

S=1一次元ボンド交替ハイゼンベルグ反強磁性鎖の強磁場ESR

神戸大学理学部 太田仁

福井大学工学部 菊池彦光

1. Haldane系とボンド交替系

数あるスピンモデルの中で最も簡単な物の一つは一次元モデルであろう。統計力学のモデル計算にも古くから用いられており(Bethe Ansatz), 1950~60年代には, 適当なモデル物が合成された事とも相俟って, 実験的・理論的研究が非常に盛んとなった。その後, いくつかのトピックスを別とすれば, 重要な問題はほぼ解決されたと思われていた。しかしながら, 1983年のHaldaneによる理論的研究により事情が一変した[1]。Haldaneは一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖ハミルトニアンを非線形シグマモデルに写像してトポロジカルな項の性を調べ, スピンが半整数の時にはギャップレスで整数の時にはギャップが現れるという可能性を指摘し, その後この予測を実証するために, S=1のスピン鎖に対して, 数多くの理論的・実験的な研究が行われた結果, その予測が正しい事が明らかになっていった。一次元モデルという最も簡単でかつ歴史的にも長い間研究されてきた理論モデルにおいて, まだ本質的に新しい量子効果が潜んでいたという事は当時, 我々に新鮮な驚きを与え, その感覚はまだまだ持続しているといつてよい。その後, スピンラダー系などのような, 相互作用等が修飾または変形された一次元モデルに対する研究が進展し, 一次元renaissanceともいいうる状況である。例えば一次元スピンラダー物質では超伝導性を示す物質が見出された事が示すように, 相互作用が修飾された一次元系では多様性に富む物性が期待される。以下に述べるS=1一次元交替鎖は, 相互作用修飾の重要な例の一つである。

Haldaneギャップは隣接スピン間相互作用が一様な場合であるが, 相互作用が $-J_1-J_2-J_1-$ と交互に変化するS=1ボンド交替鎖では何が問題になるか簡単に考えてみる。 $\alpha=J_2/J_1$ が0の時には, 孤立ダイマーに帰着するから, 明らかに系は大きさ J_1 のスピンギャップを有する。一方, $\alpha=1$ のときは一様鎖であるので上述のHaldaneギャップ $\Delta=0.41J_1$ が現れる。結局, α に対するエネルギーギャップの変化を描こうとした場合, $\alpha=0$ と1の両端では有限のエネルギーギャップがある事になる。では $0<\alpha<1$ の一般の場合には何が起こるであろうか? その解答は, HaldaneとAffleckによる非線形シグマモデルを用いた解析で得られた[2,3]。ここで, ボンド交替一次元反強磁性鎖のハミルトニアンを

$$H = \sum_i [\{ 1 - (-)^i \delta \} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}] \quad (1)$$

と書くことにする。ここで δ はボンド交替パラメータで、 $\delta=0$ は一様鎖に、 $\delta=1$ は孤立ダイマースピンにそれぞれ対応する。上記の $\alpha=J/J_1$ とは $\delta=(1-\alpha)/(1+\alpha)$ の関係式で変換される。彼らの得た結果は、トポロジカル位相 $\theta=2\pi S(1-\delta)$ が、 $\theta=(2k+1)\pi$ ($k=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) を満たすときにギャップがなくなる、というものであった。この予想をYamamoto[4]に従って、Affleck-Haldane予想とよぶことにする。Affleck-Haldane予想に従えば、 $S=1/2$ では $\delta=0$ で、 $S=1$ のときは $\delta=0.5$ の点で、それぞれギャップレスになる。 $S=1/2$ ボンド交替系に関しては、以前から理論的研究や、現実物質を用いた実験が成されており、それらの結果は上記の予想と整合している。また、 $S=1/2$ 一様鎖にボンド交替が生じていけばギャップが開いていくという描像も直観的に肯ける。それに対し、 $S=1$ の場合はどう考えればいいのであろうか？その直観的説明を行うために、Haldaneギャップを理解する際に有用であったVBS(valence bond solid)モデルあるいはAKLTモデル[5]を一様鎖と孤立ダイマーの両極端の場合に適用し、比較して考察しよう。各格子位置の $S=1$ スピンを大きさ $1/2$ のスピンの2個からなると考え、隣接サイト同士で一重項結合を作っていくと、一様鎖では価電子結合が

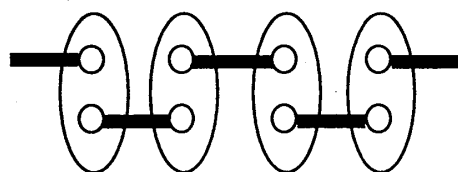


図1-a Haldane相

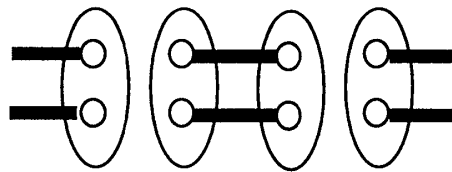


図1-b Dimer相

らなる「固体」と元の鎖の並進対称性は同じである（図1-a）。一方、孤立ダイマー系では図1-bのような結合配置になると考えられるので、ボンド「固体」と元の鎖の並進対称性は異なってくる。従って、孤立ダイマー間に相互作用を徐々に入れていって最終的には一様鎖に向かうようにしていくと、どこかで対称性が変化せざるおえず、dimer相からHaldane相へと相転移が起こるであろう。より正確な言い方をすれば、基底状態において、dimer相ではストリング秩序がないのに対し、Haldane相ではストリング秩序が存在するのである。その相転移点がAffleck-Haldane予想でギャップレスになる点に対応すると考えられる。しかしながら、Affleck-Haldane予想は $S \gg 1$ を仮定しており、臨界値の正確な値を与えるものではない。 $S=1$ ボンド交替鎖のより正確な臨界値は、級数展開[6]、DMRG[7]、量子モンテカルロ法[4]などの方法で計算され、 $\delta_c=0.25$ ($\alpha_c=0.6$) に収束している。これらの理論計算からまとめたエネルギーギャップの α 依存性を図2に示しておく。異方性まで含めた磁化過程の厳密対角化による計算と磁場中相図はTonegawaら[8]によって計算され、磁化の $1/2$ プラトの存在が示された。さらに押川らによって量子スピン鎖における磁化プラトの現れる条件が与えられ[9]、異方性が小さいハイゼンベルグ系における磁化プラトの存在は、異方性の

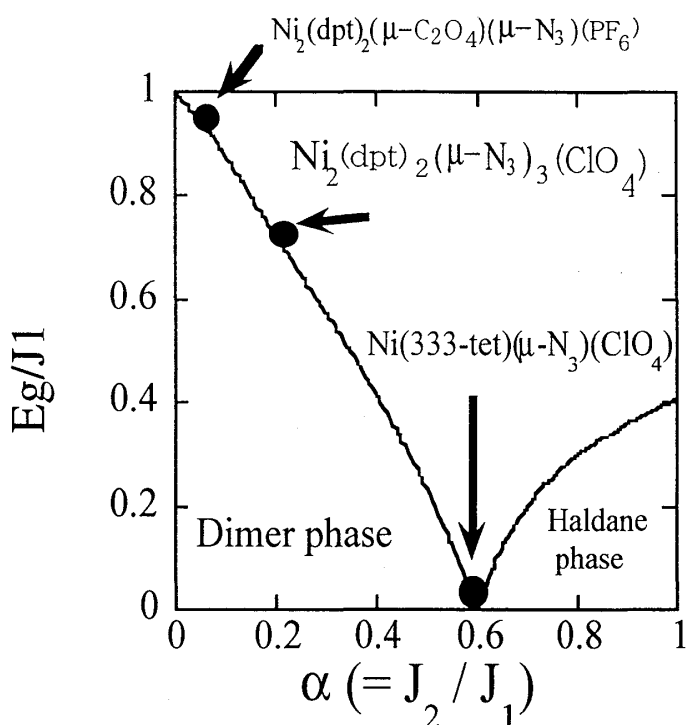


図2 交換相互作用比 α とエネルギーギャップとの関係。黒丸は実測の結果を示す。

大きなイジングスピンス系のメタ磁性転移による磁化プラトーなどとは異なり、まさに量子効果を反映した現象だといえることができる。

これらの理論的予測を実験的に実証するためには現実物質が必要である。Haldaneギャップの実験的研究の際はNi(en)₂NO₂(ClO₄) (通称NENP) を嚆矢とする現実物質が見つかり、実験、理論研究ともに大きく発展した事を考えればモデル物質探索の重要性は論を待たない。S=1ボンド交替鎖の現実物質は、主としてスペインの錯体化学者らが見つけており、全てNi²⁺イオンが磁性イオンとなっている。彼らの経験的な分類法に従えば、それらの物質群はNi²⁺イオン間を結合する配位子の結合様態によっ

て、I)異なる配位子が交互に結合する、II) 配位子の種類は同じだが配位子の数が交互に変化する、III) 数も種類も同じだが結合角度が交互に異なる、という3種類に類別されるという[10]。これらのモデル物質の磁化率や強磁場磁化過程測定により、磁化の1/2プラトーが観測され、その交替パラメータや交換相互作用の大きさが評価されてきた[10-15]。主な物質を配位子の結合様態によって分類し表1にまとめておく。表を見て気付くように、これまで見つかった物質の α は全て $\alpha_c (=0.6)$ よりも小さく、dimer相のものばかりである。全体的な

表1 S=1ボンド交替系のモデル物質

	物質名	α	文献
I	Ni ₂ (dpt) ₂ (μ-C ₂ O ₄)(μ-N ₃)(PF ₆)	0.1	10,14
	Ni ₂ (Medpt) ₂ (μ-C ₂ O ₄)(μ-N ₃)(ClO ₄)	0.2	10,13
II	Ni ₂ (dpt) ₂ (μ-N ₃) ₃ (ClO ₄)	0.2-0.4	11,14
III	Ni(333-tet)(μ-N ₃)(ClO ₄)	0.6	12,15

理解, 特にHaldane状態との連関をするためには $\alpha > \alpha_c$ のHaldane相に属す物質探索が必要である。ここで最も特筆すべき点は, 理論的には唯一点においてのみ期待される相転移点=ギャップレス点に対応する物質 $\text{Ni}(\text{333-tet})(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$ が見つかった事である。磁化率, 磁化過程から決定された α も α_c に非常に近く, 実験結果も臨界点に対するDMRG計算と一致している[15,16]。この問題においては相転移点近傍の物性が最も興味深い事を考えれば, $\text{Ni}(\text{333-tet})(\text{N}_3)(\text{ClO}_4)$ の発見の意義は非常に大きい。

ところで, これまで行われてきた一次元ボンダ交替系の実験研究は帯磁率や磁化測定など殆ど巨視的な量を測定するものである。しかしながら, 巨視的な物理量の測定だけでは, これらの一次元系の量子性に関連した新しい現象を見出す事に関して限界がある。例えば以前Niの一部をCuで置換したHaldane系NENPの研究において, X-band-ESR (電子スピン共鳴) 実験によって鎖端 $S=1/2$ スピンの存在を鮮やかに実証した例からも分かるように, 微視的, 動的な実験手段を用いた測定は非常に重要である[17]。また, Ni置換をしないpureなNENPのX-band-ESR測定は, 単一イオン異方性D項やE項の存在のため線幅が広く困難であるが, X-band-ESRより高周波数を用いる強磁場ESR測定によって励起状態の間のESR遷移が観測され[18], D項E項に関する詳細な情報が得られた。同様な情報は, 無機物のHaldane系 Y_2BaNiO_5 においても強磁場ESRによって得られている[19]。さらに, より高周波数の強磁場ESR測定から本来禁止遷移である基底一重項から励起三重項へのESR直接遷移が観測され[20], NENPに特有な直接遷移の機構が解明された[21]。NENPにおける直接遷移の観測は, その後強磁場ESRによる他の量子スピン系における直接遷移の観測を喚起することとなった[22]。そこで我々は, 量子スピン系に関して有益な情報を与えてくれる強磁場ESRによって $S=1$ 一次元ボンダ交替系の研究をすすめているので, 我々の結果をここで紹介したい。

2. 実験装置

強磁場ESRは, 通常市販のX-band ESRより高周波数の電磁波及び強磁場をもちいた電子スピン共鳴測定で[23], 1)吸収強度の増加, 2)分解能の向上, 3)線幅の広い吸収の観測, 4)反強磁性共鳴の観測, 5)磁気相転移磁場以上の相でのESR観測, 6)直接遷移の観測などX-band ESRに対して多くの利点を持っている[24, 25]。神戸大学の強磁場ESR装置は, パルス幅約10 msecのパルス磁場をもちいており, マグネットの中心におかれた試料の透過光を, 液体He温度に冷やされた

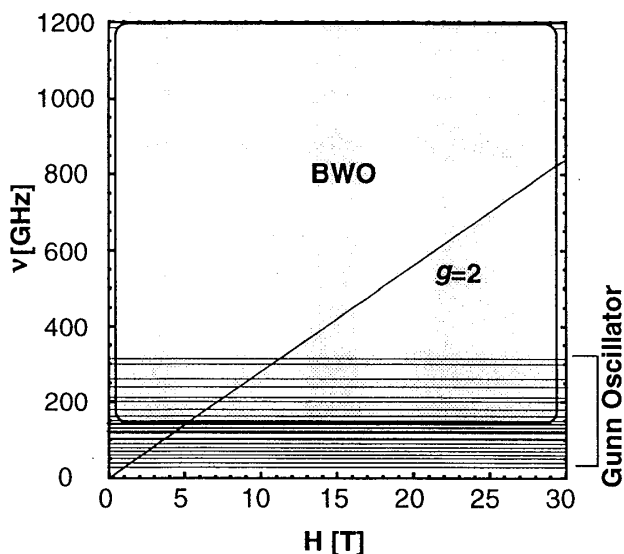


図3 神戸大学強磁場ESRの周波数-磁場領域

InSb検出器で検出する[26, 27]。図3は、神戸大学の強磁場ESR装置がカバーしている周波数-磁場領域である。電磁波の光源としては以下のものが使われている。

ガン発振器 30~160 GHz (ほぼ10GHzおき)

2 通倍器 180, 200, 210, 240, 260 GHz

3 通倍器 300, 315 GHz

BWO(後進行波管) 143~1200 GHz

パルス磁場に使うコンデンサーバンクは、これまで3 kV, 23.5 kJと小型であったため、Cu線マグネットをもちいて最大発生磁場30 Tであったが、最近3 kV, 100 kJのコンデンサーバンクを導入し、Cu-Ag線マグネットで40 Tを発生することに成功した。今後、強磁場ESR装置を改良して40 TまでのESR測定を目指している。

3. ボンド交替系の強磁場ESR測定

我々が、これまでに強磁場ESRで測定した $S=1$ ボンド交替系を表2に示す。ボンド交替系では、ギャップレス系 $\text{Ni}(\text{333-tet})(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$ を除いて低温で一重項($S=0$)が基底状態となる。この基底一重項と励起三重項との間の直接遷移を探索したが、これまでの測定では観測されていない。したがって低温における我々の測定で観測されるのは、熱的に一重項から三重項に励起された三重項準位間の許容遷移のみである。このESR吸収の周波数依存性を調べることにより、ゼロ磁場における三重項準位の分裂を見積もることができる。また、これらの系の交換相互作用 J の決定には、一般的に様々な提唱された理論式によって帯磁率の温度依存性を解析して求めるが、その時パラメータとして表われる g -値も、高温におけるEPR（常磁性共鳴）の観測によって決めることができる。ここで、 $S=1$ の系のモデル物質によくあらわ

表2 強磁場ESR測定をおこなったボンド交替系。交換相互作用比 α 、交換相互作用 J は、帯磁率の温度変化の解析から、ギャップの大きさ E_g は磁化測定から菊池が決めた値を示している[14]。単一イオン異方性 D 項や E 項の値、積分強度で見積もったギャップの大きさ E_{ge} と結晶面に平行および垂直な方向の g 値、 $g_{//}$ 、 $g_{\perp}$ は我々の強磁場ESRによって求められたものである。エネルギーに関する大きさの単位は、K（ケルビン）である。

Substance	α	$ D $	$ E $	J	E_g	E_{ge}	$g_{//}$	$g_{\perp}$	ref.
$\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$	0			35.3	34.4		2.30	2.36	[28]
$\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{PF}_6)$	0.1	1.2		39.2	38.8	48		2.19	[29]
$\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$	0.2	10.6	3.6	120		92.6	2.13	2.19	[30]
$\text{Ni}_2(\text{Medpt})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$	0.3	2.16					2.34	2.20	[31]
$\text{Ni}(\text{333-tet})(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$	0.6							2.18	[32]

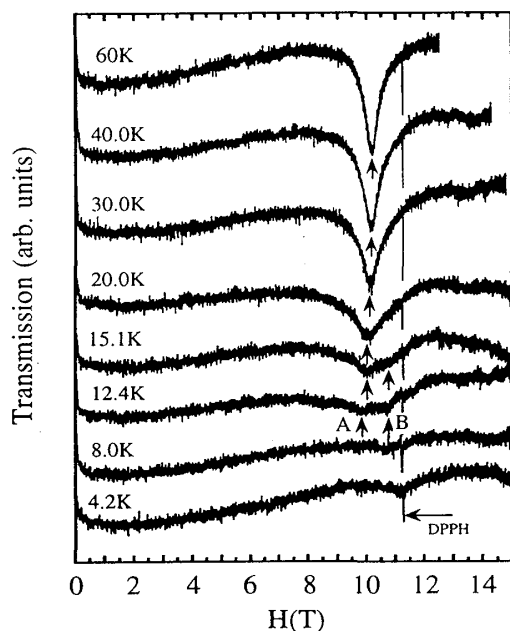


図4 $\alpha = 0.1$ モデル物質の315GHzにおける吸収波形の温度依存性。磁場は結晶面に垂直。

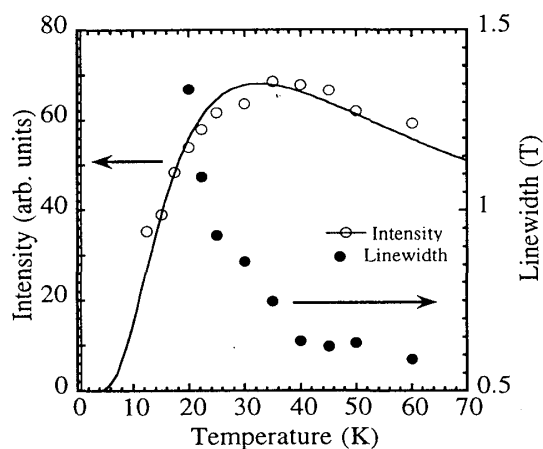


図5 315GHzにおける積分強度と線幅の温度依存性

れる磁性イオン Ni^{2+} は、単一イオン異方性D項やE項などの存在のため線幅が広く、通常のX-band ESRでは観測が困難で、高周波数を持ちいる強磁場ESRではじめて観測でき、 g -値の決定が可能となる。それでは、我々が測定したボンド交替系のうち代表的な3つの物質について実験結果を紹介していきたい。なお、どの試料も水溶液を蒸発させて析出した板状の単結晶がえられている。

3-1 $\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{PF}_6)$ [29]

この物質は、図2にあるように帯磁率や磁化測定から $\alpha=0.1$ と見積もられているdimerに近いと考えられている系である。なお、この系を作る際、ほとんどdimerの系とみなせる $\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ がえられることがあるので、注意が必要である[33]。図4は、強磁場ESRの吸収波形の典型例を示している。4.2Kにおいては、基底一重項状態を反映して磁場マーカーとしていれてあるシャープなDPPHの吸収しか見えないが、12.4K以上では熱励起による三重項内の遷移と考えられる吸収A、Bが観測され始める。そして20K以上の温度では幅の広い一本の吸収に移行していくのがみられる。観測されたESRの積分強度および線幅の温度依存性を示したのが図5である。40K以下で線幅は急激に増大し、積分強度も帯磁率同様35K付近に極大を持つ。したがって35~40K付近で、低温の

量子スピン状態から高温の常磁性状態にクロスオーバーしているものと考えられる。また、積分強度の温度依存性を単純な基底一重項と励起三重項のモデルで解析すると、図5の実線のように実験結果をほぼ説明でき、基底一重項と励起三重項間のエネルギーギャップとして48Kが得られた。ESRで求められた g 値2.19とこのエネルギーギャップから、磁化過程の転移磁場は、33Tと求められるが、この転移磁場はモデルの単純さを考慮して、実測による転移磁場27T[14]とコンシステントなものだと考えられる。図6は、12.5Kで観測されたESRの周

波数-磁場依存性を示している。先に述べたように、このESR信号は励起三重項内の遷移からきているので、この依存性から g 値と単一イオン磁気異方性を決定することができる。解析には、スピン二量体のみを考慮した下記の単純な基底-重項励起三重項モデルを用いた。

$$H = JS_1S_2 + D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) + g\mu_B H(S_1 + S_2) \quad (2)$$

第1項は交換相互作用、第2項は単一イオン磁気異方性の D 項、第3項はゼーマン項である。単一イオン磁気異方性の E 項は小さいと考え、

この解析では省略した。その結果、表2にあるように $|D|=1.2\text{K}$ と求められた。ここで注意したいのは、ESRの周波数-磁場依存性のみからは、 $D=1.2\text{K}$ と $D=-1.2\text{K}$ は区別できないということである。これは、いずれの場合もまったく同じ周波数-磁場依存性を与えるからである。原理的には許容遷移であるふたつのESR吸収の強度依存性を比べれば D 項の符号は決定可能であるが、この試料の場合 D 項の大きさがあまりにも小さいので、強度の温度依存性の比較から符号を決定することは困難である。それから、この系の D 項の大きさは交換相互作用の約 $1/40$ であるので、交換相互作用比 α と交換相互作用 J の

値を見積もった D 項を省略した帯磁率の解析は、それほど問題ないと考えられる。なお知る限り、磁化測定によるこの系の D 項の見積もりはないが、表2にある $\text{Ni}_2(\text{Medpt})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$ では磁化測定により $D=3\text{K}$ と見積もられており[16]、同様のESR解析による結果 2.16K とよい一致を見せている。

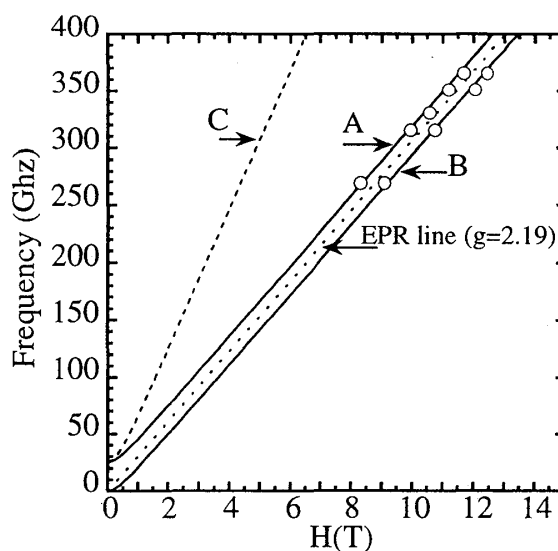


図6 12.5Kで観測されたESRの周波数-磁場依存性。磁場は結晶面に垂直。

3-2 $\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$ [30]

この物質は、図2にあるように帯磁率から交換相互作用比 $\alpha=0.2$ と、3-1で述べた $\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-N}_3)(\text{PF}_6)$ より α が大きい系であるが、以前として相図の上ではdimer相にある。しかし、スピングャップが約 100K と見積もられるので、阪大極限センターの非破壊パルス磁場でも転移磁場に届かないので磁化測定による物性評価は進んでいない。我々は、東大物性研のsingle turn coilを用いたファラデー効果による磁化測定を試みたが、試料自身に可視光の偏光特性があるなどの困難があり、成功にいたっていない。そこでESRによる物性評価を試みた。図7は、板状結晶表面に垂直に磁場をかけた場合の強磁場ESRの吸収波形の温

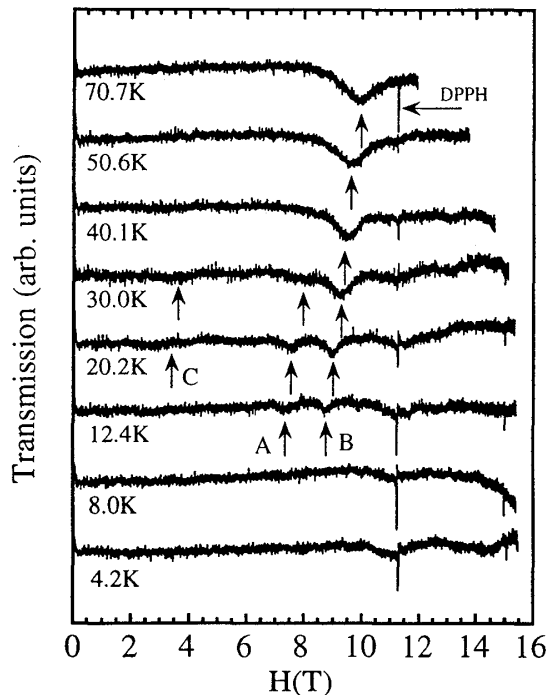


図7 $\alpha=0.2$ モデル物質の315GHzにおける吸収波形の温度依存性。磁

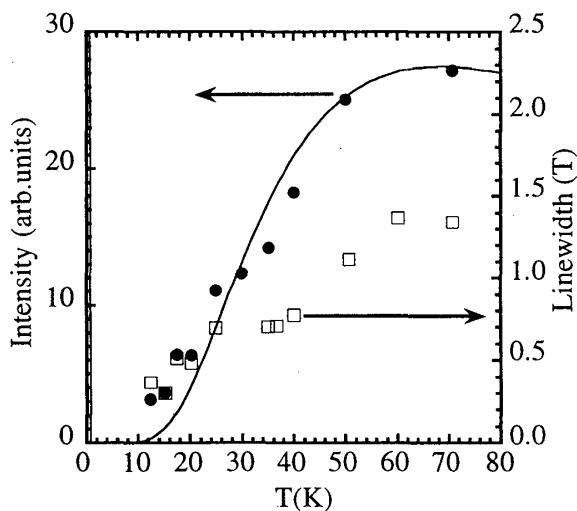


図8 315GHzにおける積分強度と線幅の温度依存性。磁場は結晶面に垂直。

度依存性の典型例を示している。なお、ボン
ド交替鎖は板状結晶面内にあるものと予想さ
れる。4.2Kにおいては、基底一重項を反映し
てほとんど吸収が観測されないが、12.4K以上
では熱励起による三重項内の遷移と考えられ
る吸収A、Bが観測され始め、この場合は、本
来禁止遷移と考えられる三重項内の遷移Cも弱
いながら観測される。40.1K以上では、線幅の
広がりや吸収磁場のシフトのためひとつの吸
収に移行していく。ここで見られる吸収のシ
フトは、線幅が図8にも示したようにむしろ
低温で細くなるので、いわゆる一次元反強磁
性体でみられる低温における短距離秩序の発
達によるgシフト[34]とは異なるようで、その
原因は今のところ未解決である。さらに、吸
収Bの積分強度の温度依存性を単純な基底一重
項と励起三重項のモデルで解析すると、図8

の実線のようになり基底一重項と励起三重項
間のエネルギーギャップとして92.6Kが得ら
れた。図9は、磁場を結晶面に垂直(a)と面内
(b)にかけて20Kで観測された励起三重項内
ESR遷移の周波数-磁場依存性である。ESRの
線幅に対してD項とE項の大きさが大きいいた
めESR信号がよく分離され、両方のmixing効
果が強く反映した周波数-磁場依存性となっ
ている。そこで、解析にはハミルトニアン
(2)にE項も含めたスピン二量体のみを考慮し
た下記の基底一重項励起三重項モデルを用い
た。

$$H = JS_1S_2 + D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) + E(S_{1x}^2 - S_{1y}^2 + S_{2x}^2 - S_{2y}^2) + g\mu_B H(S_1 + S_2) \quad (3)$$

この解析の結果を図9の実線で示している。表2に示したように大体 $|D|=10.6$ K, $|E|=3.6$ Kで
実験結果を再現できる。符号の問題は、3-1で述べたのと同様の理由でESRの周波数-磁

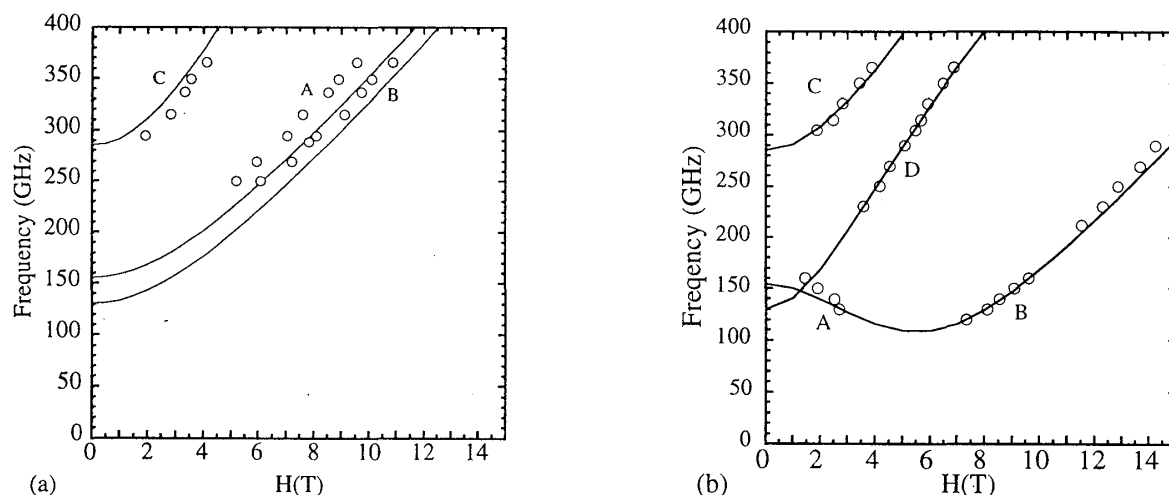


図9 20KにおけるESRの周波数－磁場依存性。磁場を結晶面に垂直(a)と面内(b)にかけた場合。実線は基底一重項励起三重項モデルによる計算結果。

場依存性からだけでは決められない。D項とE項の符号の問題に関しては、この系のNiをZnやCuで置換し、その温度依存性を Y_2BaNiO_5 [19]の場合のように詳細に検討することが今後の課題である。以上、スピン二量体モデルで解析を行ったが、今回あつかった系は無限一次元鎖系である事を考えれば、近似の妥当性には検討の余地がある。多体効果を考慮した理論の展開が望まれる。また、 $\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$ ではD項の大きさが、スピンギャップの約1/10ほどもあるので、帯磁率による交換相互作用の評価に単一イオン異方性を考慮にいたした解析が望まれる。

3-3 $\text{Ni}(\text{333-tet})(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$ [32]

この系は、萩原ら[15]が最初に指摘したようにほとんど $\alpha_c=0.6$ に位置すると考えられる非常に興味深いモデル物質である。この物質は、比較的大きな単結晶が得られるが、約210Kまで冷やすと結晶が自発的に粉々になってしまうため210K以下の低温では、粉末試料でしか物性測定ができないという難点がある。X線回折の温度変化測定では、210K付近に構造相転移は認められず、このような現象の原因は明らかになってはいない。したがって、強磁場ESR測定は粉末試料で行った。図10は、308.8GHzで観測されたESR吸収波形の温度依存性

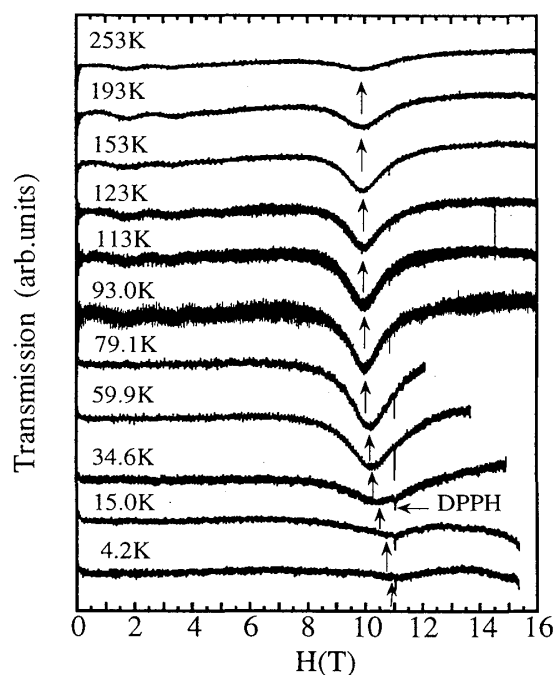


図10 ギャッププレス系のESR吸収波形の温度依存性

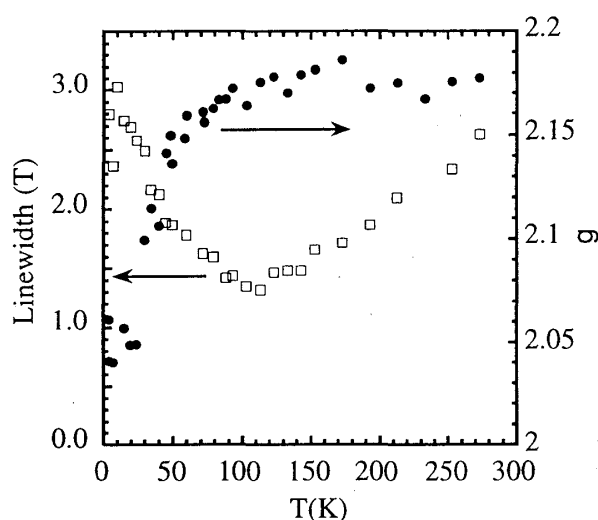


図 1 1 ギャップレス系の線幅と g 値の温度依存性

を示している。253K以下で吸収は強度を増すとともに線幅が減少していくが、113K以下で線幅の増大と共鳴磁場が高磁場側にシフトするのが認められる。そして、これまで述べた系とは異なり、4.2Kにおいても線幅が非常に広いながらESR吸収が存在しており、この系がギャップレスな系であることを示している。 g 値と線幅の温度依存性を図11に示した。線幅は、約113Kあたりで極小を示していることがよくわかる。この113Kは帯磁率の温度依存性の極大と一致しており、113K以下で量子性が増大するとともに線幅が増大し、 g 値が減少していると考えられる。ただ図10の113K以下の吸

収波形をみると、対称な波形を保ったまま高磁場側に吸収がシフトしているように見える。もしこのシフトが、一次元反強磁性体でよく見られる短距離秩序の発達によるものならば[34]、磁場の結晶軸に対する印加方向によって g 値は増大する方向と減少する方向があるので、粉末試料でみた場合低温になるにつれて非対称な波形になっていくものと期待される。しかし図10の波形はそのような温度依存性にはみえないので、我々は、この系における g シフトは量子性が発達したことによる一種の量子ゆらぎが原因ではないかと考えている。このように強磁場ESRは、ダイナミカルな情報をえる手段としても有効であるが、今後この点に関する理論的検討が望まれる。なお、この系は前述の2例のように基底一重項をとらないので、前述のような方法で単一イオン磁気異方性を見積もることはできない。この系で単一イオン磁気異方性の情報を得るには、Niを他のイオンに置換した系のESR測定が必要であるが、粉末試料のままでは解析は困難である。

4. 結論と今後の展望

ここまでの議論で、 $S=1$ ボンド交替系の研究において強磁場ESRが、帯磁率の解析では困難な磁気異方性の見積もりやギャップレス系の例でみたようにダイナミカルな情報をえるのに有効であることがある程度理解していただけたと思う。さらに今後の課題としては以下の点が上げられる。

- (1) Haldane相に相当するモデル物質の開発。その他D-J相図でいくつかの理論的予想に相当するモデル物質の開発。
- (2) これまでの強磁場ESR測定は、すべて $1/2$ 磁化プラトーへの転移磁場以下の磁場領域での測定であったので、転移磁場の低いモデル物質の開発と転移磁場近傍および転移磁場以上

の磁場領域でESRを観測し、その電子状態およびダイナミクスを明らかにする。

(3) ボンド交替系のNiイオンをCuやZnに置換した系におけるESR測定。ダイナミクスとともにD項やE項の符号の決定も可能となる。

(4) 鎖間相互作用の見積もりおよび第二近接相互作用により競合の強い系における電子状態の研究。

このように強磁場ESR測定を展開することにより、量子スピン系全般の理解が深まることが期待される。

謝辞

本研究は、歴代の神戸大学極限物性物理学研究室院生および大久保君の努力の賜物であることをここに記し、特に木村君（現阪大極限センター）の博士論文および学振の時の仕事の一部であり、彼に負うところが大きいのでここに謝意を表します。また、磁化率測定では京都大学化学研究所新庄輝也教授、細糸信好助教授、壬生攻助手（現助教授）の、強磁場磁化測定では物性研究所後藤恒昭教授のご協力をえたのでここに感謝します。一部の系の直接遷移の探索には東北大金研の野尻助教授の協力をえたのでここに感謝します。ギャップレス系 $\text{Ni}(\text{333-tet})(\mu\text{-N}_3)(\text{ClO}_4)$ の強磁場ESRの解釈に関しては当時九大に滞在していたBoucher教授の助言が有益であったので、ここに感謝します。また、Haldane系およびボンド交替系の理論に関する日頃の議論に対して神戸大の利根川教授と鏑木教授に、パルス磁場および強磁場ESRに関する日頃の援助と助言に対して東北大金研の本河教授に感謝いたします。最後に太田の院生時代遠赤外検出器の基礎を指導いただいた東京理科大学の長坂教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) F. D. M. Haldane : Phys. Lett. **93A** (1983) 464; Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1153.
- 2) I. Affleck : Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 966; Nucl. Phys. B257 397 (1985); Nucl. Phys. B **265** (1985) 397.
- 3) I. Affleck and F. D. M. Haldane : Phys. Rev. B **36** (1987) 5291.
- 4) Y. Yamamoto : J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 4327.
- 5) I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb and H. Tasaki ; Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 799.
- 6) R. R. P. Singh and M. P. Gelfand : Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2133.
- 7) Y. Kato and A. Tanaka : J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1277.
- 8) T. Tonegawa, T. Nakao and M. Kaburagi : J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3317.
- 9) M. Oshikawa, M. Yamanaka and J. Affleck: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1984.
- 10) A. Escuer, R. Vicente, X. Solans and M. Font-Bardia : Inorg. Chem. **33** (1994) 6007.
- 11) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas and X. Solans : Inorg. Chem. **31** (1992) 1726.
- 12) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. Salah El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia; Inorg. Chem. **33**

(1994) 1842.

13) Y. Narumi, M. Hagiwara, R. Sato, K. Kindo, H. nakano and M. Takahashi : Physica B **246-247** (1998) 509.

14) H. Kikuchi, H. Nagasawa, Y. Ajiro, T. Asano and T. Goto ; Proc. of 4th Int. Symp. on Adv. Phys. Fields (1999) 223.

15) M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, M. Kohno, H. Nakano, R. Sato and M. Takahashi ; Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1312.

16) 解説として萩原政幸 : 日本物理学会誌 **54** (1999) 209.

17) M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck, B. I. Halperin and J. P. Renard: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 3181.

18) M. Date and K. Kindo: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1659.

19) S. Kimura, H. Ohta, M. Motokawa, T. Yokoo and J. Akimitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 2514.

20) W. Lu, J. Tuchendler, M. von Ortenberg and J. P. Renard: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3716.

21) T. Sakai and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994).

22) H. Nojiri, H. Ohta, N. Miura and M. Motokawa: Physica B **246-247** (1998) 16; H. Nojiri, H. Ohta, S. Okubo, O. Fujita, J. Akimitsu and M. Motokawa: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3417.

23) 安岡弘志, 本河光博編 : 磁気測定II (丸善実験物理学講座 7, 丸善, 2000) 第3章.

24) S. Kimura, H. Ohta, M. Motokawa, S. Mitsudo, W-J Jang, M. Hasegawa and H. Takei: Int. J. Infrared & MMW **17** (1996) 833.

25) S. S. Eaton and G. R. Eaton: *Handbook of Electron Spin Resonance* Vol. 2, C. P. Poole, Jr. and H. A. Farach eds. (Springer, New York, 1999) p. 345.

26) M. Motokawa, H. Ohta and N. Makita: Int. J. Infrared & MMW **12** (1991) 149.

27) N. Nakagawa, T. Yamada, K. Akioka, S. Okubo, S. Kimura and H. Ohta: Int. J. Infrared & MMW **19** (1998) 167.

28) S. Kimura, S. Hayashi, H. Ohta, H. Kikuchi, H. Nagasawa, H. Nojiri and M. Motokawa: Physica B **246-247** (1998) 565. (表題とは異なり, 後に $\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{PF}_6)$ であることが明らかとなった。)

29) S. Kimura, S. Okubo, S. Hayashi, H. Ohta, H. Kikuchi, H. Nagasawa, H. Nojiri and M. Motokawa: in "Physical Phenomena at High Magnetic Fields-III", eds. Z. Fisk, L. Gor'kov and R. Schrieffer (World Scientific, Singapore, 1999) p.249.

30) H. Ohta, S. Okubo, S. Kimura, S. Takeda, H. Kikuchi and H. Nagasawa: submitted to 6th Int. Symposium on Research in High Magnetic Fields (Porto, 30 July-2 Aug., 2000).

31) S. Hayashi, S. Kimura, H. Ohta, H. Kikuchi, H. Nagasawa, H. Nojiri and M. Motokawa: J. Magn. Magn. Mat. **177-181** (1998) 667.

32) H. Ohta, S. Okubo, S. Kimura, S. Takeda, H. Kikuchi and H. Nagasawa: to appear in Physica B.

33) M. Hagiwara, K. Kobayashi and T. Chihara: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1702.

34) N. Nagata and Y. Tazuke: J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972) 337.