

# 低次元量子スピン系の強磁場 ESR <sup>1</sup>

## — スピンギャップの直接観測 —

東北大学 金属材料研究所 野尻 浩之 <sup>2</sup>

低次元量子スピン系の強磁場 ESR に関する最近の研究について報告する。ESR によりスピンギャップを高分解能で観測できる事を幾つかの事例を示しながら紹介する。さらに ESR で観測するスピンギャップ励起の強度が系のスピンハミルトニアン<sup>1</sup>の異方性や対称性を知るうえで有用な手段であることを議論する。さらに磁化プラトーを示す直交ダイマー系の  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  において ESR によって明らかにされた多様な励起状態の構造に関して報告する

### 1 はじめに

低次元量子スピン系の磁気励起や量子揺らぎを調べる手段としては中性子散乱や NMR がよく知られているが、本稿では ESR (Electron Spin Resonance) による最近の研究をとりあげる。中性子散乱などに比べて ESR は読者にとってなじみが薄いと思われるので、最初に ESR によってどのようなことがわかるのかを簡単に紹介する [1, 2, 3]。

いまある量子スピン系において、スピン間の交換相互作用  $J$  に比べて温度  $T$  が十分に高い場合を考える。この場合には ESR 信号は孤立したスピンの常磁性共鳴として扱える。例えば、 $S = 1/2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  の場合は共鳴磁場  $H$  は  $\omega/\gamma = H$  で与えられる、ここで  $\omega$  は角振動数、 $\gamma$  は磁気回転比をそれぞれ表す。磁気回転比はいわゆる  $g$  値 (一般的にはテンソル) に比例していて、固体の中では結晶場を反映して自由電子の  $g$  値とは異なっているため、常磁性共鳴で求められた  $g$  値は結晶場やひいては電子状態を知る一つの情報として利用できる。 $S > 1/2$  の場合はスピンハミルトニアン<sup>1</sup>のなかの  $D$ 、 $E$  などの異方性項により常磁性共鳴は分裂をするが、これらの取り扱いに関しては本特集の太田氏による論文を参照されたい。低温になり  $k_B T \leq J$  になると、スピン間の相互作用が本質的な役割を果たすようになり、ESR の吸収線形は一般的にスピン相関関数  $G(t) = \langle S^+(t)S^-(t) \rangle$  のフーリエ変換で与えられる。従って、ESR の吸収線形は原理的には対象とする系のハミルトニアンがわかれば計算可能であり、これまでに Kubo-Tomita をはじめとして多くの仕事がある [5, 6, 7]。ESR の線形あるいは線幅の特徴のひとつは、等方的なハイゼンベルグ交換相互作用  $J$  とゼーマン項だけを含むような場合は、吸収線形は  $\delta$  関数となることである。このことは、 $S^-$  などの演算子がこのようなハミルトニアンと交換することを考えれば理解できる。

<sup>1</sup>この原稿は、東北大学金属材料研究所本河研究室において行われた研究をまとめたものであり、以下の方々をはじめとした多くの方々との共同研究である。本河光博、秋光純、太田仁、田中秀数、蔭山洋、上田寛

<sup>2</sup>E-mail: nojiri@imr.tohoku.ac.jp

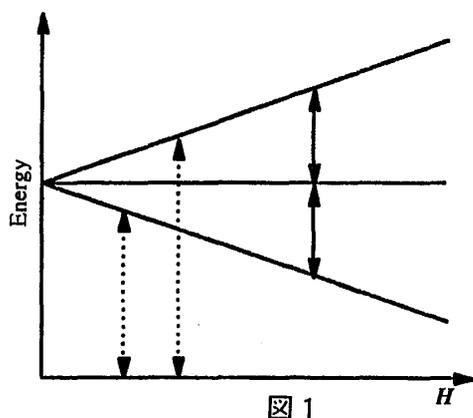


図 1

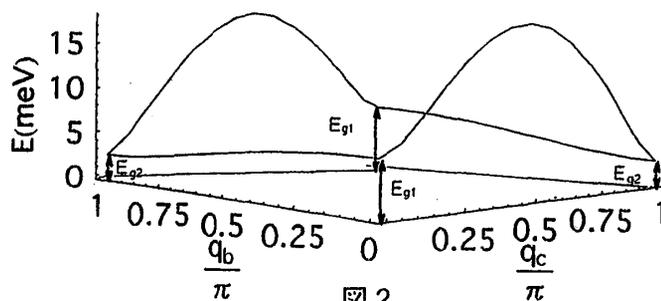


図 2

図 1 スピンギャップのある場合のふたつの種類の ESR 信号。実線は許容遷移を、点線は禁制遷移を示す。図 2  $\text{CuGeO}_3$  の第一励起三重項状態の模式的な分散関係。

したがって、ESR の線幅は双極子相互作用をはじめとした異方的な項がハミルトニアンにあってはじめて生じる。さて、ESR の吸収線形は原理的に計算可能と述べたが、実際には、高温近似が破綻する場合、すなわちスピン相関が十分に発達した低温極限での取り扱いが容易ではない。相関関数に古典近似を用いることが可能な Mn イオンなどの場合には Nagata-Tazuke の仕事が良く知られているが、量子スピン系での扱いは困難で、このため ESR の実験の解釈にあたっては、多くの場合半経験的な解析しかなされてこなかった [8]。最近では数値計算による方法や、場の理論を用いた計算なども行われており、こうした理論計算が進めば ESR 実験から豊富な情報を得ることも可能になると思われる [9, 10]。実際に、数理論理学において重要なモデルのひとつである量子 sign-Gordon 模型に対応すると考えられる一次元スピン鎖 CuBenzoate における最近の ESR 研究の進展は、このような可能性を実例として示している。本稿では取り上げる紙数がないので、文献を参照いただきたい [11]。

さて、温度がより低温になり絶対零度に近づくと、系の基底状態に応じて異なった種類の ESR が観測される。何らかの秩序状態が生じる場合には秩序状態でのスピン波励起による反強磁性共鳴などが観測される。反強磁性共鳴というと古典的な存在で、量子スピン系としては興味がないように思われるかもしれないが、不純物をドーブした  $\text{CuGeO}_3$  における反強磁性共鳴の観測などは、不純物ドーブにより現れる反強磁性磁気秩序が長距離秩序であることを示す有力な証拠の一つと考えられている [12]。一方スピンギャップが存在する場合は二つの異なる種類の信号が観測される。一つは励起状態での ESR 信号で、例えば第一励起状態が三重項であるときには、図 1 の実線の矢印で示されるような励起三重項内での遷移がこれにあたる。ESR の遷移は磁気双極子遷移であるので、系の全スピン数  $S$  を変化させず、 $z$  成分  $S_z$  を一つだけ変えるような遷移が許容遷移であり、その選択則は  $\Delta S = 0, \Delta S_z = \pm 1$  とあらわされる。従って、図の励起三重項内遷移は許容遷移ではあるが、低温では熱励起により励起状態にあるスピン数が指数関数的に減少するので ESR 強度も低温で急速に減少する。もう一つの可能な遷移として、図 1 の点線で表される基底一重項から励起三重項への遷移（以下スピンギャップ励起とよぶ）が考えられる。これらの遷移は本来禁制遷移であるが、後に述べるように交替磁場や Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用など

の“non-secular”な項が系のスピンハミルトニアンに存在する場合などには、強度が弱いものの観測される。スピンギャップ励起は、基底状態からの遷移であるので、その吸収強度は低温にすほど増加する。このようにスピンギャップのある系における二つの種類のESR信号は温度依存性と図1に見られるような磁場依存性の違いから区別ができる。以下では実験装置に関して概観した後で、 $\text{CuGeO}_3$ を例に取り上げてスピンギャップ励起の特徴をのべ、選択則に関して議論する。さらに直交ダイマー系の $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ においてESRによって明らかにされた多様な励起状態の構造に関する研究の現状を報告する。

## 2 強磁場ESR装置の現状

ESRの歴史は、1945年のZavoiskyによる $\text{Mn}^{2+}$ などにおける常磁性共鳴観測の報告にさかのぼるが、当時の共鳴周波数はまだ100 MHz程度であった。数十GHzのマイクロ波を中心とするESRは今日では物理はもちろん化学、生物をはじめ広範な分野で研究手段として用いられている[4]。最近金研で開発された装置は、周波数35 GHz-7 THz、磁場は最大40 テスラ(T)、温度0.4-400 Kと世界屈指の性能をもっている。THz領域のESR自身はHCNレーザーなどを用いて20年以上前に既に行われているが、本装置では複数の光源を組み合わせて原子炉の三軸分光器に匹敵する広い範囲で準連続的に周波数を可変する事が可能で、周波数を固定したESR装置の側面に加えて、分光的な側面をあわせもつ装置となっている。このような周波数可変性は、複数の異なるスピンギャップの存在する複雑な磁気励起を調べるのに大きな威力を発揮する。ESRを磁気励起とを調べる手段として見た場合、その特徴は以下のようにまとめられる。(1) 波数 $q=0$ の磁気励起を主に観測する、(2) 高感度、(3) 高分解能(1  $\mu$  eV以上)、(4) 数十テスラの強磁場下での実験が可能(世界記録は物性研における130 T)[13]。とりわけ、強磁場中の測定という点では他の手段より突出しているが、中性子散乱のように波数依存性を調べることは出来ない。

## 3 スピンギャップの直接観測-CuGeO<sub>3</sub>を例に

$\text{CuGeO}_3$ は無機物として初めてスピンパイエルス転移を示す物質として知られており、これまでに多くの研究がなされている[14]。ここでは現時点での興味ある物質という観点ではなく、むしろ磁気散乱が中性子等により詳細に調べられている標準物質におけるスピンギャップの直接観測とESRという観点から議論を行う。図2はスピンパイエルス転移温度 $T_{SP}=14$  K以下における $\text{CuGeO}_3$ の第一励起状態である三重項の分散関係を模式的に示したものである。一次元鎖方向である $c^*$ 方向の大きな分散に加えて、それと直角な $b^*$ 方向にも鎖間相互作用のために比較的大きな分散が存在する。この分散のために、 $q=(0,0)$ と $q=(\pi,0)$ におけるスピンギャップの大きさはそれぞれ $E_{g1}=5.50$  meV、 $E_{g2}=2.36$  meVと異なっている。ESRで用いられる周波数との変換は1 THz  $\cong$  4.1 meVである。

この物質における $q=(0,0)$ におけるギャップ $E_{g1}=5.50$  meVの観測はBrillらによって1994年に磁場を $a$ 軸に加えた場合、すなわち $H \parallel a$ の条件で行われた[15]。彼らの論文ではこのギャップが $q=(0,0)$ のギャップであるから光でみえてもよいという議論はなされているが選択則に関して

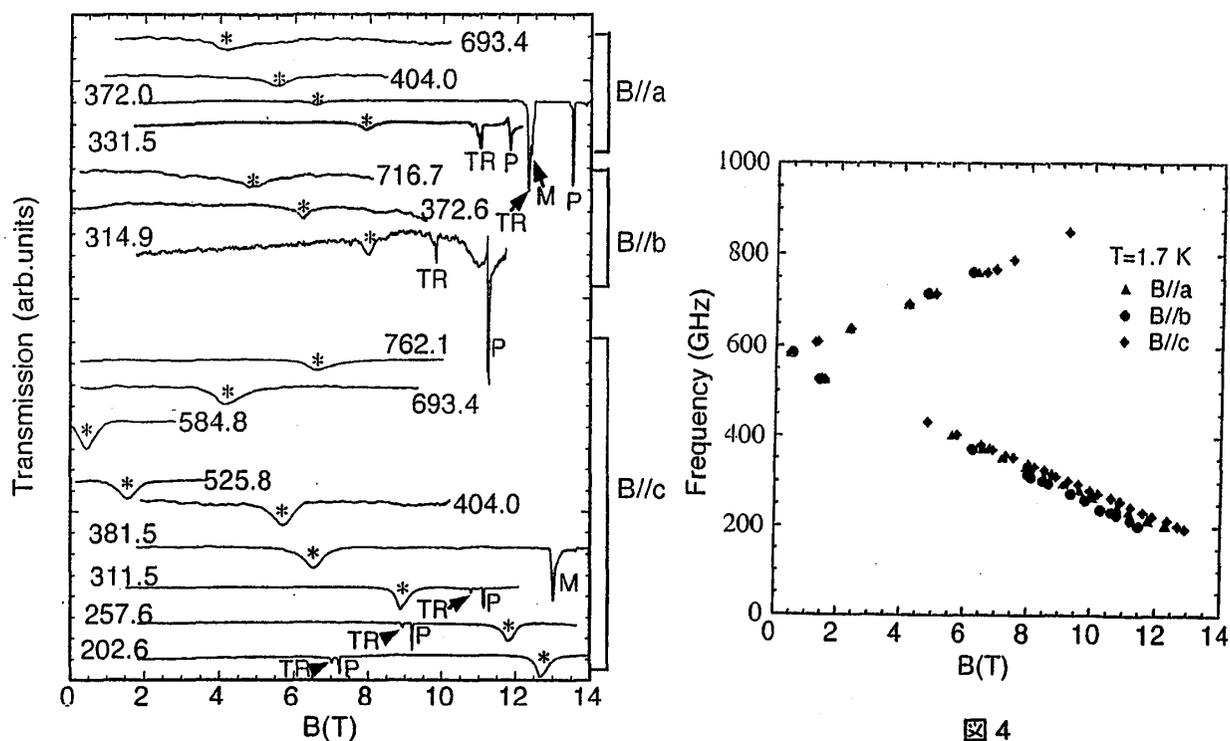


図 3

図 4

図3  $\text{CuGeO}_3$  の 1.7 K での ESR 信号。数字は GHz 単位での周波数を表す。P は磁場校正用の DPPH の信号、\*、TR、M はそれぞれ、スピングャップ励起、励起三重項内の遷移 (図 1 実線に対応する)、M 相における ESR 吸収を表す。図 4 スピングャップ励起の周波数-磁場関係。軸による違いは  $g$  値の異方性による。

の議論はない。Brill らの実験の直後に筆者は  $E_{g1}$  のスピングャップ励起の強度が磁場方向に依存し、 $H \parallel c$  でもっとも大きく  $H \parallel b$  ではもっとも弱いことを von-Ortenberg 教授との共同研究で見いだして、DMI 相互作用により禁制遷移が許容になっているのではないかと考えたが、当時の物性研の装置では十分な角度変化の実験を行うことが出来なかった。

Brill らの実験の 3 年後になって、我々は金研の装置でもう一つのギャップ  $E_{g2}$  を ESR のスピングャップ励起として見いだすことに成功した [16]。図 3 は低温でのスペクトラムを 3 つの磁場方向に関して示したものである。図中 \* で示されているのがスピングャップ励起であることは図 4 の周波数と磁場の関係をみれば明瞭である。ここで励起三重項のうち  $S_z = 0$  が観測されていないのは、我々の ESR 測定が周波数を固定して磁場を掃引することによって測定しているために、磁場に共鳴周波数が依存しない  $S_z = 0$  のブランチは測定出来ないためである。図 3 の測定はファラデー配置すなわち電磁波の伝搬ベクトル  $k$  が  $k \parallel H$  を満たす光学配置で行われた。我々は同時にフォークト配置  $k \perp H$  での測定も行った結果、表 1 のようにスピングャップ励起の強度の磁場および光学配置による違いを整理した。 $\text{CuGeO}_3$  におけるスピングャップ励起の特徴をまとめると以下のようになる。(1) ファラデー配置およびフォークト配置の両方で観測される、(2) ファラデー配置では強度が磁場に依存しない (フォークト配置の磁場依存性は測定されていない)、(3) ふたつの異なる逆格子空間上の点においてギャップが励起される、(4)  $S_z = 1$  と  $S_z = -1$  のブランチの間どの方向でもゼロ磁場分裂が見られない。

以下でこの実験を満たす選択則を考える。以前、Sakai と Shiba はハルデン物質である NENP におけるスピギャップ励起の ESR による観測を、交替磁場による選択則の破れを考えることにより説明した [17]。その選択則は、電磁波の高周波磁場の方向を  $H_{rf}$  とするとき、(1)  $H \parallel H_{rf}$  で励起が観測され、強度は磁場に強く依存する、(2)  $H \perp H_{rf}$  で励起は観測されない、のふたつの規則よりなる。我々の実験では、電磁波の偏光はランダムであるので、例えばファラデー配置で  $H \parallel a \parallel k$  の場合は、 $H_{rf}$  で整理すると  $H \perp b \parallel H_{rf}$  と  $H \perp c \parallel H_{rf}$  のふたつの配置の重ね合わせとなり、実験で観測する ESR の強度はそれらの平均となる事に注意が必要である。いずれにせよ、 $\text{CuGeO}_3$  で見いだされスピギャップ励起の特徴 (1) および (2) は交替磁場のある場合の選択則とは相容れないことは明らかである。他の可能性としては、DM 相互作用が考えられる。そこで、以前の我々の論文では DM 相互作用が選択則の破れとなっていると結論した。しかしながら、従来知られていた  $\text{CuGeO}_3$  の結晶構造では次元鎖方向では DM 相互作用が許されないので、Hidaka らにより提案されたより対称性の低い結晶構造を考慮して次元鎖方向の交換相互作用  $J_c$  において DM 相互作用が存在し、その方向を示すベクトル  $D$  が  $ab$  面内に存在すると考えて、選択則として実験データを説明する立場から  $H \perp D$  でスピギャップ励起が観測されると提案した [18, 19]。Kokado と Suzuki の計算でも示されるように DM 相互作用を導入することにより、実験で見いだされた特徴 (1)、(2) および (4) をある程度満たすことが出来たが、実験と理論は完全な一致を見ないままになっていた [20]。

Polarization	$B \parallel a$	$B \parallel b$	$B \parallel c$
$k \parallel a$	M	M	M
$k \parallel b$	M	W	S
$k \parallel c$	S	W	S

表 1: スピギャップ励起  $E_{g2}$  の強度の光学配置および磁場方向依存性、S, M, W はそれぞれ強度が強、中、弱であることを示す。

この問題は高分解能中性散乱による  $\text{CuGeO}_3$  の分散関係の精密測定の実験により再び見直されることとなった。Lorenzo らは第一励起三重項が図 2 に示すメインモードの他にそれをちょうど  $k = \pi/2$  で対称に折り返したようなもう一つのモードが存在することを見いだした [21]。彼らはこのような光学モードと音響モードの存在を説明するために、鎖間の  $b$  軸方向の相互作用に DM 相互作用を取り入れる必要があることを指摘した。さらに Sakai らは、鎖間の DM 相互作用を考慮すると我々の ESR の実験結果が説明できる可能性を指摘した。Sakai によって指摘された選択則は (1)  $D \parallel H \perp H_{rf}$  で磁場によらない遷移が観測される、(2)  $D \perp H \parallel H_{rf}$  で遷移が観測されかつ強度が弱く磁場に依存する、(3)  $k = 0$  でのスピギャップが観測可能というものである。選択則と表 1 の実験結果を考慮して Sakai は鎖間相互作用  $J_b$  における DM 相互作用を考慮し、その方向は  $c$  軸に平行であると提案している。この結果は、 $J_c$  に DM 相互作用が存在すると考えて導いた我々の選択則が正しくないことを示している。新しく提案された選択則を完全に実験で検証する

ためには直線偏光を用いて  $H_{rf}$  の方向を制御しながら実験することが必要であり、現在実験を準備している。また実験で示された特徴(3)のふたつの異なる逆格子空間上の点においてギャップが観測される事に関しては今の時点ではまだ残された問題となっている。

スピンギャップ励起の選択則に関しては、上記のようにかなり整理されてきたが、これらの結果を考慮すると、ESRでスピンギャップを観測し、それを正しく理解するためには次のような点を考慮しなければならないと考えられる。(1) 遷移強度は磁場強度、磁場方向や光学配置に依存するので出来る限りいろんな条件で試すことが必要である、(2) 系の対称性が低い場合には常に観測の可能性がある、(3) 選択則の破れを考えるうえで角度変化を調べるのが必須である、(4) 鎖間の相互作用などに関しても注意することが必要である。以上では  $\text{CuGeO}_3$  を例にあげて議論したが、ESRの選択則に近い将来に一般論として明快に整理されれば、ESRによりスピンギャップ励起の角度変化を異なった光学配置で測定することにより、他の測定では見つけることが困難なスピンハミルトニアン of 異方的な成分、DM相互作用やAE相互作用に関して詳細に調べることが可能になる。またこのような異方性は結晶の対称性と結びついているので、V酸化物の電荷秩序相などにおける結晶構造モデルを考える助けになると考えられる。この点に関しては  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の電荷秩序相に関して現在いろいろ議論されている[23, 24]。最後になるがESRの高分解能を生かして  $\text{CuGeO}_3$  のスピンギャップを測定することにより見いだされた興味ある  $E_{g1}$  と  $E_{g2}$  の量的な関係に関して触れたい。図4に示すように  $\text{CuGeO}_3$  は12-13 T以上の磁場でいわゆる磁気相(M相)に一次転移を示し、スピンギャップ励起は消失する。この臨界磁場においてスピンギャップは完全に閉じないで有限に残っているが、この大きさを  $E_d$  としよう。ESRでは  $E_{g1}=1329$  GHz,  $E_{g2}=570$  GHz,  $E_d=193$  GHzと求まりその誤差は2-3 GHz程度である。今、 $2E_{g2} + E_d$  という量を求めると1333 GHzであるが、これは実験誤差内で  $E_{g1}=1329$  GHzと一致しているので、ふたつのギャップの間に  $2E_{g2} + E_d = E_{g1}$  という関係が成立する。あるいはこの関係は  $E_{g1}$  の三重項の  $S_z = -1$  ブランチと  $E_{g2}$  の三重項の  $S_z = 1$  ブランチがM相への臨界磁場で交差するといいかえてもよい。この不思議な関係が偶然である可能性もあるが、未解決の問題である。いずれにせよもしこれが本質的な結果だとしたら、それがESRの高分解能なくしては見つからなかった事だけは確かである。

#### 4 直交ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のスピンギャップ

スピンギャップのもっとも簡単なモデルはダイマーである。例えば、 $S = 1/2$  のダイマーではダイマー内相互作用  $J_{dim}$  が反強磁性的であれば、基底状態は非磁性一重項で、強磁場を加えると励起三重項とある臨界磁場  $H_c$  で交差して磁化がとびを示して飽和する。このようにダイマーは単純であるがゆえにあまり興味がむけられてこなかった。2次元あるいは3次元的結合のある系ではダイマー間相互作用が十分に強ければ基底状態は反強磁性秩序を示すが、ダイマー間相互作用が  $J_{dim}$  と同程度であっても、ダイマーの空間的配置の特殊性によるフラストレーションが強い場合などでは基底状態は非磁性一重項である。これらのダイマー間結合の強い系では、田中らによって見いだされた2重鎖系  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  や蔭山らによって見いだされた直交ダイマー系  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

をはじめとして、磁化プラトーの出現などの興味深い現象が見つかっている [25, 26]。そして、これらの磁化プラトー状態では三重項スピンの空間的に規則的に配置していると考えられている。いま、磁場を加えてスピンギャップを潰したときに、 $H_c$  以上で幾つもの異なった磁化の値をもつ磁化プラトーが次々に現れるということは、 $H_c$  以下の励起状態が多様な構造をもっている可能性を示唆する。励起状態が連続体をなしていれば、 $H_c$  以上で磁場を変えていくと異なる磁化を持った状態へ連続的に移ってゆき、逆に励起状態が離散的であれば、 $H_c$  以上の基底状態もそれを反映して離散的な磁化の値をもつ状態が出現すると考えられる。このような離散的な励起状態のなすいわば構造ともいべきものを実験的に明らかにすることは興味深い。もちろん  $H_c$  以上のある磁化プラトーにおける励起状態は、 $H_c$  以下の励起状態の単なる延長ではなく、むしろその磁場で多体効果を正しく取り入れて系の励起状態を求め直さなければならない。いま三重項スピンをひとつの粒子と考えるとすると、 $H_c$  以下の磁気励起は真空にせいぜい数個の粒子を生成する事に対応するのに対して、磁化プラトーでは既に多数の粒子が電荷秩序のような規則格子を形成しているところに新しい粒子を生成あるいは消滅することを考えるのであるからより難しい問題と予想される。実際に磁化プラトーの問題は最近理論的な進展が各方面でなされているが、磁化プラトーの安定性とかかわると考えられるプラトー状態における励起状態エネルギーギャップがどれぐらいかという問題はまだ未解決である [27]。以上のように、ダイマー間結合の強い系を舞台に ESR をはじめとする実験によって、 $H_c$  以下の励起状態の構造や磁化プラトーにおける励起ギャップの大きさを調べることは大変重要であると考えられる。以下では直交ダイマー系  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  に関する最近の ESR 実験の進展に関して報告する。磁化プラトーにおける励起ギャップに関しては  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  で実験的に観測されているので文献を参照されたい [28]。

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は図 5 挿入図に示すように  $\text{Cu}^{2+}$  のダイマーが互いに直交するように 2 次元的に配置された構造であり、Shastry-Sutherland 格子といわれるものとトポロジカルに同一である [29]。系の厳密な基底状態がダイマーの一重項状態の積で表されること、隣接サイトへの三重項スピンの飛び移りが 6 次以上の摂動で初めて許されること、 $J_{dim}$  に対するダイマー間相互作用  $J_2$  の比が 0.65 程度と量子臨界点に近いこと、フラストレーションが強いことなどの興味深い特徴のある系である。図 5 は  $H \parallel a$  における低温の ESR スペクトラムを示す。この結晶は正方晶に属し、 $c$  軸に対して軸対称である。矢印で示した吸収は低温で強度が増える温度依存性と、図 6 に見られる周波数依存性から基底一重項から第一励起三重項への遷移であると考えられる。この励起ギャップの大きさは 722 GHz と求められ、比熱や帯磁率、中性子散乱などの結果とよい一致を示している。図 5, 6 を見るとわかるようにその励起状態は  $\text{CuGeO}_3$  などと比べて多様であり、現時点ではすべての吸収の起源が同定されていないが次のような種類の励起があることがわかっている。(1) 基底一重項から第一励起三重項への遷移 (722 GHz)、(2) 基底一重項から第二励起三重項への遷移 (1140 GHz)、(3) 臨界磁場  $H_c$  付近で現れる強い吸収、(4) 第二励起三重項への遷移の  $S_z = -1$  ブランチの上に現れる多数の弱い吸収、(5) 100 GHz 付近で第一励起三重項の  $S_z = -1$  ブランチと準位交差を起こす一重項、(6)  $H_c$  直下でみられる傾きの大きい五重項の  $S_z = -2$  ブランチ。ただし、ここで  $H_c$  は第一励起三重項をまっすぐに延長したときに基底一重項と交差する磁場と仮に定義する。実際には  $H_c$  より低磁場から磁化が有限になっていることに注意されたい、ちなみにこの

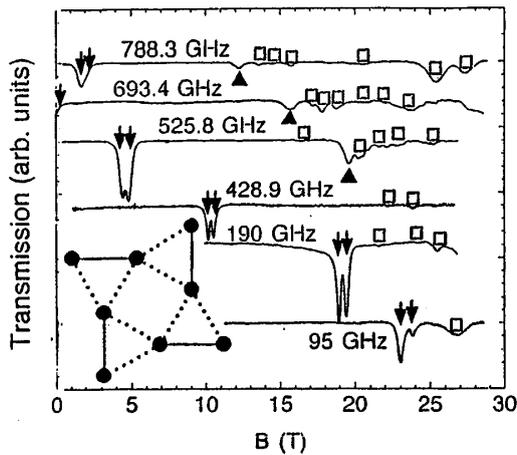


図 5

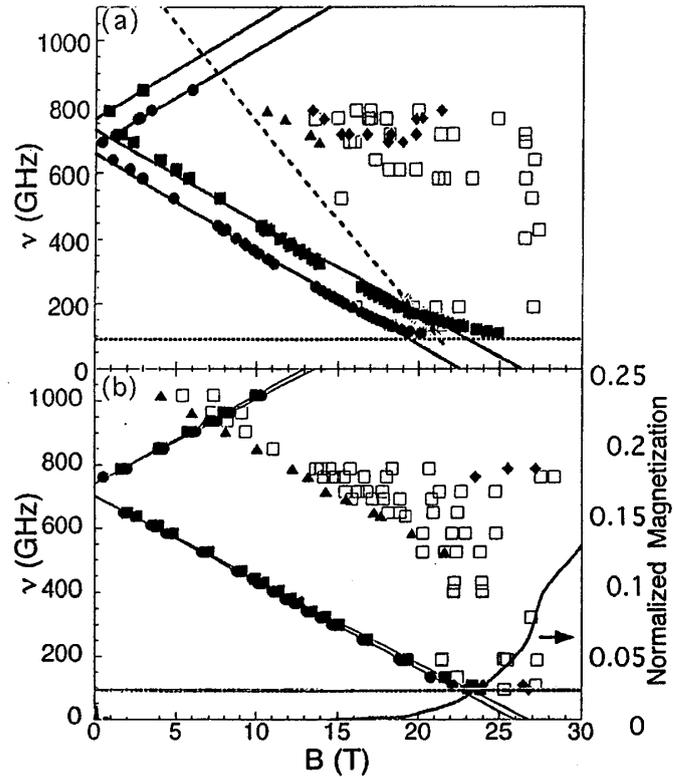


図 6

図5  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の 1.7 K における ESR 信号。図中の記号は図 5, 6 共通で、矢印 (図 6 では黒丸、黒四角で表示)、三角、菱形、白四角、はそれぞれ本文中の、(1), (2), (3), (4) の遷移を表す。挿入図は  $c$  面に投影した模式的なダイマーの配置を示す。図中黒丸は Cu イオンを、実線、点線はそれぞれ  $J_{dim}$ 、 $J_2$  を表す。図 6 1.7 K における周波数-磁場関係、(a)、(b) はそれぞれ  $H \parallel c$ 、 $H \parallel a$  の場合で、後者に対しては蔭山らによる磁化曲線も示されている。本文中の (5) は図中の点線で、遷移 (6) は図 6 中の  $\times$  印と破線で示す。実線は見やすくするためにつけてある。

物質の磁化は希釈冷凍機温度まで測定されておりその結果  $H_c$  以下での磁化の振る舞いは温度効果によるものでないことがわかっている [30, 31]。図 6 をみると第一励起三重項はさらに細かく分裂している。このような分裂は  $\text{CuGeO}_3$  ではみられていないが、その原因として  $S_z$  の値による分裂やダイマー間相互作用による分裂などが考えられる。残念ながら ESR では  $S_z = 0$  のブランチが見えず、他の手段では分解能が足りないために、この分裂の起源の完全な特定には至っていないが、現在磁気励起の理論計算との対応が進みつつある。

まず第一励起三重項についてであるが、これは一つのダイマーにおける一重項から三重項への励起と考えられる。孤立ダイマーではギャップの大きさと  $J_{dim}$  は同程度であると期待されるが、この物質では  $J_{dim}$  が 100 K であるにもかかわらず、ギャップの大きさはその約 3 分の 1 程度と小さくなっておりダイマー間相互作用が重要であることがわかる。また  $H \parallel c$  でみられるようにこの励起は (a) ふたつの小さく分裂した励起三重項からなっている、(b) この分裂の大きさが磁場方向によって変わる、(c)  $H \parallel a$  で  $S_z = 1$  と  $S_z = -1$  のブランチのゼロ磁場分裂がみられることなどが特徴である。我々は (c) の分裂とスピンギャップの遷移強度が  $H \parallel a$  で強く  $H \parallel c$  で弱いことから、AE がスピンギャップ励起の禁制則を破る原因に関係していると考えた。さらに (a) の分裂に

関しても (b) のような異方性からダイマー間相互作用の異方的な成分のためと推測した。これに対して最近 Kakurai らや Cepas らは、 $J_2$  において  $c$  軸に平行な DM 相互作用を考えると ESR で見られる分裂と中性子の分散関係を説明できることを提案している [32]。(中性子の実験では  $S_z = 0$  のブランチは ESR で観測された二つの三重項の真ん中にあることがわかっている) ただし、前節で説明した Sakai による DM 相互作用に関する選択則を単純に適用すると ESR の強度の異方性が説明できない。これがダイマーの空間配列の特殊性のためなのかあるいは複数の異方性が選択則の破れに寄与しているためなのかは現在理論的に検討されている。

次に吸収 (2) の第二励起三重項への遷移を考える。この励起は第一励起三重項よりギャップが大きいので、三重項スピンを二つ同時励起するような束縛状態によるものと考えられる。CuGeO<sub>3</sub> で見られるように通常このような励起は連続体を形成し、その場合は ESR で離散的なレベルとしては観測されない。ダイマー間相互作用が強い SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> でこのような励起が観測されるということは一見不思議であるが、ダイマーが互いに直交するように配置して磁気励起が局在している系の特徴であると考えられる。言い換えれば、連続体の代わりに離散的な "multi-triplet" 励起による束縛状態が複雑に階層をなして励起状態を形成していると思われる。これらの束縛状態に関しては現在 Totsuka らによって精力的な計算がなされている [33]。さて、ふたつの三重項スピンの束縛状態を単純な  $S = 1$  ダイマー系で考えれば  $S = 0, 1, 2$  の 3 つの状態があり、真ん中の状態の三重項が、今回観測された第二励起三重項であると考えられる。この場合一重項束縛状態が有限のエネルギーのところには存在するはずであるが、例えばラマン散乱で観測されている 30 cm<sup>-1</sup> 付近の一重項束縛状態がこれにあたるかもしれない [34]。このような束縛状態の存在のより直接的な証明は  $S = 2$  の五重項を観測することであるがこれは  $\Delta S = 2$  の禁制遷移であるので強度はかなり弱いと思われる。最近我々は  $H_c$  の直下でこの五重項の観測に成功した。これは  $H_c$  付近では基底状態と励起状態の混成が大きくなって本来弱い吸収も観測できたのだと考えられる。この測定から五重項の励起エネルギーはゼロ磁場で 1400 GHz 程度であることがわかった。このような三重項束縛状態への励起には、これ以外にも異なったエネルギーの励起が幾つも考えられる。今回 ESR で観測された (4) の多数の弱い吸収はこのような状態への遷移と考えられるがそれらの起源の同定はまだついていない。

最後に (3) および (5) に関して考える。周波数-磁場プロットをみるとわかるように、第一励起三重項の  $S_z = -1$  ブランチは  $H_c$  にちかざくと大きな曲がりを示す。これは  $H_c$  以下であってもある一定の磁場以上では系の基底状態が単純な一重項ではなくなるためとも考えられるが、ふたつの  $S_z = -1$  ブランチがほぼ平行に曲がっていることから、ある有限のエネルギーのところにある一重項束縛状態と準位交差した結果曲がっていると考えた方が良さそうである。このような低いエネルギーギャップの一重項基底状態が存在すれば、比熱や帯磁率などの熱力学的な量の測定に異常があらわれてもよいと思われるが、いまのところ低磁場での測定ではそのような結果は報告されていない。一方 Totsuka らはこのような低いほとんどゼロギャップの一重項束縛状態が存在するかもしれないとコメントしている。例えそのようなレベルが存在したとしても低磁場では状態密度がほとんどないために熱力学量には現れないのかもしれない。この点に関してはフラストレーション系という観点から最近興味ある論文が提案されている [35]。我々の実験では、 $H_c$  に近い

めに、状態密度が有限になり第一励起三重項と準位交差を示していると考えられる。さらに、 $H_c$ 以下で磁化が有限になっているのがこの準位交差の結果と考え、 $H \parallel c$ のほうが $H \parallel a$ にくらべてより低磁場から磁化が開始するのを定性的に理解することが出来る。また(3)のような強い遷移が観測されるのも基底状態が変化したためだと考えることもできる。ただし、この一重項束縛状態がどのような状態であるのかは現時点では明らかではない。

以上みてきたように、直交ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の励起状態は多様な構造をもっている。そして、それらの構造を解き明かす上でESRは中性子散乱、ラマン散乱、NMR、遠赤外分光などととも極めて有力な磁気励起研究の手段となっていることがおわかり頂けたと思う。その意味においてESRをEffective and Sensitive and high Resolution probe for magnetic excitationの略語と考えるのはそんなにまとはずれではないであろう。

## 謝辞

本研究にあたり科学研究費補助金、住友財団ならびに科学技術振興事業団より援助を受けた。

## 参考文献

- [1] A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press.
- [2] J. R. Pilbrow, Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance, ISBN 0-19-855214-9.
- [3] 伊達宗之, 電子スピン共鳴 およびその参考文献 培風館 ISBN4-563-02420-1.
- [4] 大矢博昭, 山内淳 電子スピン共鳴 講談社 ISBN4-06-139738-9.
- [5] R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954), 888.
- [6] P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954), 316.
- [7] H. Mori and K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. **27** (1962), 529. *ibid.* **28** (1962), 971.
- [8] K. Nagata and Y. Tazuke, J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972), 337.
- [9] S Miyashita, T. Yoshino and A. Ogasawara, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999), 655.
- [10] M. Oshikawa and I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 5136.
- [11] T. Asano *et al.*, to be published in Phys. Rev. Lett., cond-mat9911094 .
- [12] H. Nojiri *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **9** (1997),1331 およびその参考文献.
- [13] H. Nojiri *et al.*, Phys. Rev. B, **57** (1998), 10276.
- [14] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), 3651.

- [15] T. M. Brill *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 1545.
- [16] H. Nojiri *et al.*, Physica B **246** (1998), 16.
- [17] T. Sakai and H. Shiba, Physica B **201** (1994), 182.
- [18] M. Hidaka *et al.*, J. Phys. Condens. Matter. **9** (1997), 809.
- [19] H. Nojiri *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999), 3417.
- [20] S. Kokado and N. Suzuki, proceeding for APF-4(Tsukuba, 1999) and S. Kokado, Dr Thesis.
- [21] J. E. Lorenzo *et al.*, Europhysics. Lett. **45** (1999), 619.
- [22] T. Sakai. private communication および日本物理学会 2000 年春の分科会講演.
- [23] H. Nojiri *et al.*, condmat-0001446.
- [24] M. Lohmann *et al.*, condmat-0003488.
- [25] W. Shiramura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998), 1548.
- [26] H. Kageyama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 3168.
- [27] 押川正毅、戸塚圭介、山中雅則、日本物理学会誌 54 巻 10 号解説.
- [28] B. Kurniawan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 1281.
- [29] S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 3701 およびその参考文献.
- [30] H. Nojiri *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, (1999), 2906.
- [31] K. Onizuka *et al.*, to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
- [32] H. Kageyama *et al.*, preprint および日本物理学会 2000 年春のシンポジウム講演.
- [33] K. Totsuka *et al.*, private communication および日本物理学会 2000 年春のシンポジウム講演.
- [34] P. Lemenns *et al.*, cont-mat-0003094.
- [35] V. N. Kotov *et al.*, cont-mat-0001282.