

令和元年6月3日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05416

研究課題名(和文) 周波数掃引型ESRによるスピギャップ系におけるエレクトロマグノン励起の検証

研究課題名(英文) Investigation on electromagnon excitation of spin gap system by frequency-sweep type ESR measurement

研究代表者

櫻井 敬博 (Sakurai, Takahiro)

神戸大学・研究基盤センター・助教

研究者番号：60379477

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：  $S = 1/2$ 反強磁性ダイマーからなるスピギャップ系物質 $\text{KCuCl}_3$ において観測される、基底一重項から三重項への直接遷移が、スピカレント機構を起源とするエレクトロマグノン励起である可能性について検証した。検証には自ら開発したTHz領域における周波数掃引型ESR装置を用いた。一重項から三重項の $S_z = 0$ への励起(平行モード)を観測することに成功した。本励起は、励起エネルギーが磁場に依らず一定であるため、周波数掃引型ESRにより初めて観測されるものである。そしてこの励起は、系の選択則を検討した結果、スピカレント機構を起源とするエレクトロマグノン励起であると結論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エレクトロマグノンの平行モードの観測が、その識別手段として有効であることを示す事が出来た。ESRにおける直接遷移に関しては、Dzyaloshinsky-Moriya相互作用が存在する場合のESRの選択則については理論的に研究されてきたが、実験結果を満足に説明できるケースはむしろ例外的で、その統一的な理解には及んでいない。スピカレント機構が直接遷移を許容にする一般則として加われば、ESRの選択則が非常に豊になってかつその研究が進む。更に、本研究でスピギャップ系においてエレクトロマグノンが確認されれば、エレクトロマグノンの新しい探索対象を一気に広げると期待される。

研究成果の概要(英文)： We investigated the possibility that the origin of the direct transition from the singlet ground state to the excited triplet states which is observed in the spin gap system consisting of  $S = 1/2$  antiferromagnetic spin dimer is the electromagnon excitation which comes from the spin current mechanism. We developed the frequency sweep type ESR system in THz region. The excitation from the singlet to the  $S_z = 0$  state of the triplet states was successfully observed. Since this excitation is independent on the magnetic field and constant, only frequency sweep type ESR measurement can observe it. By taking the ESR selection rule of this system into account, we concluded that the observed excitation is the electromagnon coming from the spin current mechanism.

研究分野：電子スピン共鳴

キーワード：スピカレント

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電磁波の電場成分によるマグノンの励起(エレクトロマグノン励起)は、特異な動的交差応答の解明という基礎科学的観点や、光による磁性の制御という応用的観点から、世界中で研究されている。その主な対象は、代表的なマルチフェロイック物質として知られる  $TbMnO_3$  等であった。一方、 $S = 1/2$  の反強磁性ダイマーを基本構造とし磁場誘起秩序を示すスピンギャップ系物質  $TiCuCl_3$  においても、最近、その秩序相内で自発電気分極が見出され、新しいタイプのマルチフェロイック物質として認識されるようになってきている。以前より、 $TiCuCl_3$  や同型の  $KCuCl_3$  においては、ESR で本来禁制遷移である基底状態の非磁性一重項 ( $S = 0$ ) から三重項 ( $S = 1$ ) への直接遷移が観測されていたが、自発電気分極  $P$  の起源にもなり得るスピカレント機構 ( $P \propto e \times S_1 \times S_2$ ,  $e$  はスピン  $S_1$ 、 $S_2$  をつなぐベクトル) が系に存在していれば、これらの系の直接遷移はエレクトロマグノン励起として説明できる可能性がある[1]。即ち、スピカレント機構に依存した  $S_1 \times S_2$  という作用を持つ電気分極  $P$  が電磁波の振動電場成分と結合し、 $S = 0$  と  $S = 1$  の状態間の遷移確率を有限にする。申請者は、モデル的なスピカレント機構を有する  $S = 1/2$  スピンダイマー系について ESR の選択則を計算により検討し、 $S = 0$  から  $S = 1$  の  $S_z = 0$  への遷移、即ち磁場に対して励起エネルギーが常に一定になるモード(平行モード)に特徴的な選択則が現れることを見出した。通常の ESR 測定では周波数を固定して磁場を掃引するためこの励起の観測は不可能であるが、磁場を固定し、周波数を掃引する ESR 測定を用いればこの励起の観測が可能である。即ち、系のスピカレント機構に基づくエレクトロマグノン励起の検証が可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者が開発する周波数掃引型 ESR により、スピンギャップ系物質  $TiCuCl_3$ 、 $KCuCl_3$  において観測される直接遷移が、スピカレント機構によるエレクトロマグノン励起によるものかどうかを検証することを目的とする。

### 3. 研究の方法

スピカレント機構を有するスピンダイマー系の ESR の選択則は、孤立ダイマーについての計算の範囲では、直接遷移の平行モードの強度は磁場に依存しないという特徴を有することが分かった。一方、直接遷移の起源になり得る代表的な相互作用として Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用があるが、ダイマー内にこの相互作用が働く場合、平行モードの強度は磁場に依存する。即ち、平行モードの磁場依存性の有無からスピカレント機構によるエレクトロマグノン励起の検証が可能である。

本研究では周波数掃引型の ESR 装置の開発がキーとなる。装置開発に関しては、まずは後進行波管 (BWO) を用いた図 1 に示すものを開発した。BWO は準連続的な THz 領域における光源であるが、出力が周波数に大きく依存するため、試料の有無での透過強度の比が得られるようにする必要がある。そのため回転試料ステージを設け、ステージの回転により、試料の有無での透過強度を測定出来るようにした。このプローブにより周波数掃引による ESR 信号の取得が可能となった。しかし、ステージの回転に伴う光路の微妙な差異がノイズ源となり、 $TiCuCl_3$  や  $KCuCl_3$  の信号強度の比較的小さい系に対しては、十分な精度での測定が難しいことが分かった。

そこでメンブレンを用いた、試料の微小な磁化変化を検出する ESR 技術[2]による周波数掃引型 ESR 測定を行った。本 ESR 技術は、共鳴に伴って反転したスピンの緩和により放出されるエネルギーが、試料の温度上昇を通じて磁化を変化させることを利用するものである。メンブレンには、適当な磁場勾配中に置かれた試料の磁化変化により力が働き、その結果生ずるメンブレンの変位を測定することで共鳴が観測される。この測定の利点は、共鳴時にのみメンブレンが反応するため、光源の強度が周波数に多少依存しても、共鳴の有無の判別がより容易に行えるという点である。この手法を用いることにより、 $KCuCl_3$  に対して周波数掃引による ESR 測定に成功した。

### 4. 研究成果

図2(a)は  $KCuCl_3$  について、 $H \parallel [201]$ 、4.2 K において、メンブレンを用いた装置により、いくつかの磁場で得られた周波数掃引による ESR スペクトルである。0.61 THz を中心に 0.05 THz 程度の幅で信号が観測された。図2(b)は系の周波数-磁場図である。図中の点線は既に本系において通常

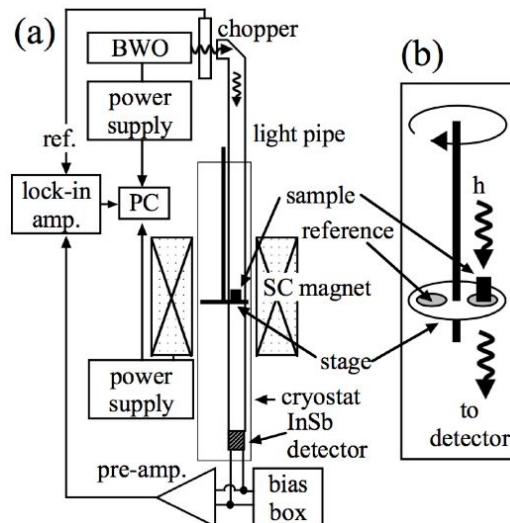


図 1. (a)開発した周波数掃引型 ESR 装置の模式図、及び(b)回転試料ステージの拡大図。

のESR測定により観測されていた $S_z = \pm 1$ のブランチと、それらより決まる $S_z = 0$ のブランチを表している。理由は明らかではないが、 $S_z = \pm 1$ の信号は二つの信号に分裂しており、それを反映して $S_z = 0$ のブランチも2本の線を引きだした。さて観測された信号は左右対称な形をしていない(図2(a))。これは、一つにはメンブレンによる周波数掃引の測定では光源からの出力の周波数依存性が規格化されていないということが上げられる。またこれに加え、先述したように信号が2本に分裂していることも関係していると考えられる。観測された結果を、信号の幅をエラーバーとして図2(b)に示した。この共鳴は、信号が二つに分裂していることとそれぞれの信号が有限の線幅を有していることを考慮すると、予想される $S_z = 0$ のブランチとよく一致していると言える。

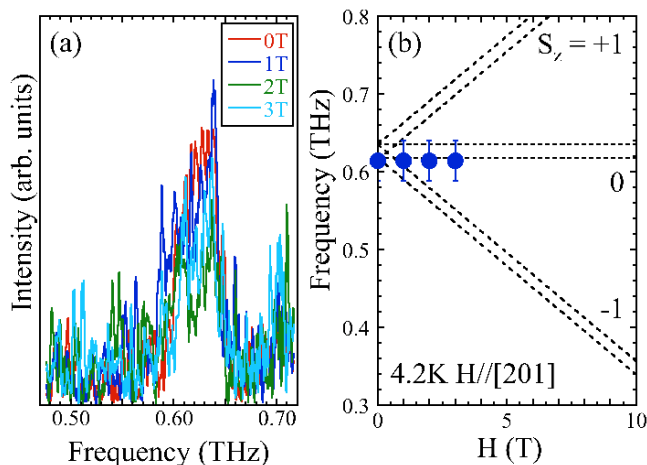


図2.  $\text{KCuCl}_3$ ,  $H \parallel [201]$ , 4.2 Kにおける(a)異なる磁場での周波数掃引 ESR スペクトル、及び(b)周波数-磁場図。図中の点線は予想される  $S_z$  各状態の周波数-磁場図。

即ち直接遷移の平行モードの観測に成功した。更にスペクトルを見ると、磁場を変化させても信号強度は大きくは変化しておらず、この事は観測された直接遷移がスピнкаレント機構を起源とするエレクトロマグノン励起であることを強く示唆している。一方で $S_z = \pm 1$ の信号は、現状でははっきり観測されているとは言えない。ただこの点に関して、スピнкаレント機構を有するスピングダイマー系のESRの選択則を検討した結果、 $S = 0$ の信号強度は $S_z = \pm 1$ のその2倍になるということが分かり、これを反映している可能性がある。以上から、本系の直接遷移はスピнкаレント機構を起源とするエレクトロマグノン励起であると結論付けられる。

[1] S. Kimura *et al.*, Appl. Magn. Reson. **46** (2015) 1035.

[2] H. Takahashi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **89** (2018) 083905.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 22 件)

T. Sakurai, S. Kimura, M. Kimata, H. Nojiri, S. Awaji, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko, K. Kudo, Y. Koike, Development and Application of 2.5 GPa-25 T High-Pressure High-Field Electron Spin Resonance System using a Cryogen-Free Superconducting Magnet, J. Magn. Reson. **296** (2018) 1-4, <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.08.005>. (査読有り)

T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, Paramagnetic ionic liquids exhibiting thermochromism based on monomer-dimer equilibrium of cationic half-sandwich complexes, J. Mol. Liq., **269** (2018) 882-885, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.119>. (査読有り)

T. Okamoto, E. Ohmichi, Y. Saito, T. Sakurai, and H. Ohta, Pressure Effect on Zero-Field Splitting Parameter of Hemin: Model Case of Hemoproteins under Pressure, J. Phys. Chem. B **122** (2018) 6880-6887, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03128. (査読有り)

T. Sakurai, Y. Hirao, K. Hijii, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko, K. Kudo, and Y. Koike, Direct Observation of the Quantum Phase Transition of  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  by High-Pressure and Terahertz Electron Spin Resonance, J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 033701/1-4, <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.033701>. (査読有り)

M. Zajac, C. Rudowicz, H. Ohta, T. Sakurai, Spectroscopic and magnetic properties of  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ;  $S = 2$ ) ions in  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Modeling zero-field splitting and Zeeman electronic parameters by microscopic spin Hamiltonian approach, J. Magn. Mag. Mat. **449** (2018) 94-104, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.027>. (査読有り)

K. Takahashi, M. Okai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Konaka, and A. Sasaki, Contribution of Coulomb Interactions to a Two-Step Crystal Structure Phase Transformation Coupled with a Significant Change in Spin Crossover Behavior for a Series of Charged FeII Complexes from 2,6-Bis(2-methylthiazol-4-yl)pyridine, Inorg. Chem. **57** (2018) 1277-1287, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02721. (査読有り)

T. Mochida, M. Ishida, T. Tominaga, K. Takahashi, T. Sakurai and H. Ohta, Paramagnetic ionic

plastic crystals containing the octamethylferrocenium cation: counteranion dependence of phase transitions and crystal structures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018) 3019-3028, DOI: 10.1039/c7cp02746j. ( 査読有り )

E. Matsuoka, A. Oshima, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, Possible Frustration Effects on a New Antiferromagnetic Compound  $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$  with the Octahedral Ce Sublattice, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** (2018) 013705/1-4, DOI: 10.7566/JPSJ.87.013705. ( 査読有り )

K. Takahashi, T. Sakurai, W. Zhang, S. Okubo, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori, Spin-singlet transition in the magnetic hybrid compound from a spin-crossover Fe(III) cation and  $\pi$ -radical anion, *Inorganics* **5** (2017) 54/1-14, doi:10.3390. ( 査読有り )

T. Mochida, Y. Funasako, H. Kimata, T. Tominaga, T. Sakurai, and H. Ohta, Valence Control of Ionic Molecular Crystals: Effect of Substituents on the Structures and Valence States of Biferrocenium Salts with Fluoro Tetracyanoquinodimethanides, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6020-6029, DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01147. ( 査読有り )

T. Okamoto, T. Sakurai, E. Ohmichi, H. Ohta, Application of a high-frequency ESR technique using a SQUID magnetometer to a model complex of hemoproteins, *J. Jpn. Soc. Infrared Science & Technology* **27** (2017) 56-64 (in Japanese). ( 査読有り )

M. Kozanecki, C. Rudowicz, H. Ohta, T. Sakurai, High-frequency EMR data for  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S = 2$ ) ions in natural and synthetic forsterite revisited - Fictitious spin  $S' = 1$  versus effective spin  $S \sim 2$  approach, *J. Alloys and Compounds* **726** (2017) 1226-1235., <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.227>. ( 査読有り )

K. Tadyszak, C. Rudowicz, H. Ohta, T. Sakurai, Electron magnetic resonance data on high-spin Mn(III;  $S = 2$ ) ions in porphyrinic and salen complexes modeled by microscopic spin Hamiltonian approach, *J. Inorg. Biochem.* **175** (2017) 36-46, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.06.006>. ( 査読有り )

T. Sakurai, S. Okubo, H. Ohta, High-field/high-pressure ESR, *J. Magn. Reson.* **280** (2017) 3-9, [doi.org/10.1016/j.jmr.2017.01.023](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2017.01.023). ( 査読有り )

S. Murata, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, Single-crystal-to-single-crystal transformation in hydrogen-bond-induced high-spin pseudopolymorphs from protonated cation salts with a  $\pi$ -extended spin crossover Fe(III) complex anion, *Polyhedron* **136** (2017) 170-175, <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.03.046>. ( 査読有り )

S. Murata, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto and Y. Einaga, Cooperative spin-crossover transition from three-dimensional purely  $\pi$ -stacking interactions in a neutral heteroleptic azobisphenolate  $\text{Fe}^{\text{III}}$  complex with a  $\text{N}_3\text{O}_3$  coordination sphere, *Dalton Trans.* **46** (2017) 5786-5789, DOI: 10.1039/c7dt01030c. ( 査読有り )

X. Lan, T. Mochida, Y. Funasako, K. Takahashi, T. Sakurai, and H. Ohta, Thermo-chromic Magnetic Ionic Liquids from Cationic Nickel(II) Complexes Exhibiting Intramolecular Coordination Equilibrium, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 823-831, <https://doi.org/10.1002/chem.201604420>. ( 査読有り )

S. Okubo, R. Nakata, S. Ikeda, N. Takahashi, T. Sakurai, W. Zhang, H. Ohta, T. Shimokawa, T. Sakai, K. Okuta, S. Hara, and H. Sato, Dzyaloshinsky–Moriya Interaction and the Ground State in  $S = 3/2$  Perfect Kagome Lattice Antiferromagnet  $\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$  (Cr-Jarosite) Studied by X-Band and High-Frequency ESR, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** (2017) 024703/1-6, [doi.org/10.7566/JPSJ.86.024703](https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.024703). ( 査読有り )

Y. Kitahara, S. Hara, T. Sakurai, S. Okubo, H. Ohta, F. Kimura, T. Kimura, K. Nawa, Y. Okamoto, Z. Hiroi, Terahertz ESR Measurements of Magnetically Aligned  $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$ , *J. Jpn. Soc. Infrared Science & Technology*, **26** (2016) 56-61. (in Japanese) ( 査読有り )

K. Ueno, Y. Nagashima, Y. Seto, M. Matsumoto, T. Sakurai, H. Ohta, K. Takahashi, and T. Uchino, Coherent interface structures and intergrain Josephson coupling in dense  $\text{MgO}/\text{Mg}_2\text{SiMgB}_2$  nanocomposites, *J. Appl. Phys.* **120** (2016) 015102/1-10, doi: 10.1063/1.4954875. ( 査読有り )

②1 S. Murata, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, and K.

Yoshizawa, The Role of Coulomb Interactions for Spin Crossover Behaviors and Crystal Structural Transformation in Novel Anionic Fe(III) Complexes from a  $\pi$ -Extended ONO Ligand, Crystals, **6** (2016) 49/1-16, doi:10.3390/cryst6050049. ( 査読有り )

- ② K. Takahashi, K. Kawamukai, M. Okai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, and K. Yoshinaga, A New Family of Anionic Fe<sup>III</sup> Spin Crossover Complexes Featuring a Weak-Field N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Coordination Octahedron, Chem. Eur. J. **22** (2016) 1253-1257, DOI : 10.1002/chem.201504883. ( 査読有り )

[学会発表](計 21 件)

櫻井敬博ら、25T 無冷媒型超伝導磁石を用いた直交ダイマー系 SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の高圧下 ESR、日本物理学会第 74 回年次大会、2019

櫻井敬博ら、Shastry-Sutherland 物質 SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の高圧下 ESR による量子相転移の観測、第 2 回スピン系物理研究会、2019

櫻井敬博ら、25 T 無冷媒型超伝導磁石を用いた高圧下 ESR 装置の開発、第 59 回高圧討論会、2018

櫻井敬博ら、高圧強磁場 ESR の開発と応用-直交ダイマー系 SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結果を中心に、第五回西日本強磁場科学研究会、2018

櫻井敬博ら、圧力下 ESR による直交ダイマー系 SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の圧力誘起量子相転移の観測、基研研究会「スピン系物理の最前線」、2018 (招待講演)

T. Sakurai *et al.*, Development of high-pressure high-field ESR system and application to orthogonal dimer spin system SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, The 16th international conference on megagauss magnetic field generation and related topics, 2018

櫻井敬博ら、直交ダイマー系 SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の圧力下 THz ESR による量子相転移の観測、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 (招待講演)

T. Sakurai *et al.*, Development and application of high-field high-pressure ESR system in THz region, International Conference on Coordination Chemistry, 2018

櫻井敬博ら、三角格子反強磁性体 CsCuCl<sub>3</sub> のプラトー領域における圧力下強磁場 ESR、日本物理学会第 73 回年次大会、2018

櫻井敬博ら、強磁場高圧下テラヘルツ ESR 装置の開発と応用、強磁場研究会「強磁場コラボラトリーが拓く未踏計測領域への挑戦と物質・材料科学の最先端」、2017

櫻井敬博ら、テラヘルツ領域における高圧下 ESR 装置の開発と応用、第 27 回日本赤外線学会研究発表会、2017

櫻井敬博ら、三角格子反強磁性体 CsCuCl<sub>3</sub> の圧力下 THz-ESR 測定 III、日本物理学会秋季大会、2017

櫻井敬博ら、量子磁性体 CsCuCl<sub>3</sub> の高圧下 THz-ESR 測定、第 58 回高圧討論会、2017

T. Sakurai *et al.*, Development of Ceramics for the Inner Parts of the Pressure Cell by Electromagnetic Wave Heating, The 6th International Workshop on Far-Infrared Technologies (IW-FIRT 2017) and The 2nd International Symposium on Development of High Power Terahertz Science and Technology (DHP-TST 2017), 2017

櫻井敬博ら、KCuCl<sub>3</sub> における圧力下 THz-ESR 測定による圧力誘起相転移の観測、日本物理学会第 72 回年次大会、2017

櫻井敬博ら、三角格子反強磁性体 CsCuCl<sub>3</sub> の圧力下 THz-ESR 測定、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016

T. Sakurai *et al.*, High Pressure and THz ESR Measurements on Orthogonal-Dimer System SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High-pressure Study on Superconductors, 2016

櫻井敬博ら、圧力下 THz ESR 装置の開発と応用、分子研研究会「物質および生体機能の起源にせまる先端的電子スピン分光計測」、2016

櫻井敬博ら、強磁場高圧多重極限下 ESR 装置の開発と応用、第 57 回高圧討論会、2016

櫻井敬博ら、多重極限電子スピン共鳴装置の開発と量子スピン系への応用、低温工学会

関西支部 2016 年度第 1 回講演会・見学会、2016（招待講演）

- ⑳ 櫻井敬博ら、3 GPa までの圧力下強磁場 ESR 装置の開発、日本物理学会第 71 回年次大会、2016

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。