

Title	量子固体V(講義ノート)
Author(s)	長岡, 洋介
Citation	物性研究 (1979), 32(2): 153-161
Issue Date	1979-05-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/89782
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

講義ノート

量子固体 V

京大・基研 長岡洋介

§ 8. 固体 ^3He の核磁性 II — 低温における相転移 (続)

前回の議論に若干の補足を行って、この節を終りたい。

Landau 流の現象論に基づいて、一次相転移が生じるには、自由エネルギーの秩序パラメータ m による展開の m^4 の係数が負でなければならないとする前回の議論は、相転移が無秩序の状態から秩序状態へ 1 ペンだけ起るとした場合のことである。Hetherington-Willard¹⁾らが示したように、(8. 18) のような 2 段階の相転移が起っているとすれば、この議論はあてはまらない。しかし、Prewitt-Goodkind²⁾の実験が示す帯磁率の大きさなどには、やはり大きな K の値を仮定しなければ説明できないのである。³⁾

実験の問題としては、まず上の二次の相転移があるかどうかを確認する必要がある。他方、理論としては例えば (8. 17) のようなパラメータの値を認めうるかという問題がある。明らかに、この値は表 4 の計算値と合わない。計算値が全体として小さすぎる問題は、表 4 と関係して述べたように、計算に用いた波動関数が交換積分に効く裾の広がりまでは正確でなかったということに帰せられるかも知れない。しかし、 J_2/J_1 、 K/J_1 の比に関しては計算値の方が自然で、それがともに 1 のオーダーになるとはいかにも考えにくい。原子の 0 点振動が大きいとは言っても、固体をなしている限り各原子は各格子点に一応は局在しているはずで、波動関数の重なりが 1 のオーダーになることはないだろう。したがって、交換に加わる原子の数が増すほど交換積分の値は小さくなると予想される。(8. 17) の値はその点でも予想に反しているのである。

このパラメータの値は、4 体交換までを考慮した (6. 1) のモデルに基づいて得られた。このモデルは (5. 25) の展開を 4 体までで打切ったものである。ある展開を、例えば始めの 4 項で打切る近似は、第 4 項が第 3 項に比べて十分小さいときに、第 5 項は第 4 項よりもさらに小さいだろうと予想して採用されるのが普通であろう。(8. 17) のように 4 体交換積分が 2 体や 3 体と同じオーダーになるとすれば、5 体以上の交換積分が 4 体に比べて小さかろうと予想する根拠は認められない。(8. 17) の数値は、こ

長岡洋介

れを認めれば5体以上の交換積分を無視した近似自体の根拠が疑わしいものになる、という矛盾した数値であると言わねばならない。

この矛盾を解く一つの可能性は、4体がこれほどは大きくなく、しかし同時に5体以上も無視できないという状況なのだと考えることであろう。6体交換まで考えると、6スピン相互作用も生じることになり、低温でどのような核スピン秩序相が生じるか、すぐには分からない。結局、理論的アプローチはこのあたりまでにして、何が起きているかを実験的に確かめるべき段階であると言うべきなのかも知れない。

§ 9. 固体 ^3He の核磁性 III — 秩序相の実験的検証

低温の秩序相に関して、これまで実験的に測定されているのは、エントロピーと帯磁率の温度変化のみである。スピンの秩序状態を調べるもっとも有力な方法は、もとより中性子回折である。ところが、 ^3He の場合は中性子をあてると中性子を吸収する確率が高く、その実現は困難である。

中性子回折でスピンの秩序状態を調べるのは、いわば箱の中に何が入っているかを知るために、いきなり箱の蓋を開いて中をのぞきこむようなものである。蓋があかなければ、われわれは外から箱を叩いたり、振ってみたりして、中のものが何かを推理するしかない。考えようによっては、その方が楽しい仕事である。固体 ^3He の核スピン秩序状態がなんであるかを知るために、何をすることができるかを考えてみたい。

9-1 相図の確定

図 21 は外部磁場がある場合の Hetherington-Willard¹⁾ の理論と、Kummer ら⁴⁾ による実験との比較である。ここでさし当り問題になるのは、高温側の 2 次相転移が存在するかどうかであろう。

もう一つ興味があるのは、外圧を増したとき転移点がどのように変るかである。すでに述べたように、交換相互作用は体積に敏感に依存するから、転移点は圧力が増して体積が減少すると急速に低くなると考えられる。交換相互作用が全体として小さくなるばかりでなく、 J_2/J_1 , K/J_1 等の比も変るから、相転移の起こり方、秩序状態の性質も変る可能性がある*)

*) 直感的には、体積が減少するとハード・コアによる邪魔の効果の大きい 2 体交換が 3 体・4 体よりも早く減少し、 K/J_1 の比は大きくなるように思われる。はたしてどうか。

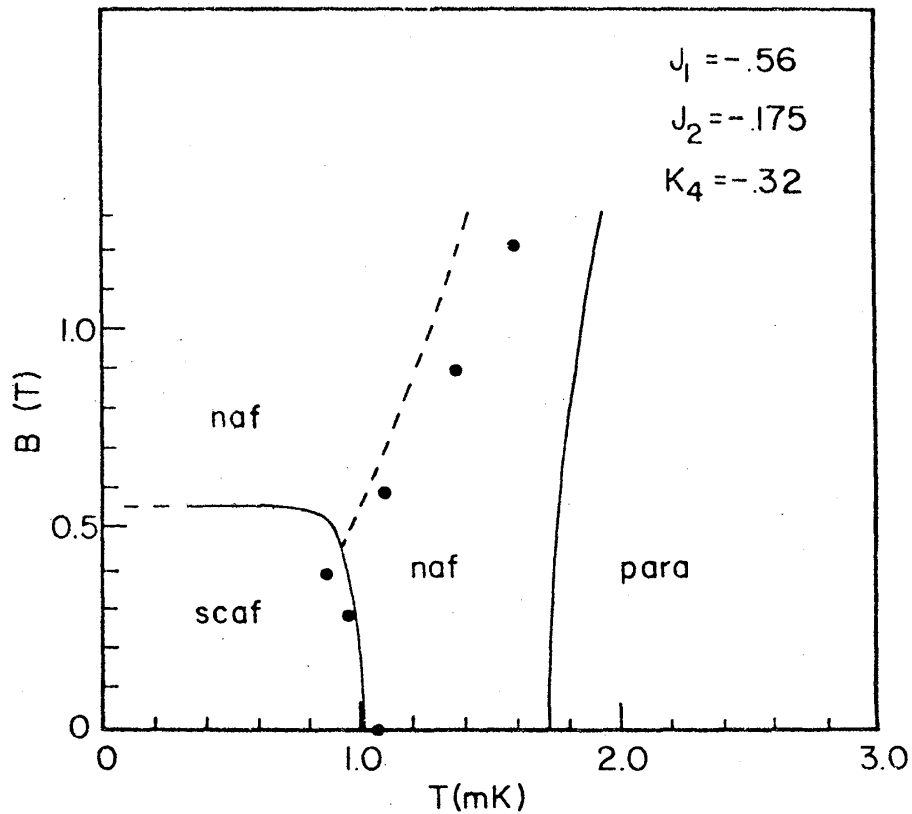


図 21 固体³He核スピン系の温度-磁場面における相図。実線，点線はHetherington-Willardの理論。点はKummerらによる実験。

9-2 結晶構造

核スピンの秩序状態が，NAFにせよSCAFにせよ，立方対称を崩さない限り，結晶構造も転移点以下でbccから変ることではない。小さな体積変化が期待されるだけである。しかし，かりに前節で述べたような4スピン相互作用ばかりでなくもっと高次のスピン相互作用が効いていたり，複雑なスピン格子相互作用が重要な役割をしているような場合には，スピン状態が立方対称性を失っている可能性も否定できない。そのときは，結晶構造もbccから変形しているであろう。変形の大きさは，(8.7)と同じように考えてつぎのように与えられるであろう。

$$\frac{\delta \xi}{\xi} \sim \frac{z|J|}{Mc^2} \frac{d \ln |J|}{d \ln \xi} \quad (9.1)$$

ただし， ξ は変形を起こす格子の座標である。 $d \ln |J| / d \ln \xi \sim 10$ とすれば，(9.1)はほぼ 10^{-3} となる。これは大きく見積り過ぎている危険があるので，この格子変形が精密なX線回折によって観測できるかどうかは，ちょうどボーダーライン上という所であろう。

長岡洋介

9-3 帯磁率の異方性

交換相互作用のみを考えている限り、核スピン系の性質に異方性は存在しない。いまの場合、異方性の原因として考えられるのは磁気双極子相互作用である。すなわち

$$\mathcal{M}_{\text{dip}} = 4 \mu^2 \sum_{i>j} \left[\frac{\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j}{R_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{R}_{ij})(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{R}_{ij})}{R_{ij}^5} \right] \quad (9.2)$$

μ は核磁子である。(9.2)の大きさのオーダーは、 R を最隣接原子間距離にとると、 $V = 24 \text{ cm}^3/\text{mol}$ のとき $R = 3.7 \text{ \AA}$ であるから

$$\frac{4 \mu^2}{R^3} \cong 1.5 \times 10^{-8} \text{ K} \quad (9.3)$$

となる。交換相互作用に比べて4桁も小さい。しかも、スピン状態が立方対称性を持つ場合には

$$\langle \mathcal{M}_{\text{dip}} \rangle = 0 \quad (9.4)$$

となる。したがって、異方性は \mathcal{M}_{dip} の2次のエネルギーとして始めて現れる。分子場近似に基づく2次摂動の計算結果は、 $T = 0$ で、副格子 α の副格子磁化を m_α として、

$$E_A = A \sum_{(\alpha, \beta)} [m_{\alpha x}^2 m_{\beta x}^2 + m_{\alpha y}^2 m_{\beta y}^2 + m_{\alpha z}^2 m_{\beta z}^2] \quad (9.5)$$

$$A = \frac{2}{\Delta E} \left(\frac{4 \mu^2}{R^3} \right)^2 \quad (9.6)$$

ΔE は幅格子 α, β 上のスピンの対のむきを反転させたときの、分子場近似によるエネルギーの増し高である。異方性エネルギーの大きさは、ほぼ

$$E_A \sim \frac{E_{\text{dip}}^2}{|J|} \sim 10^{-12} \text{ K} \quad (9.7)$$

と非常に小さい。 $A > 0$ であるから、磁化容易軸は

$$\begin{aligned} \text{NAF} & \left. \begin{array}{l} \text{SCAF} // \end{array} \right\} \rightarrow (1, 1, 1) \\ \text{SCAF} \perp & \rightarrow \begin{cases} (1, 0, 0) \\ (0, 1, 0) \end{cases} \end{aligned} \quad (9.8)$$

及びそれと同等な方向である。

このように異方性エネルギーが小さいので、通常の大さきの磁場に対しては、スピンは帯磁率が最大になる配置にいわゆる spin-flop を起こしてしまい、ほとんど等方的な

磁性体として振舞う。したがって、異方性を見るには、単結晶について 1 G 以下の弱磁場での実験がなされなければならない*)。その結果は、NAF, SCAF // か SCAF ⊥ かの区別を明瞭に与えるはずである。

9-4 NMR

要するに、反強磁性共鳴 (AFMR) を観測しようというのである。外部磁場 0 のときの反強磁性共鳴の振動数は

$$\omega_{AF} \sim \sqrt{|J|E_A} \sim E_{dip} \quad (9.9)$$

の程度である。その大きさは 1 KHz の程度だから、振動数だけから言えば観測可能である。とくに、1 次相転移が起る転移点の上の温度領域でスピンの秩序状態が出現しているかどうかを確かめる上で、AFMR は重要な手がかりを与えるだろう。低温側でどのような秩序状態が出来ているかを知るには、磁場をかけて共鳴の異方性を調べる必要がある。

ただし、AFMR の観測可能性に関しては、巾の問題が残っている。巾に効く機構としては、波数 $k = 0$ のスピン波が表面や格子欠陥の効果で $k \neq 0$ のスピン波に緩和する過程が考えられる。したがって、巾には試料の質の問題もからんで来る。検討すべき問題が残されている。

9-5 スピン波の光学モード

AFMR は、かりに観測できたとしても、スピン構造の如何にかかわらず存在するはずのものであるから、スピン構造の決定にはさらに定量的な解析を必要とする。それに対し、Utsumi-Izuyama⁵⁾ は NAF と SCAF とにはスピン波のスペクトルに質的な差があることを見出した。それは、SCAF ではスピン波に光学モード ($k = 0$ で $\omega \neq 0$) が存在することである。

例として SCAF // の場合を考え、異方性エネルギーは無視する。四つの副格子を図 22 のように a, b, c, d と名付ける。各副格子の磁化の平衡値からのずれを $\delta m_a \sim$

*) 最近の実験技術の進歩は、このような弱磁場の測定を可能にしているのご教示を、物性研・菅原忠先生からいただいた。後述の NMR は、巾の点で問題があり、帯磁率の測定がもっとも有望であろうとの御意見であった。

長岡洋介

δm_d とすれば、 $k = 0$ のスピンのモードとして

$$\begin{aligned} \text{I} & \begin{cases} \delta m_a + \delta m_b + \delta m_c + \delta m_d \\ \delta m_a - \delta m_b + \delta m_c - \delta m_d \end{cases} \\ \text{II} & \begin{cases} \delta m_a + \delta m_b - \delta m_c - \delta m_d \\ \delta m_a - \delta m_b - \delta m_c + \delta m_d \end{cases} \end{aligned} \quad (9.10)$$

がある。I, IIの組はそれぞれ結合して固有モードを形成するが、このうちIIが

光学モードになるのである。一様な振動磁場とカップルしてNMRとして観測されるのはIの方であり、異方性エネルギーを考えていないから、振動数は通常のゼーマン振動数 $\omega_Z = 2\mu H$ となる。光学モードの振動数も磁場に依存するが(図23), $H = 0$ における振動数は、 J_1, J_2, K_F のみが0でないとして

$$\omega_0^2 = 64 K_F (2J_1 - 3J_2) \quad (9.11)$$

と与えられる。

このモードはNMRでは観測できない。しかし、交換相互作用の強い体積依存性によって、格子振動と強くカップルしているため、超音波によって共鳴を見ることが理論的には可能なはずである。融解曲線上では $\omega_0 \sim 100$ MHzのオーダーとなり、超音波としては高い振動数であるが、圧力が増せば ω_0 は急速に減少するから、その点は問題ない。ここでも、観測可能性に関しては、実験技術的な問題を別にすれば、スピンの波の問題が重要になってくるであろう。

以上は、比較的常識的な方法である。固体 ^3He に固有な何かの性質を利用し、スピンの波の秩序状態を探る新しい手段はないものだろう

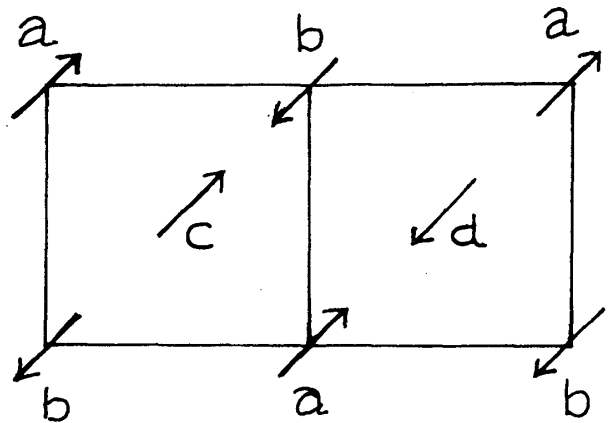


図22 SCAF // 相のスピンの構造と副格子

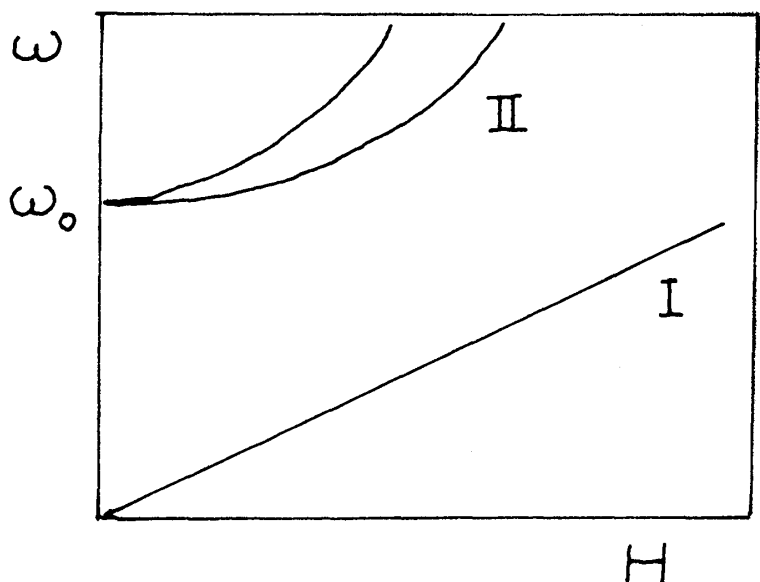


図23 SCAF // 相の $k = 0$ スピン波振動数の磁場依存性。

うか。

長くなったが、これで固体 ^3He の核磁性の話を一応終える。次節からは、量子固体特有のもう一つの性質、固体内の欠陥とくに空格子点の量子力学的な運動の問題について論じたい。

§ 10. 量子固体内の空格子点

量子固体においては、各原子は格子点に局在せず、格子点から格子点へとトンネル効果によって量子力学的な運動をする。この運動がなんらかの形で観測にかかるためには、原子が互いに区別し得なければならない。前節までに述べたことは、核スピンによって区別できる場合であった。もう一つの可能性は、不純物が含まれている場合である。 ^3He 中の ^4He 、 ^4He 中 ^3He はまわりと区別できるから、その運動はいろいろな形で観測できる。空格子点も同様である。動き易さから言えば、ハード・コアによる邪魔がないから空格子点をもっとも有利である。そこで、この節以後では主として空格子点に注目し、その運動とそれに伴ういろいろな効果について論じたい。

空格子点の運動が現象に効いていると見られている実験事実としては、(1) NMR の T_1 、(2) 比熱の二つがある。

(1) NMR のスピン格子緩和時間 (T_1)

固体 ^3He の NMR の T_1 の温度依存性は、模式的に書くと図 24 のようになる。⁶⁾ T_1 に効く機構は温度領域によって異なるが、空格子点の運動が効くと考えられているのは、I の領域である。一般に、スピンの緩和の起こる機構は、核スピン間の双極子相互作用による磁場がなんらかの乱雑な運動によってゆらぎ、この磁場のゆらぎによってスピンの反転するものである。空格子点は、もしそれが存在すれば、その位置の移動は ^3He 原子どうしの位置の交換に比べてはるかに起こり易いから、双極子場の変動を起こす機構としてもっとも有効であろう。したがって、熱的に励起された空格子点が比較的多数存在する高温の領域では、 T_1 に対して空格子点をもっとも効くことになる。温度が下がれば空格子点の数は急速に減少するから、 T_1 は長くなり、ついには他の機構にとってかわれることになるのである。

1 ケの空格子点を形成するに要するエネルギーを ϕ とすれば、空格子点の数は

$$n_v = Ne^{-\phi/k_B T} \quad (10.1)$$

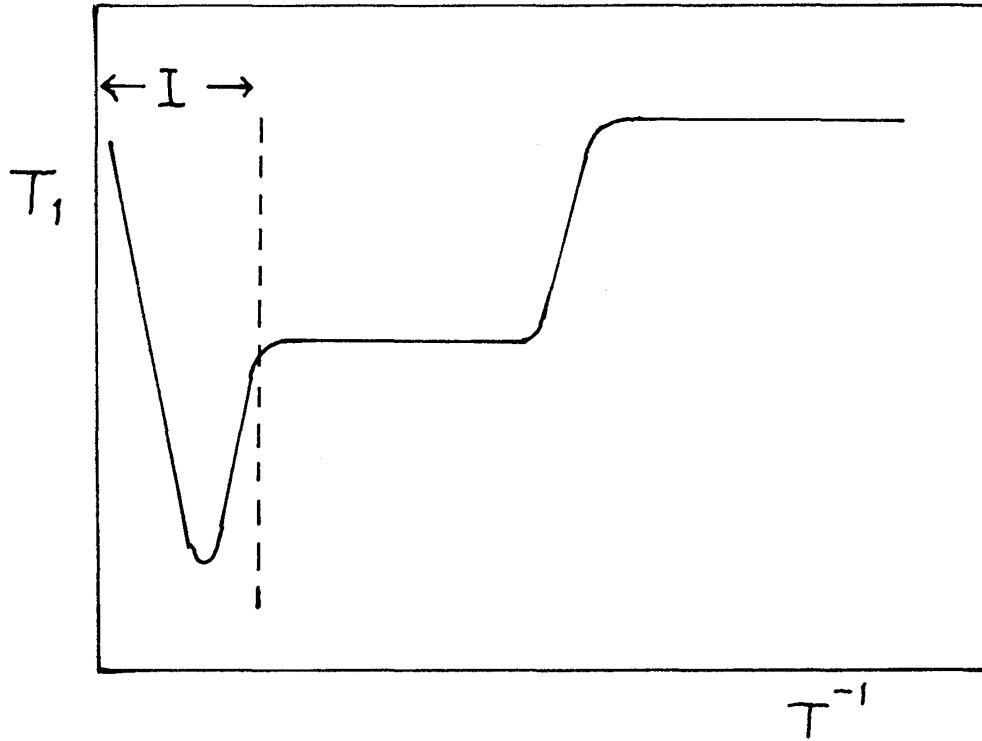


図 24 固体³HeにおけるNMRの T_1 の温度依存性。

であり、緩和時間は n_v に比例する。したがって、 T_1 の温度依存性から ϕ を決めることができる。

(2) 比熱

ϕ の値が比較的小さければ、空格子点の熱的な励起は比熱にも効く。

Greywall⁶⁾は比熱の精密な測定から、低温領域の比熱はスピンの寄与($\propto T^{-2}$)と格子比熱($\propto T^3$)の和で(7.10)のように与えられることを示した。同時に、高温領域の測定結果が単純に格子比熱として説明できない分を含むことも見出した。この余分の比熱 ΔC_{ex} が空格子点の励起によるとすれば、 $k_B T \ll \phi$ のとき

$$\Delta C_{\text{ex}} \propto \frac{\phi^2}{T^2} e^{-\phi/k_B T} \quad (10.2)$$

となる。したがって、

$$\ln [T^2 \Delta C_{\text{ex}}] = \text{const} - \phi/k_B T \quad (10.3)$$

左辺の量を $1/T$ でプロットすれば直線が得られ、その勾配から ϕ が決まるはずである。

Hetherington⁸⁾はGreywallのデータをこのように解析して図25を得た。図は明らかに直線からはずれている。これをどう説明し得るだろうか。(この節、未完)

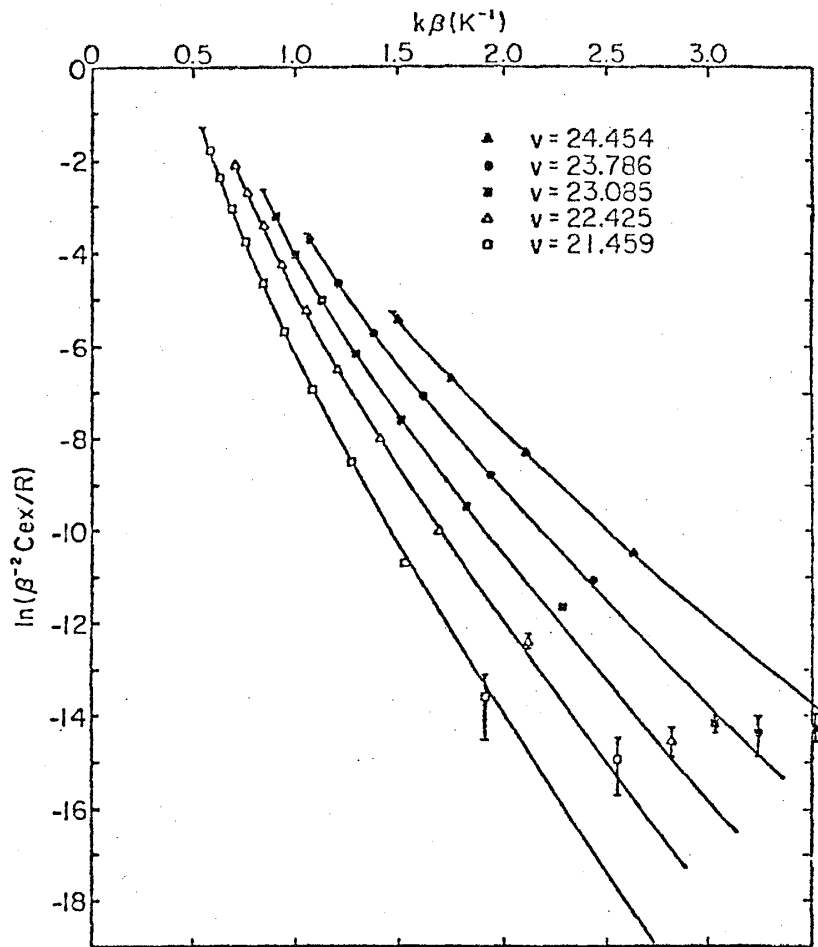


図 25 固体³He における「空格子点による」比熱の温度依存性 (Hetherington⁸⁾による)。

参 考 文 献

- 1) J.H. Hetherington and F.D.C. Willard, Phys. Rev. Letters **35** (1975), 1442.
- 2) T.C. Prewitt and J.W. Goodkind, Phys. Rev. Letters **39** (1977), 1283.
- 3) I. Okada and K. Ishikawa, Prog. Theor. Phys. **60** (1978), 11.
- 4) R.B. Kummer, R.M. Mueller and E.D. Adams, J. Low Temp. Phys. **27** (1977), 319.
- 5) K. Utsumi and T. Izuyama, Prog. Theor. Phys. **58** (1977), 44.
- 6) Review として
R.A. Guyer, R.C. Richardson and L.I. Zane, Rev. Mod. Phys. **13** (1971), 532.
- 7) D.S. Greywall, Phys. Rev. **B15** (1977), 2604.
- 8) J.H. Hetherington, J. Low Temp. Phys. **32** (1978), 173.