. Carretta, A. Lascialfari, M. Mambrini, M. Troyer, P. Millet, and F. Milla, Phys. Rev. Lett. **85**, 1318 (2000).