

電子スピン共鳴と磁性研究の37年

福井大学遠赤外領域開発研究センター 太田 仁

昨年(2024年)3月をもって神戸大学を定年退職した。その後、縁があったようで、固体物理の編集部から定年に際して記事の依頼があった。筆者より1年年長で先に定年となった、東大物理の同級生かつ学生実験を一緒に行った東大物性研の勝本さんの固体物理の記事を参考に、過去の大先生たちのように決して格調高いものではないが、読者にとってかなり面白く、記録としての価値ある記事を残したいと思う。お付き合いいただければ幸いである。

§1 生い立ち

1958年9月に兵庫県宝塚市逆瀬川の病院で生まれたと聞いている。母の実家が宝塚市仁川なので、母が里帰り出産したわけだが、「仁(ひとし)」という名前は、祖母が仁川を忘れないようにと命名したらしい。現在、代替わりはしたが、筆者家族が、引き続きその仁川の敷地に住んでいて、筆者が物理を志すにあたり、決定的な影響を与えた場所だと思うので、そのあたりから話を始めたい。祖父の望月重雄は、昭和初期、東北大学工学部電気学科助教授を経て、大阪大学工学部電気学科教授として赴任した。最初、阪神電車側の香炉園方面に住んでいたようだが、その後、小林一三の阪急が開発した仁川高台に居を構えた。当時、仁川高台に、まだ2-3軒しか家がなく、林だらけで狸がでるような状況だったと母から聞いている。母と長女の和子が仙台生まれで、三女が関西生まれ、その3人娘が生まれる以前に、その上に5歳くらいで早世した兄2人がいたらしく、その見たことのない叔父らの唯一の生まれ変わりとして筆者は、祖母の寵愛を一身に受けることとな

る。さて、ここに登場した望月和子が、筆者に影響を与えた重要人物かつ、筆者は現在湯川記念財団理事かつその望月基金の委員長でもあるので、その紹介が少し続くことをお許しいただきたい。3姉妹は、御影にあった付属小学校(現在神戸大学付属中学校があるところ)に仁川からかよい、当時から望月和子は勉強ができる生徒として知られていて、筆者の母はかなり劣等感にさいなまれていたらしい。当時、帝国大学教授の給料は、現在の国立大学法人の教授とは比べものにならないほどよかったらしく、家には若い住み込みの女中さんがいて、その女中さんを興入れさせるまで面倒をみていたらしい。昔の日本家屋の仁川の家に、女中さんの部屋があったことを覚えている。また、ヨーロッパに船に乗って行く長期視察派遣もあったらしく、エジプトのピラミッドと祖父の写真を見たことがあるし、ベルリンオリンピックに行って水泳金メダルの前畑を応援したらしい。ただ、祖父は戦時中49歳の若さで、お腹の病気で亡くなったと聞いているが、症状から見て、膵臓癌であったと推察される。その頃、望月和子は、奈良女子高等師範学校(奈良女子大学の前身)に入学したが、戦時中なので軍需工場に駆り出されていたようである。沼津出身の祖母も、東京の女子高等師範学校出身で、当時女性が唯一自立できそうな職業が先生になることだったので、望月和子もそれを目指したのであろう。さて、戦後、望月和子に大きな転機が訪れる。米国進駐軍により、急速に日本の民主化が推進された結果、女子の旧帝国大学入学が可能となった。早速、望月和子は阪大理学部を受験するが、男子の旧制高校出身者と女子高等師範学校の教育内容の差はうめがたく、初年度の実験に失敗する。ただ、その先どな

たの口利き、かつどういう経緯か不明であるが、阪大理学部物理の永宮健夫先生の教授室に机をもらい受験勉強しつつ、お客さんが来るとお茶をいれて教授室を出るみたいな生活となっただろう。さて、筆者が祖母から聞いて大好きな昭和版「蛍雪の功」の逸話は、この頃のことである。「蛍の光、窓の雪～」の歌でよく知られた「蛍雪の功」とは、中国の故事で、夏はホタルの光で、冬は雪明かりで、勉強して高級官吏に出世したというエピソードから、苦勞して勉強すること、それによる成果を意味する。さて、戦後日本の電力事情は大変悪く、一般家庭は毎晩停電があり、望月和子の勉強を妨げた。ただ、仁川で2階にもトイレがあるような大きな屋敷は、進駐軍に接収され、そこだけは通電されていた。仁川の望月の家は、1階は大変大きかったが、2階が小さくトイレもなく、かつ母子家庭となっていたので、接収を免除されたが、毎晩停電していたらしい。そこで、望月和子は、毎晩進駐軍屋敷の門灯の下で、勉強を始めた。そうすると、不審に思った進駐軍将校に理由を聞かれ、その後大変感心され、最後は屋敷の中で夜勉強させてもらえるようになったとのことである。1浪を経て、望月和子は大阪大学理学部に入学した。まさに、昭和版「蛍雪の功」である。このことから、望月は、生まれ持った秀才というより、努力という才能を持ったひとだったことが伺える。さて、1浪したことにより、望月は物理学科で、金森順次郎と守谷亨と同級生となり、3人とも永宮研究室に進み、磁性の理論的研究に入っていく。金森先生は、その後、教科書にも載っている Goodenough-Kanamori 則¹⁾を発見し阪大総長に、守谷先生は、その後、同じく教科書に載っている Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用²⁾を発見し東大物性研所長になったようなそうそうたる顔ぶれである。この2人を抑えて、望月は楠本賞(学科で成績1番)を受賞して卒業したということである。また、当時の永宮研には芳田奎先生(のちに東大物性研所長、「磁性」³⁾という教科書が有名)が助教授で在籍し、「西の永宮研、東の久保研」と言われた磁性研究のメッカで、東西研究室間の交流も盛んだったらしい。ちなみに、永宮先生の最大の業績は、世界に先駆けて、

分子場近似に基づく反強磁性共鳴の理論⁴⁾を確立したことである⁵⁾。その業績により永宮先生は学士院恩賜賞(1963年)を授与され、日本物理学会会長(1957-1958)も務められたが、最近の物理研究者により親和性のある情報として、そのご子息は原子核実験研究者で日本物理学会会長(2010-2011)を務められた永宮正治先生である。さて、のちに述べるように筆者は、強磁場 THz 電子スピン共鳴(ESR)で、多数の磁性体の反強磁性共鳴を観測したので、この永宮理論には大変お世話になり、ご縁があったといえよう。そして、望月は、旧帝国大学で、理論物理学の理学博士号を取得した最初の女性ということになり、大手新聞社各社が家に取材にきて、関西では大変有名だったらしい。その後、望月は永宮先生とともに基礎工学部に移った。その頃、望月は、米国フルブライトプログラムで米国スタンフォード大学に滞在することとなった。1ドル=360円固定金利の時代、米国にフルブライトプログラムで行くというのは、大変な栄誉だったらしく、羽田空港に一族郎等が見送りに集まっているわけである(第1図)。なお、望月はスタンフォード大学長期滞在を大変楽しんだらしいが、その足跡がC. Kittel の名著の1つ“Quantum Theory of Solids”に残っている。Kittel のこの本の草稿を、望月もメンバーであったスタンフォード大の M. S. Sparks とその仲間たちに読んでもらい誤りを洗い出したらしく、この本の Kittel 序文の謝辞に、ちょっと間違っ



第1図

1962年7月6日、望月の米国渡航に際し、見送りのため羽田空港に集まった一族郎党の集合写真。中央主役が望月和子。手前左が祖母。右が母。手前の少年が筆者。

いる“K. Motozuki”の記載がある。そして、スタンフォード大学から基礎工学部にもどった望月は、最終的に大阪大学で最初の女性教授となった。初期の仕事である水素分子のオルソーパラ変換の理論⁶⁾は、広く引用があるようだ。また、3d系金属間化合物の電子構造と磁性に関する業績が主要なものだと思う⁷⁾。

さて、望月和子の紹介が長くなってしまったが、次に筆者の生い立ちに移る。筆者は、すでに述べたように1958年仁川に生まれた。父は、電電公社(現在のNTTの前身)の技術職だったので、その後大阪、東京、広島と転勤が続いた。幼稚園の頃、母の持病が非常に悪化し、母子とも仁川の家に引き取られることとなった。望月和子は、その仁川の家に住み、阪大に通っており、仁川の家には、よく永宮先生も寄られたので、ここから物理のオーラに包まれた生活が始まったといえよう。そして、小学校2年生の終わるとき、父の仕事の関係で、母と筆者の3年におよぶニューヨーク生活が始まった。筆者は、クイーンズ区フラッシングの公立小学校に通い、厳しいおばちゃんの英語の家庭教師もついて、否応なく筆者は英会話を修行することとなった。しかし、この修行が、のちに研究者になってから海外の研究者とコミュニケーションを取るときに、おおいに役立った。そして、小学校5年生の終わりの帰国後、父は東京の本社勤務となった。このころ、中学2年くらいまでは、毎夏休みに仁川の家に行っていたので、ときどき望月和子のお供で阪大の研究室に行き、タイガー計算機を回したり、学生さんに遊んでもらったり、川井型マルチアンビル装置の発明者川井先生とお話したり、物理のオーラはあいかわらずあたりにただよっていた。また、電電公社の社宅が西麻布にあり、六本木の物性研が近かったので、物性研に用事があると望月和子が、うちに泊まりにきたので、これも交流が継続する要因のひとつとなった。そして、筆者は、東京学芸大学付属高校を経て、1977年4月に現役で東京大学理科一類に入学した。高校3年生のおり、母が喘息で入院した時期があり、祖母が東京の家に手伝いにきた。そこで、祖母が毎日8時間以上睡眠を取る筆者を見て、「叔母の望月和子に比べ、寝て

ばかりいるけど、これで東大に受かるのかね？」と言っていたのが思い出される。それほど、望月和子の阪大受験における努力は、寝る間をおしんだ半端ないものだったようだ。その祖母は、息子の生まれ変わりのように思っていた筆者の東大入学を見届け、5月に亡くなった。もう1点、大学入学のうちに、永宮先生から微分方程式の教科書を渡され、勉強するように言われた。今にして思えば、物理において微分方程式は基礎中の基礎であるが、当時はただ言われるがままに勉強したように思う。また、入学直後は、数学にも興味があったが、すぐに、高木貞治の「解析概論」を使った授業があり、よくあることだと思うが、こんな証明だらけの数学は断念した。さらに、当時はまだ烏口を使った図学の時間があり、図学が面倒過ぎて工学部も断念した。というわけで、物理のオーラに導かれるまま、自然と物理を志向することとなった。環境と生い立ちとは、恐ろしいものである。その後、大学2年の進学振り分けを乗り切り、当時は人気が高かった物理学科に進学した。物理学科は、65名の同級生がいたが、結果的に半数くらいがアカデミックな職につくという特異な学年となり、のちに神戸大学理学部物理学科に、素粒子理論の園田さん、高エネルギー実験の川越さん、物性実験の筆者の同級生3人が同時に在籍するという珍事も起こった。全員は不可能だが、一部の同級生を紹介すると、筆者が日本物理学会の会計担当理事をしたときの永江(京大)副会長、勝本(物性研)理事や、東北大金研の所長をした高梨さん、石原さん(東北大)、水谷さん(北陸先端大)、城所さん(長岡技大)、松尾さん(法政大)、上田さん(阪大)など。なお、記載した所属は、定年前のものである。進学した当時、たくさんオーバードクターの先輩がいると脅されていたのに、いざ博士を取るころになると、皆アカデミックに就職できた。どうやら、人事には周期性があるようで、学年により当りはずれがあるようだ。ただ、これは昔の話で、現在のようにパーマネントポジションの数より、ポスドクの数はずっと多いとそうもいかないであろう。さて、物理学科に進学した頃、筆者にひとつ問題が発生した。安倍元首相が患っていて有名となった潰瘍性大腸炎を

発症した。物理学科の3年生といえば、量子力学や統計力学などが目白押しなので、勉学に大変影響し、1留を余儀なくされた。そして、環境を変えることを勧められ、望月の紹介で、東京理科大学物理学科の長坂研究室にお世話になることとなり、望月和子の「量子物理」(オーム社)と川村肇の「固体物理学」(共立出版)を一から勉強し直すことになったが、のちに神戸大学で磁性研究を始めるのにおおいに役立つこととなった。さて、生い立ちは、これくらいにして、研究の話に入っていきたい。

§2 東京理科大学長坂研究室

長坂啓吾先生は、阪大基礎工の成田研の助手を勤められ、遠赤外分光の大家の1人米国コーネル大学の Sievers のところで修行したのち、当時東京理科大学に助教授で赴任され、その流れで新たに遠赤外分光の研究室を立ち上げ始めていた。研究室は、飯田橋駅直近の神楽坂にあり、秋葉原の電気街にも近いという地理的条件ともあいまって、研究室には電気回路オタクが集まっていた。そして、すでに手作りで立ち上がったマイケルソン型フーリエ干渉分光器に、世に出回ってすぐ富士通のパソコン FM-8 がつながら、干渉鏡のステップモーター制御からデータ取得を行い、そしてスペクトルを得る FFT(高速フーリエ変換)プログラムが走るようになった。ちょうどその頃の1983年、筆者は修士課程に進んだので、先輩から引き継いだ、Peierls 転移と spin-Peierls 転移を示す1次元有機導体 MEM(TCNQ)₂ の、この分光器を使った遠赤外分光で、19 K の spin-Peierls 転移に伴う格子振動の変化を調べるテーマとなった。当時、のちに白川先生とノーベル化学賞を受賞する Heeger らが、1次元有機導体 TTF-TCNQ で、「超伝導がおこっているかも」といって、低次元有機導体の研究が、一躍脚光を浴び始めた時代であった。物理学会で、当時電総研の石黒先生、徳本先生、村田先生らが、熱い議論を展開していたのが思い出される。ちなみに、超伝導ギャップの遠赤外分光観測で有名な Tinkham 研究室出身の三羽鳥が、Sievers, Heeger(現 UC サンタ

バーバラ)と UC バークレーの Richards と聞いている。3人とも会ったことがあるが、特に Sievers 先生は長坂研に何度も来たことがあり、のちのちまで親しくしてもらった。そして、MEM(TCNQ)₂ の遠赤外分光の JPSJ 論文⁸⁾が、筆者の初論文となった。この論文の英語を、永宮先生に添削してもらったのだが、「望月さんより英語が上手」というありがたいお言葉をいただいた。そして、偏光測定の後、さまざまな経緯から、分子間に相互作用を入れた格子振動計算から、遠赤外分光の転移点前後の変化を説明できないかということで、理研岩崎研の菅原先生を介して、東北大学薬学部の竹内先生と原田先生を紹介され、竹内先生のプログラムで筆者が計算することとなった。とはいえ、当時こういう計算は大型計算機でやるもので、東北大にでかけて竹内先生の指導のもと計算した。当時、東北大の大型計算機は NEC のもので、それまで、IBM 方式のパンチカードしか使ったことがなかったので、ラインモニターにはじめて遭遇し、こんな便利な方法があるのだと感心した覚えがある。現代のパソコンから考えると、笑いものである。結果的に、当時発表されていた中性子回折による spin-Peierls 転移に伴う格子の歪み⁹⁾を導入すると、遠赤外分光で観測された変化に対応する格子振動の変化が計算から出てきたので、その内容の論文を発表した¹⁰⁾。神楽坂の料亭の格安昼食や、夜研究室の仲間と、現在はおしゃれになってしまい、ほぼ駆逐されてしまった学生相手の飲み屋に飲みにいったりもして、どことなく気楽な研究生活であったが、博士論文にも近づきつつある博士課程2年のある日、運命が動き始めた。

§3 神戸大学本河研究室

1986年のある日、その1月に大阪大学伊達研究室から神戸大学理学部物理学科教授に赴任した本河先生が、長坂先生のところにやってきた。伊達研で、遠赤外レーザーとパルス強磁場を組み合わせた電子スピン共鳴(ESR)を用いた磁性体の研究などを行っていた本河先生は、遠赤外つながりで阪大時代から長坂先生と知り合いで、神戸大学に

新しい研究室を立ち上げるにあたり、助手候補を探しにきたということだったらいい。その後、長坂研博士課程筆頭の学生が筆者1人だったせいか、神戸大学の内輪のセミナーに呼ばれた。一種の面接で、結局助手に採用された。当時、教授が助手にとりたいたいといえば、反対する人はいないという感じだったらしく、博士課程途中での採用もよくあったようだ。ただ、「学生実験がしんどいから、できるだけ早く来るように」と言われ、1987年1月に赴任することになったのは、いかにも本河先生らしかった。残念ながら、本河先生は、2024年1月に亡くなられたので、筆者にとってはある種の思い出である。

さて、1月に赴任すると、すでに教務職員として赴任していた野尻さん(現 東北大金研教授)が、本河先生が阪大から持ってきた23.5 kJ のコンデンサーバンクを使ったパルス強磁場磁化測定装置を立ち上げ始めていた。まだ、研究室がゼロから立ち上がろうという段階だった。筆者にまず与えられた使命は、本河先生がどこかで拾ってきた日立製の古いマイケルソン型フーリエ干渉分光器を立ち上げることであった。小さなクライオスタットはあったので、野尻さんの指導で旋盤をまわして溶接し、測定用のインサートを作成した。液体Heで動作するボロメーターの設置は、長坂研で修行していたので、容易に動作できた。何しろ分光器についていたのは、常温駆動のパイロ検出器みたいなもので、検出感度がお話にならないので、ボロメーターをつけたのである。問題は、制御パソコンをつないで制御することと、スペクトルを得るための高速フーリエ変換(FFT)プログラムを走らせることである。何しろこんなことが始まって間もない時代であるから、汎用のプログラムは出回っていないし、パソコンの種類ごとに対応が違うから大変である。そこで、こういうことに強い長坂研の後輩に手伝ってもらったら、造作もなくできてしまった。さすが、餅は餅屋である。

さて、そこで、本河先生が東北大学からもってきた近藤絶縁体 SmB_6 と YbB_{12} の遠赤外領域に予想されるギャップを、立ち上げたマイケルソン型フーリエ干渉分光器とHe温度で観測すること

となった。当初予想された 100 cm^{-1} 以下に透過度の立ち上がりが観測されたので、これはうまくいったのではと本河先生も思ったようだった。しかし、測定を進めていくと、 SmB_6 と YbB_{12} とまったく同じような結果になってしまい、「はてな？」という感じになってきた。結果的に、かなり試料を薄くしたが、思ったほど透過度がなく、上下の気圧差で試料が真空引きの際、割れないように横に少し隙間を開けていたので、そこからの迷光を観測していたのではないかと考えるにいたった。というわけで、神戸大における遠赤外分光は、ほろ苦いデビューとなった。

さらに、神戸大に赴任した筆者には、もうひとつ使命が与えられた。本河先生が、阪大から持ってきた手作り遠赤外レーザーと、23.5 kJ コンデンサーバンクを使って、磁性体試料のサブミリ波の電子スピン共鳴(ESR)を観測するというものである。パルス磁場は、銅線をスタイキャストで含浸した内径8 mm のミニコイルで、液体Heを満たしたガラスデュアーの中で発生する。発生後、発熱で液体Heが蒸発する、なかなか物騒な感じのものであった。ただ、ミニコイルなので、発熱量は少なく、5分ほどでコイルがHe温度に冷却するので、次のパルス磁場を発生可能で、多周波数の測定を行うには、なかなか効率のいいシステムであった。最初、18 Tほどを発生していたが、一度20 Tでガラスデュアーが部屋中に散乱する事象が起こったので、それ以来大きく安全係数をとって、最大15 Tのパルス磁場発生となった。基本的にLC回路であるので、時間軸に対してsin波的に磁場が、0 Tから15 Tに達し、0 Tに戻ってくるこの半周期が、約10 msで完了する。普通超伝導磁石で0 Tから15 Tまで変化させるのに20分ほどを要するので、そういう面でも大変効率の良い測定であった。ただ、検出器の応答速度がパルス磁場の掃引速度に追いつかなければいけないので、ボロメーターは使えず、応答が速いInSbを使用した。InSbへの電極づけも、長坂研で使っていた超音波半田ごてを本河先生に購入してもらい、造作もなく行えた。振り返ると、長坂研での経験がいろいろ役だったといえる。問題は、光源である遠赤外レーザーであった。本来、

超伝導磁石の掃引時間である20分間、レーザーの発振強度を一定に保つのは至難の技であるので、10 ms で完了するパルス磁場 ESR との相性は大変いいと考えられる。しかし、遠赤外レーザーを励起する手作り CO₂ レーザーの強度安定度がひどく悪く、10 ms でもベースが揺れてしまう代物だったので、測定に大変な苦勞が伴った。

それでも、何とか三角格子反強磁性体 CsCoCl₃ の 100 cm⁻¹ 付近の励起ギャップの観測にこぎつけ¹¹⁾、これが筆者のパルス強磁場 ESR に関する最初の論文となった。これは、1988年7月にパリで開催された磁性の国際会議のプローシーディングだが、当時法人化前の国立大学では、校費の消耗品費と旅費が厳密に別れていて、旅費は学科で誰かに割り振らないと使えないくらい微々たるもので、科研費がない限り、国際会議の旅費を出すのは困難であった。そこで、駆け出しの身でパリに行く旅費がないわけだが、野尻さんと筆者は本河先生に「独身だからお金たまっているでしょう。自分のボーナスで行きなさい。」と言われたのは、忘れえない。学会出張も自腹が主流という、そんな時代であった。旅費の運用が弾力化されたのが、法人化の「唯一」のいい点だと思う。

そうこうするうちに、本河先生が、基盤 A で安定発振する 230 GHz 帯と 360 GHz 帯のカルシノトロンを導入し、急にミニパルス磁場 ESR 測定で、安定してデータが出せるようになった。カルシノトロンとは、フランスのトムソン社の商標名で、通称、後進行波管(Backward Wave Oscillator, BWO)と言われる電子管の一種である。kV の高圧電源が必要だが、電圧をかければ電圧に応じた周波数で安定的に発振するので、レーザーよりずっと簡単である。そして、三角格子反強磁性体 CsFeCl₃¹²⁾ と RbFeCl₃¹³⁾ の強磁場 ESR の結果とともに、のちにノーベル物理学賞を受賞する Haldane のモデル物質 NENP に関するミニパルス強磁場 ESR のデータが出始めた。さて、それまで、 $S=1/2$ 1 次元反強磁性体の分散関係は、理論的にギャップがない des Cloizeaux and Pearson の関係¹⁴⁾ となり、 $S=1/2$ 1 次元反強磁性体モデル物質の中性子実験¹⁵⁾ で確認されていた。したがって、このギャップのない分散関係は、1 次元

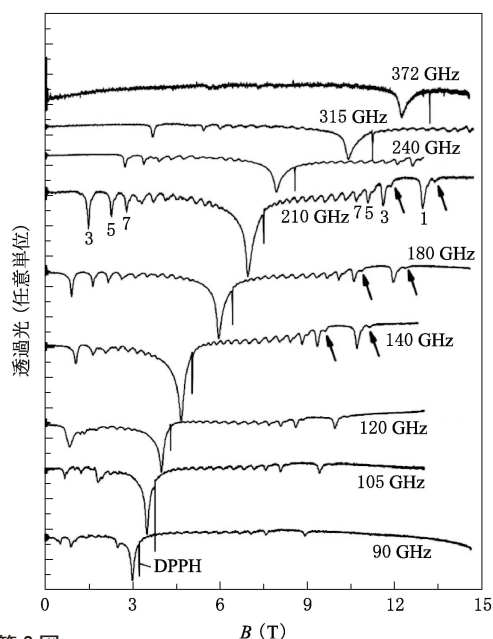
反強磁性体においてスピンの値が変わっても基本的には同じであろうと、それまでは考えられていた。ところが、1988年に Haldane が、整数スピンの 1 次元反強磁性体は半整数スピンとは異なり、ギャップ(Haldane gap)を持つという conjecture を提出した¹⁶⁾。これは、当時の常識をくつがえすものとして大変注目され、理論的および実験的研究が一気に盛り上がった。そのモデル物質 NENP の強磁場 ESR データが出始めたのである。多分 NENP の学会発表はしたと思うが、ここで筆者は結婚して1990年7月にカリフォルニア大学サンタバーバラ校(UCSB)の Jaccarino 研究室へ文部科学省在外研究員として出かけたので、強磁場 ESR 測定が中断してしまった。

カリフォルニア大学では、そこの遠赤外自由電子レーザーを使った YbB₁₂ の測定¹⁷⁾ や、Bomen のりっぱなマイケルソン型フーリエ分光器を使った CsFeCl₃ の分光¹⁸⁾ を行い、磁場依存性も確認したが、あまり踏み込んだ議論につながらなかった。研究室は本河先生が以前行っていて、その紹介だったのだが、彫刻に打ち込むため Jaccarino が定年をひかえていたこともあり、研究室の活気がもうひとつだったのが、今振り返れば残念であった。唯一、筆者が UCSB に行ったとき、ちょうど Assistant Professor で UCSB に赴任した Mark Sherwin (現 UCSB 教授) は、後に遠赤外自由電子レーザーを使った ESR を大きく前進させたので、後々 ESR つながりで大変懇意となった。ただ、第2候補だった雪に閉ざされるコーネル大学の Sievers のところよりは、温暖なカリフォルニアの方が生活は楽しかったといえよう。

それにひきかえ、1991年4月米国の帰りに寄った、当時ドイツのブラウンシュバイク大学にいた本河先生の親友 M. von Ortenberg のところの PhD 学生だった Oliver Portugall (現 Toulouse パルス強磁場研究所 LNCMI) とは、今も続く長いつきあいとなった。ところが、この von Ortenberg のところで、遠赤外レーザーと超伝導磁石を使った NENP の ESR で、Haldane gap、つまり一重項基底状態から三重項励起状態への遷移が観測されていた¹⁹⁾。神戸大では、許容遷移であり熱励起による三重項内の ESR 遷移は観測してい

たが、本来禁制遷移である一重項基底状態から三重項励起状態への直接遷移が観測できるとは想像していなかった。これが、低次元量子スピン系における本来禁制な ESR 直接遷移によるスピンギャップ観測の走りであり、その後、無機物で初の spin-Peierls 系 $\text{CuGeO}_3^{20)}$ や、スピンダイマー系 TlCuCl_3 や $\text{KCuCl}_3^{21)}$ 、歪んだダイヤモンド鎖反強磁性体 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Azurite)²²⁾、Shastly-Sutherland モデル物質 $\text{Sr}_2(\text{BO}_3)_2^{23)}$ など多くの系で観測された。なお、NENP で直接遷移が許容となる起源は、1 次元方向に結晶場が交代していることによる staggered field で、状態がミクシングされた結果であることが、坂井とス波²⁴⁾により示された。他の系の起源は、Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用 (DMI)²⁵⁾ や、ダイナミカル DMI 誘起の電気双極子遷移²⁶⁾ など多様である。まとめた議論は、筆者のレビュー論文を参照されたい²⁷⁾。というわけで、NENP の強磁場 ESR も先に論文が出てしまい、筆者にとってはほろ苦い結果となった。

ただ、Haldane 系のパルス強磁場 ESR に関しては、後に $\text{Y}_2\text{BaNi}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_5$ 単結晶で第 2 図のような強磁場 ESR の力を遺憾なく発揮した美しい ESR 系列のスペクトルを観測することに成功した²⁸⁾。詳細は、論文²⁸⁾と、レビュー論文²⁹⁾に記載した解説に譲るが、なぜ多数の ESR 吸収が観測されるか概略を説明する。 Y_2BaNiO_5 は、 $S=1$ 1 次元反強磁性体で、典型的な Haldane 系である。この磁性イオン Ni^{2+} を非磁性の Mg^{2+} に置換することで 1 次元鎖が断ち切れ、 $\text{Y}_2\text{BaNi}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_5$ では、さまざまな長さの有限鎖が存在することになる。一方、Haldane 系の基底状態は、Affleck-Kennedy-Lieb-Tasaki モデル³⁰⁾より、 $S=1$ 状態は、強磁性的に配向した 2 つの $S=1/2$ に相当し、この $S=1/2$ が隣サイトの $S=1/2$ と singlet を組んだ Valence-bond-solid (VBS) 状態である。したがって、有限鎖の両端には、実効的なスピン $S=1/2$ が現れ、有限鎖が非常に長ければ 2 つの $S=1/2$ の間に相関がなく、孤立した $S=1/2$ として $g=2$ 付近に強度の強いメインの吸収を与える。かたや、サイト数が短い有限鎖の両端の 2 つの $S=1/2$ の間に長さに依存した相関が



第 2 図

さまざまな周波数で観測された $\text{Y}_2\text{BaNi}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_5$ 単結晶の ESR スペクトル (4.2 K, $B//c$)。ここで、 Ni^{2+} 1 次元鎖は、 a 軸方向に存在する。210 GHz のスペクトルに付された番号 $N(=1, 3, 5, 7)$ は、 N 長さの有限鎖からの ESR 信号であることを示している。矢印で示した小さな信号は、単結晶の c 軸から少し c 軸が傾いている小さなドメインからの信号である [文献 28) より]。

あり、それが長さに依存した実効的な D 項と E 項を与え、特にサイト数が奇数のカップルした 2 つの $S=1/2$ の基底状態が triplet になるので、低温で低磁場側と高磁場側にマイナーだが明らかな ESR 信号を与える。そして、実験で決定した実効的な D 項の長さ依存性が、この系のスピン相関の情報を与えていると考えられる。なお、レビュー論文²⁹⁾でも強調されているが、この実験で使用された液体 He に浸かった 15 T ミニパルス磁石を使った強磁場 ESR は、本研究のように非常に多くの周波数の測定を要する場合、5 分で 1 周波数の測定を完了できるので、非常に効率がいいので、多周波数 ESR は今後もどんどん利用していったほしい。

結果的に、本河先生が 1994 年 4 月に東北大学金属材料研究所教授に異動するまでに、15 T ミニパルス磁石を使った強磁場 ESR は、三角格子反強磁性体 $\text{CsCoCl}_3^{11)}$ 、 $\text{CsFeCl}_3^{12)}$ 、 $\text{RbFeCl}_3^{13)}$ や、

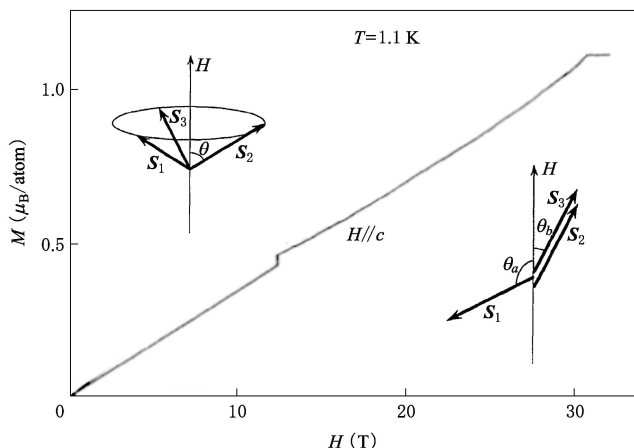
銅酸化物 Bi_2CuO_4 ³¹⁾, Li_2CuO_2 ³²⁾, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ³³⁾, CuGeO_3 ³⁴⁾, およびカゴメ格子反強磁性体 $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ ³⁵⁾ など20本あまりの論文を生み出した。

次に、筆者の神戸大学助手時代から教授時代まで繋がった、類い稀な物語について述べたい。

§4 三角格子反強磁性体 CsCuCl_3 の物語

Haldane 問題の研究が盛んになる前の1970年代、三角格子反強磁性体のスピンプラストレーション研究のモデル物質として、六方晶 ABX_3 型化合物 (RbFeCl_3 , CsCoCl_3 , CsNiCl_3 など) の研究が盛んに行われていた³⁶⁾。 CsCuCl_3 は、そのような化合物群の1つで、 $S=1/2$ の Cu^{2+} イオンが磁性を担い、 c 軸方向に28 Kの強磁性交換相互作用、三角格子を組む c 面内に4.9 Kの反強磁性交換相互作用と0.24 Kという弱い容易面型磁気異方性を持つ。高温でヤーン-テラー歪みが生じているので、 c 軸方向に $d=5.1$ KのDM相互作用があり、ネール温度 $T_N=10.7$ K以下でスピンは容易面型異方性と反強磁性交換相互作用を反映して c 面内で120°構造をとり、強磁性交換相互作用とDM相互作用の競合により、 c 方向へ進むにつれてスピンは螺旋を形成する。さて、この CsCuCl_3 単結晶に $H \parallel c$ の磁場を印加した場合、 c 面内に寝ていた磁気モーメントが傘状に c 方向へ立ち上がるので、古典的(分子場的)に予想される磁化過程は、ゼロ磁化から線型的に磁化が増加し、飽和

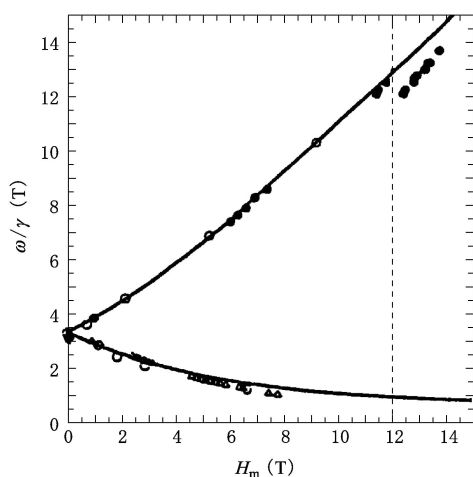
磁化に達すると考えられる。ところが、阪大伊達研究室時代、本河先生が T_N 以下の1.1 K でパルス強磁場を用いた磁化過程を観測すると、**第3図**のように $H_c=12.3$ T 付近に小さな磁化の跳びが観測された。これは分子場では解釈できない現象であり、とりあえず神戸大学で立ち上げた23.5 kJ コンデンサーバンクを使った磁化測定装置で、野尻さんがこの跳びに関する詳細な温度-磁場相図を作成した³⁷⁾。そして5年後、この磁気相転移の機構を解明したのが、二国と斯波の $1/S$ 展開による量子補正の計算である³⁸⁾。それによると容易面型異方性が0.24 Kと非常に小さいので、この磁気異方性と量子補正が拮抗していて、低磁場側では第3図挿入図(左)のような傘状に c 方向へ立ち上がるスピン構造が基底状態であるが、 H_c より高磁場側では、量子補正が優って第3図挿入図(右)のようなスピン構造が基底状態となり、 H_c で小さな磁化ジャンプを伴う磁気相転移が起これと解釈された。この転移は、筆者の $H \parallel c$ THz ESR でも、**第4図**のように H_c において不連続な ESR モードの変化が観測され³⁹⁾、低磁場側および高磁場側 ESR モードのそれぞれが、第3図挿入図(左)と(右)のスピン構造を仮定した反強磁性共鳴(AFMR)で説明できることが示された⁴⁰⁾。この ESR 測定には、少し思い出がある。ちょうど本河先生がポルトガルに長期滞在中のとき、筆者は360 GHz 帯のカルシノトロンを使った ESR の共鳴磁場が H_c 付近で、磁気転移に伴う ESR 変化が観測できるのではないかと考えた。その頃、野



第3図

1.1 K, $H \parallel c$ で観測された CsCuCl_3 の磁化過程。 $H_c=12.3$ T 付近に小さな磁化の跳びが観測されている。挿入図は、二国と斯波の理論で予想される基底状態のスピン構造(左) $H < H_c$ と、(右) $H > H_c$ [文献37)より]。

尻さん担当だった繰り返しパルス磁場を使った μ SR や中性子回折実験のために、巨大な CsCuCl_3 単結晶が、東工大の田中秀数先生から研究室に届いていた。一方、当時海外の本河先生に連絡する手段は FAX くらいだったので、相談するより測定してみようと思い、巨大単結晶の端っこ、数 mm 角の CsCuCl_3 単結晶を切り出し $H//c$ THz ESR を測定したところ、ESR モードの不連続が観測されたというわけである。つまり、本河先生の指示ではなく、主体的に行った実験の最初の成功例となり、JPSJ 論文³⁹⁾にこぎつけ、筆者にとって大きな自信となった。帰国した本河先生は、何もおっしゃらず実験と出版を許容してくれた。少し脱線するが、その後、本河先生がもらった人工格子の科研費プロジェクトのために、筑波大学の喜多先生から送られた Fe/MgO 多層人工格子をパルス強磁場 THz ESR で測定した。ただ、初めての系なので、解析法を知る必要があり、ちょうど京大の新庄先生が集中講義にいらしたので、講義に出て質問をしまくり、Fe/MgO の JPSJ 論文⁴¹⁾にこぎつけた。これら 2 つの CsCuCl_3 と Fe/

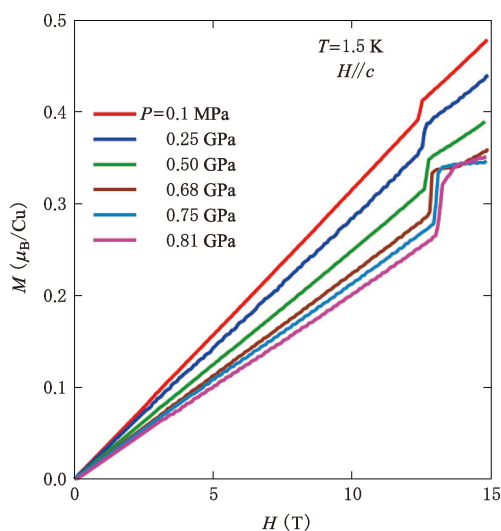


第4図

4.2 K, $H//c$ で観測された CsCuCl_3 の ESR に関する周波数-磁場プロット。丸などの記号が観測された ESR。実線は、分子場近似で計算された AFMR モード。 $H < H_c$ では、基底状態のスピン構造が、分子場近似で期待される第3図挿入図(左)なので、計算された AFMR モードと ESR 実験の結果は良くあっている。しかし、 $H > H_c$ では、基底状態のスピン構造が、第3図挿入図(右)に変わるので、観測された ESR モードは不連続にずれている[文献39)より]。

MgO の JPSJ 論文を自力で出版できたことは、本河先生に評価されたようで、1994年4月に本河先生が東北大学金属材料研究所教授に異動するとき、筆者が神戸大学に残って独立することが許されたようである。その結果、筆者は1994年6月に神戸大学理学部助教授に昇任した。さて、 CsCuCl_3 に話を戻すと、二国/ス波理論による第3図挿入図(左)と(右)のスピン構造変化は、本河先生が始めた繰り返しパルス磁場を用いた中性子回折実験により確認された^{42,43)}。このとき、野尻さんはすでに東大物性研三浦研助手に転出していたので、実験は後任で岡山大学から赴任した味野(みの)さんが行ったというわけである。したがって、 CsCuCl_3 の磁気相転移の謎は解決したので、めでたしめでたしで終わった話と思われた。

ところが、23年後の2017年、広島大学の世良先生から本河先生と筆者らに連絡があり、0.7 GPa ほど圧力をかけると低温、 $H//c$ の CsCuCl_3 の磁化過程に 1/3 磁化プラトーが現れる(第5図)ことを発見したというのである⁴⁴⁾。 CsCuCl_3 の物語は終わっていなかったのである。早速、世良先生を2017年12月2日に開催された、本河研時代から続く研究室 OB/OG 会である物性セミナーにお招きし、本河先生と筆者らの前で、内輪話を含めて

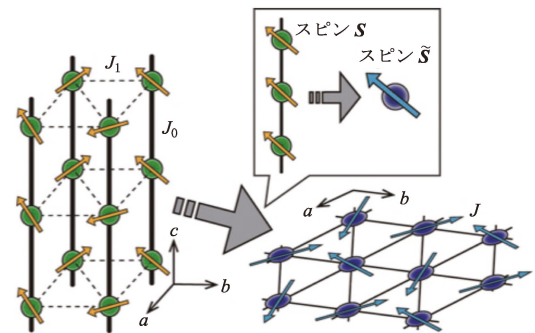


第5図

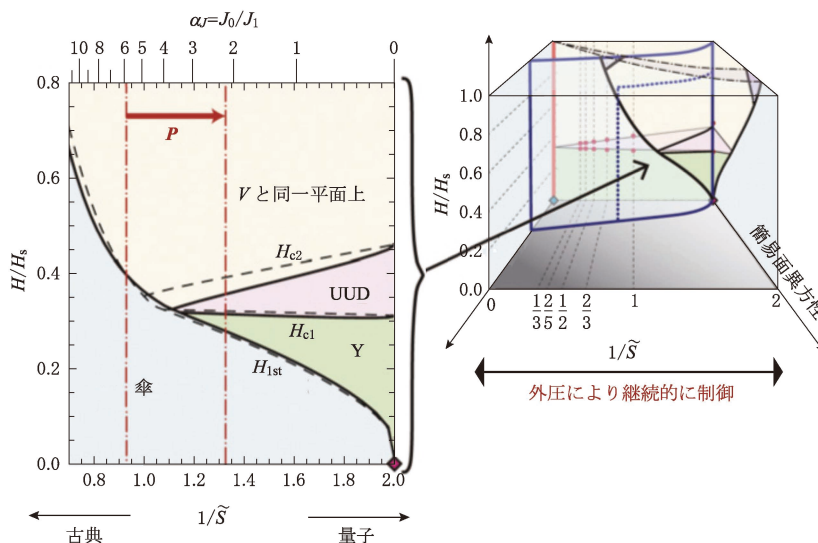
1.5 K, $H//c$ で観測された CsCuCl_3 の圧力下磁化過程。0.68 GPa 以上で、1/3 磁化プラトーが出現している[文献44)より]。

講演いただいた。その結果、東北大時代、世良先生はCsCuCl₃のことを本河先生から聞いて、長らく少し興味を持っていたらしい。一方、圧力下で1/3磁化プラトーが現れるということは、圧力で系の量子性が高まり、 H_c 付近の強磁場側で、第3図挿入図(右)のスピンの構造ではなく、up-up-down(UUD)スピン状態が安定化することを意味していて、その発現メカニズムに筆者らは興味を持ち、まず自前のMPMSを用いた詳細な圧力下磁気測定を行った⁴⁵⁾。ただ、データの解析と、理論解釈には強力な理論家が必要だった。そこで、三角格子反強磁性体のスピン-磁場等に関する磁気相図を深化させてきた、当時青山学院大学助教だった山本大輔氏(現 日大文理准教授)と、筆者は2019年11月17-22日にマレーシア Kuching で開催された14th Asia-Pacific Physics Conference 2019 (APPC14)で、オランウータン観光や毎晩の飲み会などを通して大変懇意となり、解析と理論解釈をしてもらうことになった。その成果が2021年Nature Commun. に出版された⁴⁵⁾。詳細は、論文⁴⁵⁾に譲るが、そのエッセンスは次の通りである。詳細な磁気測定と、世良先生らの転移磁場から、圧力は、磁気異方性にあまり影響しない一方、 c 軸方向の強磁性相互作用を減少させ、面内の反強磁性相互作用を増加させるので、CsCuCl₃の3次元性を減少させて、2次元三角格子反強磁

性体に近づいて行くため、 $S=1/2$ 2次元三角格子反強磁性体に特有な1/3磁化プラトーが発現したと定性的に解釈できた⁴⁵⁾。ただ、山本氏のすごいところは、このような通常の解釈に止まらず、squash mappingによって3次元系を実効的な2次元三角格子反強磁性体にマップしたことである(第6図)⁴⁵⁾。CsCuCl₃は、 c 軸方向に強い強磁性相互作用を持つが、これが非常に強い場合、あたかも c 方向のスピンの集まりを1つの大きなスピンとみなすことができる。そこで、squash mappingという手法で、 c 方向のスピンの集まりを実効的なスピン $\tilde{S}$ に変換し、実効的な2次元三角格子反強磁性体にマップした。その結果、第7図のように、「圧力の増大」は、実効的なスピン $\tilde{S}$ を持つ2次元三角格子反強磁性体の磁気相図にお



第6図 squash mapping の概念図[文献45)より]。



第7図

圧力下CsCuCl₃をsquash mappingして2次元三角格子反強磁性体相図に射影して得られた磁場(H/H_s)-(1/実効的なスピン $\tilde{S}$)相図。圧力印加が、(1/実効的なスピン $\tilde{S}$)の増大に対応し、1/3磁化プラトー(UUD)が出現することが理解できる[文献45)より]。

いて、「実効的なスピン $\tilde{g}$ を減少」させることに相当し、量子性が高まり、磁化過程が UUD 相をよぎるようになると解釈できるわけである(第7図)⁴⁵⁾。本来離散的であるスピンを、相図上であたかも連続的に変化させられるようにみなせるケースがあることを示したことは、大変興味深い。なお、CsCuCl₃に関する圧力下 THz ESR 測定でも、Y 相と UUD 相にそれぞれに対応すると思われる ESR モードの変化が観測されている。一方、本来の AFMR 計算は分子場近似で量子効果が考慮されないので、実効的に量子効果を取り入れた計算で ESR モードの変化を説明できないかと、現在筆者らは模索している。というわけで、CsCuCl₃の物語は、もう少し続きそうである。

§5 低次元有機導体のサイクロトロン共鳴

本河先生が1994年4月に東北大学金属材料研究所に異動し、筆者が独立して助教授になってまもない1995年1月17日5時46分に震源が浅いマグニチュード7.3の阪神・淡路大震災が発生した。震源が淡路島北部だったので、神戸市街から芦屋/西宮/宝塚などの阪神エリアは甚大な被害を被り、筆者ら家族は宝塚市野上の借家で被災し、仁川の伯母の望月和子と筆者の母のところへ避難することとなった。そして、阪急電車が寸断されているにもかかわらず、1週間後には損害を受けた機器の申請のため、三田経由の大回りで神戸大に出向いた。神戸大学は、硬い岩盤に立っているようで、建物自身にはほとんど被害がなかった。しかし、筆者らを悩ました本河先生手作りの炭酸ガスレーザーは、見事に横転していて、完全に破壊されていた。ただ、手作りのものは備品ではないので、補填されない。結局、カルシノトロン、ガン発振器などが被災し、これらは後に補填され、特に生産中止となっていたカルシノトロンに代わり、ロシア製の後進行波管(Backward traveling wave oscillator: BWO)が導入された。全国の国立大学の校費の一部が集められ、被災物品の補填に回されたと聞いている。ありがたいことであった。ただ、神戸大学の被災額より、大阪大学の被

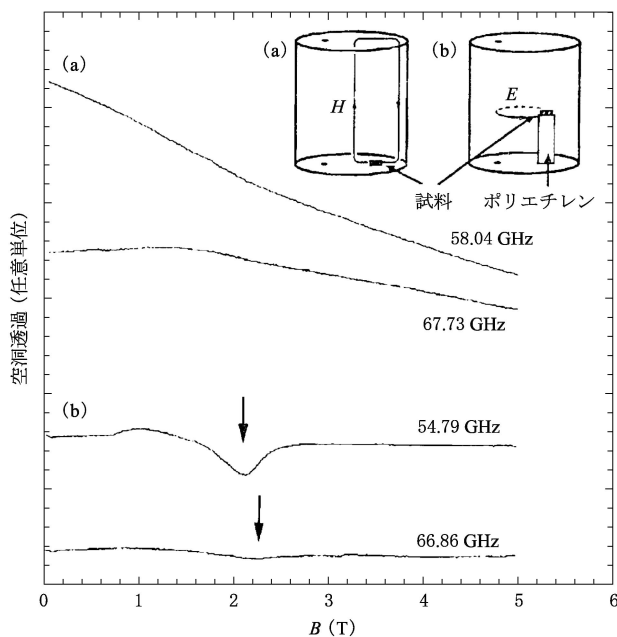
災額の方が大きいという珍事もあったらしい。そして、いろいろな事情から、帰りは歩いて5時間かかって帰るなど、その後も、さまざまな困難があったが、何とか耐えたのは、まだ、若かったということだろうか。

さて、震災から研究室が徐々に立ち直ってきて、磁性体だけでなく研究の幅を広げたいと考え、大学院生時代に関わっていた有機導体の研究をやってみようと考えた。ただ、ブランクがあり、有機導体研究のトレンドがわからないので、当時、東北大金研本河研の客員准教授や、共同利用で金研に入出入りしていたことから、隣の研究室の佐々木孝彦氏(現 金研所長)に弟子入りして、筆者のにわか勉強が始まった。その結果、BEDT-TTF系2次元有機導体のサイクロトロン共鳴観測が、神戸のTHz光源とパルス強磁場と相性がよからうということになった。当時、日本だとNIMSの宇治さんをはじめ世界中で、微小単結晶に電極をつけて磁場中で、シュブニコフドハース(SdH)振動を観測し、BEDT-TTF系2次元有機導体のフェルミ面や有効質量が議論されていた。一方、ほぼ唯一、オックスフォード大のJ. Singletonらが、 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄のサイクロトロン共鳴(CR)を観測し、CRの有効質量が、SdHの有効質量より小さいのは、電子間の強相関効果がCRで効かないからだ(Kohnの定理)と主張していた⁴⁶⁾。そこで、競争が少ないのでCRは参入する価値が高いと判断したわけだが、その結果、筆者らの論文は、絶えず、J. Singletonやその弟子のS. Hillと査読で戦わなければいけないこととなった。その結果、第3レフェリーまでもつれ込み、米国Tallahassee強磁場研究所のJ. Brooksに助けられたことが何度かあった。すでに故人となったJ. Brooksと神戸三宮のフグ屋にいった折、「ひれ酒はまずいので、ビールの方がいい。」と言っていたことが思い出される。一方、試料は当時売り出し中の分子研の鹿野田一司氏のBEDT-TTF系が、他の研究室との共同研究がまだなく、競合することがないので、いいだろうと佐々木先生に示唆を受け、鹿野田研との共同研究が始まった。さて、有機導体がいくら小さな結晶と言ってもTHz光は透過しないの

で、多数の結晶を並べて、結晶間の隙間を透過した THz 光強度を、InSb 検出器で観測しながら、パルス磁場を印加する測定となった。その結果、Singleton らが観測していない α -(BEDT-TTF)₂RbHg(SCN)₄ の CR 測定結果を、米国ユタ州 Snowbird で開催された合成金属の国際会議 (ICSM1996) で発表するまでにこぎつけた⁴⁷⁾。内容は、 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ で観測された CR に加えて、有効質量 $0.78m_0$ の CR を観測したというものであった。当時出席していたロシア系研究者 Kartsovnik に、そんなフェルミ面はないはずとえらく攻撃されたが、10年くらいのちに小さなポケットはあるかもということになり、和解した。この ICSM 会議関連で思い出深いのは、仏 Montpellier (ICSM1998) に引き続き、オーストリア Bad Gastein で開催された ICSM2000 のオープニングで、Schön 論文捏造事件の出発点ともいえる、そのベル研究所上司である B. Batlogg による伝説の基調講演を聞いたことである。当時、これを基調講演にもってきた Organizer の目利きはずごいなと思ったものだが、その後だんだんと雲行きが怪しくなっていた。

さて、上記のような測定法は、試料の並べ方に依存する部分があり、若干安定性に欠け、電磁波とのカップリングのコントロールが難しい側面があると思い始めたところ、金研の本河研にフランスの Goy が開発したミリ波 Vector Network Analyzer (MVNA) が導入され、共同利用で空洞共振器を用いた測定が可能となり、それを利用することになった。ただ、この測定法は Singleton らと同じということになり、測定法での差別化は困難となる。一方、当時日本では多数の化学者(たとえば、齋藤軍治、小林速男、加藤礼三、森初果など)が、この分野に参入していたので、欧米に比べ圧倒的に低次元有機導体試料のバラエティーが豊富で、国内で唯一低次元有機導体の CR を測定している筆者研究室のポジショニングと相まって、試料の差別化から Singleton らと対抗できると考えた。そ

して、MVNA を使った最初の測定を、当時大学院生だった大島勇吾氏が、田村氏(東邦大)の 2 次元有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂I₃ について行い、 α および β 軌道とも CR の有効質量が、SdH の有効質量より小さく、Kohn の定理が成り立っていることが示せた⁴⁸⁾。空洞共振器を使っているので、共鳴が H-coupling では観測されず、E-coupling でしか観測されないの、観測した共鳴が CR であることも示せた(第 8 図)。その後、大島氏は、空洞共振器内で、治具を使った角度変化で、東京都立大の西川さんから供給された擬 1 次元 (q1D) 有機導体 (DMET)₂I₃ の q1D periodic orbit resonance (q1D POR) を観測し、その解析が主論文⁴⁹⁾となり、Haldane 系の THz ESR で筆者の指導の元、博士を取得した木村尚次郎氏(現 東北大学金研強磁場センター准教授)に続き、2 人目の博士号取得者となった。大島氏は、D2 のおり、ポルトガルのポルトで開催された強磁場の国際会議 (RHMF2003) で、ポスドクに所望された Brooks のところへ行き、その後、理研の加藤礼三研究室



第 8 図

MVNA と円筒空洞共振器を用い、1.8 K, $B \perp$ 2 次元面で観測された θ -(BEDT-TTF)₂I₃ の CR. (a) H-coupling の場合、(b) E-coupling の場合。CR は、(b) の場合に観測されている [文献 48) より]。

研究員に雇用された。

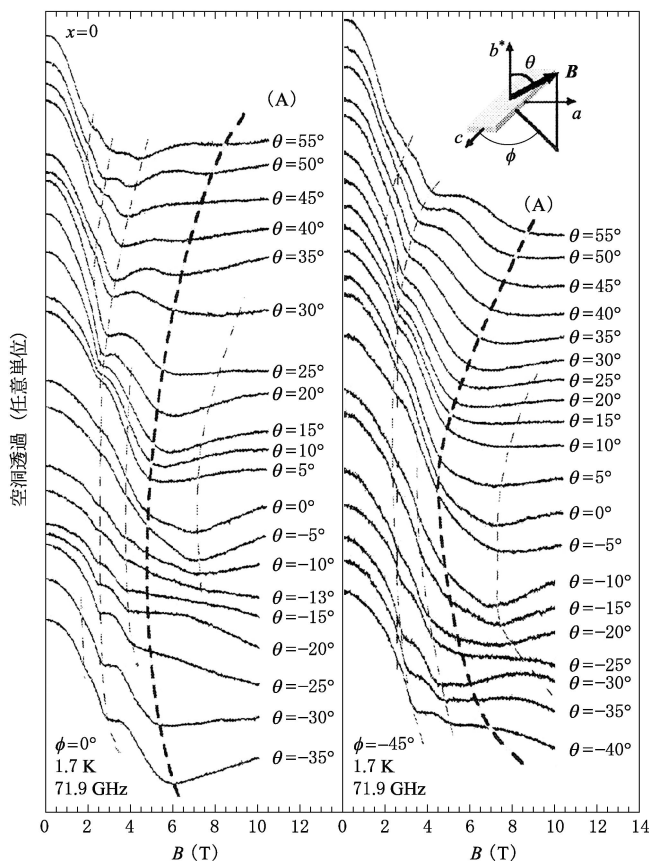
その後、MVNA を用いた有機導体の測定は、岡山大から M1 で筆者の研究室にやって来た木俣基氏に引き継がれた。木俣氏の最大の功績は、MVNA 測定に 1 軸回転型空洞共振器を開発し、導入したことである⁵⁰⁾。これにより、角度依存性測定の精度が、大島氏の (DMET)₂I₃ の結果よりかなり向上し⁵¹⁾、それを用いた山本氏と加藤先生の β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ)_{1-x}(F1-TCNQ)_x ($x=0, 0.05$) の磁気光学測定⁵²⁾で博士号を取得した(第 9 図)。木俣氏は、物性研助教を経て、金研野尻研の准教授となり、そこの共同利用で開発した 2 軸回転抵抗プローブは、25 T 超伝導マグネットとの組み合わせで多くのユーザーを獲得した。金研で開発した 2 軸回転抵抗プローブの原点が、大学院生のときの 1 軸回転型空洞共振器の開発にあ

ると思うと大変感慨深い。さて、金研の MVNA を用いた低次元有機導体研究は、優秀な博士課程学生を得たこともあり順調であったが、2002 年 3 月の本河先生定年後しばらくして、MVNA を管理していた金研の小山助教が鹿児島大に異動し、MVNA も移動したので、金研での測定は続けられなくなった。というわけで、総決算のレビュー論文を 2009 年に書いて⁵³⁾、金研の MVNA を用いた低次元有機導体研究は終焉を迎えた。

一方、2000 年頃、神戸大学理学部化学の加藤肇先生の多原子分子の高分解能レーザー分光の業績を背景に、省令センター設立の申請を行う話が持ち上がった。しかし、理学部各学科の人員規模が小さいので、化学から 3 ポスト、物理から 2 ポスト供出することとなり、物理学科で有機導体研究を始めていた筆者と、震災直後、金研から筆者の

研究室に赴任していた大久保助手が、物理学科で最も化学に近いと考えられたらしく、学部長に呼ばれて供出対象となった。結局、2001 年 4 月、分子フォトサイエンス研究センターが発足し、省令センター設立時の定番らしく、筆者はセンター異動とともに教授に昇任した。前述したように、そんなつもりで有機導体研究を再開したわけではないのだが、運命とは大変不思議なものである。

その後、筆者は定年まで多重極限(強磁場、高圧、マイクロ計測)THz ESR 装置の開発と応用に注力することになるが、紙数に限りがあるので、この部分は電子スピンスサイエンス学会(SEST)誌⁵⁴⁾に譲ることにしたい。なお、参考までに、戦後の物理系 ESR の歴史は、ESR 討論会 50 周年記念の折に編纂された「日本の ESR の歴史：物理学系」⁵⁵⁾と、その英語版⁵⁶⁾を参照いただき、多重極限 THz ESR 装置開発に関しては、SEST 学会賞受賞記事⁵⁷⁾が参考になるであろう。



第 9 図
1.6 K において β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ)_{1-x}(F1-TCNQ)_x ($x=0$) で観測された角度依存磁気光学スペクトル [文献 52) より]。

§6 最後に

振り返ると、あっという間だったが、自分の興味がおもむくまま、充実した研究生生活だったと思う。その原資となった多くの科研費や財団の支援に感謝したい。特に、神戸大学内のベンチャービジネスラボの活動から、工学系や農学系の先生がたに人脈が大きく広がり、その代表というべき阪大の藤原康文先生には、神戸大学唯一のカンタムデザイン社 SQUID 磁化測定装置を導入していたなど、お世話になるとともに、同学年として仲良くしていただき、感謝したい。また、科研費等の資金を背景に、国内外を飛び回り、国際および国内の EPR/ESR コミュニティーに大いに貢献できたことを誇りに思う次第である。なお、ここに記した研究活動は、多くの関係者の皆さまのサポートの上に成り立っており、すべてのお名前を記載することは不可能であるが、あえて以下の方々に謝意を表したい。長坂啓吾先生には、THz ESR への足がかりとなる遠赤外分光技術を指導いただいた。本河光博先生には、助手に採用いただき、磁性研究と THz ESR の手ほどきを受けて、それが現在までの研究につながった。そして、本河先生が東北大金研異動後、神戸大学理学部長もされた利根川孝先生には、ベンチャービジネスラボへの推薦、震災対応、昇任など、さまざまな支援をいただいたので、感謝したい。そして、この3先生がた全員、望月和子のお阪大大学におけるお知り合いであるので、とどのつまり行き着くところは「和子おばさん、ありがとう」ということかと思う。さて、筆者は福井大学客員教授の継続と、2025年4月から関西大学非常勤講師として化学の学生に力学を教えることとなる。科研費も継続するので、しばらくは多重極限 THz ESR の開発にも関わっていくことになりそうである。

【参考文献】

- 1) J. Kanamori: J. Phys. Chem. Solids **10** (1959) 87.
- 2) T. Moriya: Phys. Rev. **120** (1960) 91.
- 3) 芳田奎：磁性(岩波書店, 1991).
- 4) T. Nagamiya, K. Yoshida, and R. Kubo: Advance in Phys. **4** (1955) 1.
- 5) 金森順次郎：日本物理学会誌 **61** (2006) 640.
- 6) K. Motizuki and T. Nagamiya: J. Phys. Soc. Jpn. **11** (1956) 93.
- 7) 望月和子, 井門秀秋, 伊藤忠栄, 森藤正人：金属間化合物の電子構造と磁性(大学教育出版, 2007).
- 8) H. Ohta, K. Homma, and K. Nagasaka: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4390.
- 9) R. J. J. Visser, S. Oostra, C. Vettier, and J. Voiron: Phys. Rev. B **28** (1983) 2074.
- 10) H. Ohta, K. Nagasaka, H. Takeuchi, I. Harada, Y. Sugawara, and H. Iwasaki: Phys. Rev. B **37** (1988) 7691.
- 11) H. Ohta, K. Fukuda, N. Kitamura, and M. Motokawa: J. Phys. Colloques **49** (1988) C8 1457.
- 12) M. Motokawa, H. Ohta, K. Fukuda, N. Kitamura, T. Hirano, and K. Yamazaki: Physica B **155** (1989) 340.
- 13) H. Ohta and M. Motokawa: in *Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds* eds. A. Kotani and N. Suzuki (World Scientific, Singapore, 1993) p. 316-326.
- 14) J. des Cloizeaux and J. J. Pearson: Phys. Rev. **128** (1962) 2131.
- 15) Y. Endoh, G. Shirane, R. Birgeneau, P. Richards, and S. Holt: Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 170.
- 16) F. D. M. Haldane: Phys. Lett. **93A** (1983) 464; Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1153.
- 17) H. Ohta, T. Nanba, K. Lehnert, S. J. Allen, M. Motokawa, F. Iga, and M. Kasaya: J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 341.
- 18) H. Ohta, D. Donnelly, and M. Motokawa: J. Magn. Magn. Mater. **104-107** (1992) 777.
- 19) W. Lu, J. Tuchendler, M. von Ortenberg, and J. P. Renard: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3716.
- 20) H. Nojiri, H. Ohta, S. Okubo, O. Fujita, J. Akimitsu, and M. Motokawa: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3417.
- 21) H. Tanaka, K. Takatsu, W. Shiramura, T. Kambe, H. Nojiri, T. Yamada, S. Okubo, H. Ohta, and M. Motokawa: Physica B **246-247** (1998) 545.
- 22) 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) 2464.
- 23) H. Nojiri, H. Kageyama, Y. Ueda, and M. Motokawa: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 3243.
- 24) T. Sakai and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 867.
- 25) T. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. B **72** (2003) 53.
- 26) S. Kimura, M. Matsumoto, M. Akaki, M. Hagiwara, K. Kindo, and H. Tanaka: Phys. Rev. B **97** (2018) 140406.
- 27) H. Ohta: J. Phys. Soc. Jpn. **92** (2023) 081003.
- 28) M. Yoshida, K. Shiraki, S. Okubo, H. Ohta, T. Ito, H. Takagi, M. Kaburagi, and Y. Ajiro: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 117.
- 29) H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, H. Takahashi, and T. Sakurai: Appl. Magn. Res. **1-2** (2024) 33.
- 30) I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 799.
- 31) H. Ohta, K. Yoshida, T. Matsuya, T. Nanba, M. Motokawa, S. Hosoya, K. Yamada, and Y. Endoh: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 2921.

- 32) H. Ohta, N. Yamauchi, T. Nanba, M. Motokawa, S. Kawamata, and K. Okuda: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 785.
- 33) S. Kimura, K. Kaneko, H. Ohta, and M. Motokawa: Physica B **201** (1994) 115.
- 34) H. Ohta, S. Imagawa, H. Ushiroyama, M. Motokawa, O. Fujita, and J. Akimitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 2870.
- 35) M. Sumikawa, H. Ohta, M. Motokawa, H. Kikuchi, and H. Nagasawa: Physica B **201** (1994) 123.
- 36) 目方守, 足立公夫: 固体物理 **17** (1982) 491.
- 37) H. Nojiri, Y. Tokunaga, and M. Motokawa: J. Phys. Colloques **49** (1988) C8 1459.
- 38) T. Nikuni and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3268.
- 39) H. Ohta, S. Imagawa, M. Motokawa, and H. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3011.
- 40) H. Ohta, S. Imagawa, M. Motokawa, and H. Tanaka: Physica B **201** (1994) 208.
- 41) H. Ohta, S. Imagawa, M. Motokawa, and E. Kita: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 4467.
- 42) M. Mino, K. Ubukata, T. Bokui, M. Arai, M. Motokawa, and H. Tanaka: Physica B **201** (1994) 213.
- 43) M. Motokawa, M. Arai, H. Ohta, M. Mino, H. Tanaka, and K. Ubukata: Physica B **211** (1995) 199.
- 44) A. Sera, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Sera, and K. Inoue: Phys. Rev. B **96** (2017) 014419.
- 45) D. Yamamoto, T. Sakurai, R. Okuto, S. Okubo, H. Ohta, H. Tanaka, and Y. Uwatoko: Nat. Commun. **12** (2021) 4263.
- 46) J. Singleton *et al.*: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2500.
- 47) H. Ohta, Y. Yamamoto, K. Akioka, M. Motokawa, and K. Kanoda: Synthetic Metals **86** (1997) 1913.
- 48) Y. Oshima, H. Ohta, S. Okubo, K. Koyama, M. Motokawa, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita: Synthetic Metals **120** (2001) 853.
- 49) Y. Oshima, M. Kimata, K. Kishigi, H. Ohta, K. Koyama, M. Motokawa, H. Nishikawa, K. Kikuchi, and I. Ikemoto: Phys. Rev. B **68** (2003) 54526.
- 50) M. Kimata, K. Koyama, H. Ohta, Y. Oshima, M. Motokawa, H. Nishikawa, K. Kikuchi, and I. Ikemoto: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 4930.
- 51) M. Kimata, Y. Oshima, K. Koyama, H. Ohta, M. Motokawa, H. Nishikawa, K. Kikuchi, and I. Ikemoto: J. Low Temp. Phys. **142** (2006) 523.
- 52) M. Kimata, Y. Oshima, H. Ohta, K. Koyama, M. Motokawa, H. M. Yamamoto, and R. Kato: Phys. Rev. B **75** (2007) 045126.
- 53) H. Ohta, M. Kimata, and Y. Oshima: Sci. Technol. Adv. Mater **10** (2009) 024310.
- 54) <https://sest.gr.jp/publications/journals/>
- 55) 太田仁: 電子スピンスサイエンス **9** (2011) 100.
- 56) H. Ohta: EPR newletter **24** (2014) 7.
- 57) 太田仁: 電子スピンスサイエンス **14** (2016) 4.

アグネ技術センター 発行

楽しい

金属化合物の単結晶育成と物性

大貫惇睦 著 A5判 114頁 定価1,980円(本体1,800円+税)

【単結晶育成の入門書】

主に磁性や超伝導の対象となる、遷移金属や希土類・アクチノイド化合物の単結晶育成のノウハウが満載。化合物の単結晶育成を通して、物性物理学にチャレンジしてほしいという著者の願いが込められた1冊。

はしがき

第1章 はじめに

第2章 状態図

2.1 Fe-Cの状態図

2.2 全率固溶系

2.3 共晶系

2.4 包晶系

2.5 溶け合わない系

第3章 電気炉

第4章 単結晶育成

4.1 各種の単結晶育成法

4.2 チョクラルスキー法

4.3 帯溶融法

4.4 浮遊帯溶融法

4.5 焼鈍法

4.6 エレクトロトランスポート法

4.7 ウィスカーの育成法

4.8 フラックス法

4.9 ブリッジマン法

4.10 化学輸送法と蒸気析出法

4.11 圧力合成と圧力による物質開発

第5章 おわりに

索引