

スピン・パイエルズ転移における磁場効果

神戸大・理・原田 勲

最近1次元的 charge transfer 塩の研究が実験・理論両面から精力的に進められ、それらから実にバラエティーに富んだ現象(例えば CDW, SDW, super conductivity 等)を示すことが明らかになりつつある。これらの系を記述する Hamiltonian は、fermi energy に近い電子のみがこれらの現象に重要な役割を果たし他の電子は原子(又は分子、以後簡単のため原子と書く)と共に運動すると仮定すれば次の様に書ける:

$$H = H_e + H_p, \quad (1)$$

$$H_e = -\sum_{i,s} \{ t_{i, i+1} c_{i,s}^\dagger c_{i+1,s} + h.c. \} + \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,s} c_{i,s}^\dagger c_{i,s} c_{i-s}^\dagger c_{i-s},$$

$$H_p = K/2 \sum_i (u_{i+1} - u_i)^2 + \sum_i \frac{1}{2} M \dot{u}_i^2,$$

where

$$t_{i, i+1} = t_0 - \alpha (u_{i+1} - u_i)$$

$c_{i,s}^\dagger$ ($c_{i,s}$) は着目する電子の creation (annihilation) operator, V_0 はいわゆるハバードタイプの電子相関を表わす parameter, K は原子間のバネ定数, M は原子の質量, α は格子変位による transfer 積分の変化の大きさを表わし電子-格子相互作用項を生じる。着目する電子は1次元運動するものとし、一方格子系は3次元であるとする。格子系が3次元であるとみなすことにより、この系は様々な相転移が可能な系となる。Hamiltonian (1) で記述される系は t_0, V_0, α の相対的な値の大きさにより様々な状態を示すことが知られている。¹⁾ 更に(1)式で表わされる系にははかくれた重要な parameter 電子数が存在し、電子数の変化によっても系には又多様な状態が出現する。ここでは特に $V_0/t_0 \rightarrow \infty$ の極限に注目する。

$V_0/t_0 \rightarrow \infty$ で half-filled の時、電子は電子相関のため各 site に局在化し、いわゆる Mott insulator となる。その場合にはスピンの自由度のみが生き残り Hamiltonian は

$$H = \sum_i J_{i, i+1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + H_p \quad (2)$$

と書くことが出来 $J_{i, i+1}$ は t_0^2/V_0 程度の大きさで見積もれる。系は1次元 S-1/2 ハイゼンベルグモデルとして記述される。(2)式で記述される系の磁場下でどんな振舞いを示すかを調べることが本研究の目的である。

(1)式 a 極限としての(2)式 a Hamiltonian で記述される物質に TTF-CuBDT, MEM-(TCNQ)₂ 等がある。²⁾ ただし V_0/t_0 の値を見積もるのほかに、¹⁾ 常に議論のあるところである。上記の物質ではより直接的に高温領域で帯磁率、比熱の測定が行われその結果が1次元 S-1/2 ハイゼンベルグモデルの厳密解 (Bonner & Fisher による数値計算) により見事に再現されること¹⁾ 示されこれらの物質が(2)式の Hamiltonian で十分記述され得ること¹⁾ 確かめられている。²⁾ さてこれらの帯磁率、比熱の測定がなされた温度 T_c ($12\text{ K for TTF-CuBDT and } 20\text{ K for MEM-(TCNQ)}_2$) で各量に異常のあることが見出され、のちにそれぞれ1次元鎖方向の原子の dimerization に依ることが Xray と中性子散乱によって明らかにされた。²⁾ 以下に見るようにこの構造相転移は通常の Peierls (P) instability と非常に密接な関係があり、我々はこれを spin-Peierls (SP) instability と呼ぶ。この構造相転移が(2)式の Hamiltonian で表わされるような磁気的原因によるものであることと更に確かめるために系に磁場を印加して実験が行われ相図も決定された。これは予期されたように磁場に敏感であることが確かめられたのと同時に、これ等の物質が強磁場下でゼロ磁場下での秩序相と異なる秩序状態が実現されていることが発見され、再び SP 系が注目されるようになった。残念ながら現在のところ強磁場下の実験は磁化測定に限られており、新しい秩序相の詳細は実験的には確定していない。以下我々はこの問題を理論的立場から考察する。

良く知られているように(2)式のスピノ・オペレーターは Jordan - Wigner 変換により spin less fermion 表示に書き換えることができる。交換相互作用定数 $J_{i, i+1}$ は(1)式の $t_{i, i+1}$ と同様スピノ間の距離に依り

$$J_{i, i+1} \approx J_0 - V_c J_{i, i+1} (u_{i+1} - u_i) \quad (3)$$

と展開される。更に変位 u & u' は phonon 座標で書き換えて Fourier 変換をほどこすと(2)式は以下のように書ける:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - g\mu_0 H) C_{\mathbf{k}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} N g \mu_0 H + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} V(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) C_{\mathbf{k}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_3} C_{\mathbf{k}_4} \\
 & + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{g}} g_1(\mathbf{k}, \mathbf{g}) (b_{\mathbf{g}} + b_{\mathbf{g}}^{\dagger}) C_{\mathbf{k}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} + \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 + \mathbf{g}} g_2(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3, \mathbf{g}) (b_{\mathbf{g}} + b_{\mathbf{g}}^{\dagger}) C_{\mathbf{k}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_3} C_{\mathbf{k}_4} \\
 & + \sum_{\mathbf{g}} \omega_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{g}}^{\dagger} b_{\mathbf{g}}, \quad (4)
 \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{\mathbf{k}} = J_0 (\cos \mathbf{k} - 1) & , & V(\mathbf{k}) = J_0 \cos \mathbf{k} \\
 g_1(\mathbf{g}) = V_c J_{i, i+1} / \sqrt{2M\omega_{\mathbf{g}}} & , & g_2(\mathbf{k}, \mathbf{g}) = i g_1(\mathbf{g}) \{ \sin \mathbf{k} + \sin(\mathbf{k}-\mathbf{g}) - \sin \mathbf{k} \}
 \end{aligned}$$

$$g_2(k, \beta) = g(\beta) (1 - e^{-\beta}) e^{-\beta k}.$$

ここで格子定数は1とした。 c_k^\dagger (c_k) 及び b_k^\dagger (b_k) はそれぞれ spinless fermion 及び phonon の creation (annihilation) operator である。我々はここで次の様なことに気づく。① (1) 式の $V_0/\epsilon_0 \rightarrow \infty$ の極限としての (2) 式 \Rightarrow Jordan-Wigner 変換により再び fermion 系としての (3) 式のように書かれその時再び電子相関に対応する項が生じる。② 通常の P 系の電子数は SP 系での magnetization に対応する。③ 磁場は chemical potential の働きをする。ただし注意すべきことは通常の電子系では電子数が保存され chemical potential は電子数によって決定されるのに対して、SP 系では磁場が与えられ magnetization はその磁場の下での系の free energy の minimum になるよう決定されることである。このことは、電子系の言葉で言い換えば状態密度無限大の reservoir が存在する P 系と等価となる。④

(4) 式は電子相関を含む系であり厳密な取扱いは現在のところ不可能である。そこで我々は以下のような2つの mean-field 近似を行なう。即ち電子相関の項に Hartree 近似、電子-格子相互作用項に断絶近似を用いる。

1) Hartree 近似

例えば (4) 式の H_3 項

$$H_3 = J_0/N \sum_{k_1+k_2=k_3+k_4} \cos(k_2-k_3) c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4}$$

を fermion operator の 2 次の形に reduce する。即ち

$$\begin{aligned} H_3 &= J_0/N \sum (\cos k_2 \cos k_3 + \sin k_2 \sin k_3) \\ &\times \{ c_{k_1}^\dagger c_{k_4} \langle c_{k_2}^\dagger c_{k_3} \rangle + \langle c_{k_1}^\dagger c_{k_4} \rangle c_{k_2}^\dagger c_{k_3} - \langle c_{k_1}^\dagger c_{k_4} \rangle \langle c_{k_2}^\dagger c_{k_3} \rangle \\ &\quad - c_{k_1}^\dagger c_{k_3} \langle c_{k_2}^\dagger c_{k_4} \rangle - \langle c_{k_1}^\dagger c_{k_3} \rangle c_{k_2}^\dagger c_{k_4} + \langle c_{k_1}^\dagger c_{k_3} \rangle \langle c_{k_2}^\dagger c_{k_4} \rangle \} \\ &= 2J_0/N \sum_k \left\{ \xi(0) - \eta(0) \cos k \right\} c_k^\dagger c_k - J_0 N \{ \xi^2(0) - \eta^2(0) \}, \quad (5) \end{aligned}$$

where

$$\xi(0) = 1/N \sum_k \langle c_k^\dagger c_k \rangle,$$

$$\eta(0) = 1/N \sum_k \cos k \langle c_k^\dagger c_k \rangle.$$

上記 Hartree 近似に於て我々は normal average $\langle c_k^\dagger c_{k'} \rangle = n_k \delta_{kk'}$ のみを残し $\langle c_k^\dagger c_{k-g} \rangle$ 等の anomalous average は捨てた。もし $\langle c_k^\dagger c_{k-g} \rangle$ 等を残し完全に self-consistent に決めれば H_3 の項より、電子-格子相互作用定数がゼロの場合でも系は有限温度で相転移を生じ電子系がその場合完全1次元系であることと矛盾する。この矛盾は明らか

4)に Hartree 近似によるもので、我々はこの困難を取り除くため Pytte³⁾の提唱した Hartree 近似を採用した。才5項についても同様の Hartree 近似を行なえば(4)式は次の様になる:

$$H = \sum_k (E_k - gM_0H) C_k^\dagger C_k + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k, q} G(k, q) (b_q + b_{-q}^\dagger) C_k^\dagger C_{k-q} + \sum_q \omega_q b_q^\dagger b_q \quad (6)$$

where

$$E_k = J_0 \{ (1-2\eta(0)) \cos k - 1 + 2\xi(0) \},$$

$$G(k, q) = c(q) \{ (1-2\xi(0)) \sin q - (1-2\eta(0)) (\sin k - \sin(k-q)) \}.$$

(6)式は(1)式で $V_0=0$ としたものと同型で、ただし $E_k, G(k, q)$ には温度に依存する量が含まれていることに注意しよう。このことから通常の P 系に用いられている計算方法⁴⁾がこの系に対しても有効であること、他、 $V_0=0$ での P 系での物理現象、例えば polyacetylene で最近話題となっているソリトン問題⁵⁾が実は $V_0/t_0 \rightarrow \infty$ の SP 系でも同様に重要な問題となること⁶⁾が容易に推測出来る。

ii) 漸熱近似

通常の P 系で用いられる近似、電子系と格子系の decoupling^{2,4)}を用いる。即ち

$$\tilde{H}_e = \sum_k (E_k - gM_0H) C_k^\dagger C_k + \sum_{k, q>0} \{ \Delta_q(k) C_k^\dagger C_{k-q} + h.c. \} \quad (7)$$

$$\tilde{H}_p = \sum_q \omega_q b_q^\dagger b_q + \sum_{q>0} \{ \delta_q (b_q + b_{-q}^\dagger) + h.c. \}$$

where

$$\Delta_q(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} G(k, q) \langle b_q + b_{-q}^\dagger \rangle,$$

$$\delta_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k G(k, q) \langle C_k^\dagger C_{k-q} \rangle.$$

\tilde{H}_p を対角化することにより $\langle b_q \rangle$ 等⁷⁾ $\langle C_k^\dagger C_{k-q} \rangle$ 等 fermion 系の平均値で書き直される故、それ等を $\Delta_q(k)$ に代入すれば \tilde{H}_e のみで系はとじる。更に instability を起す phonon の波数ベクトルはネステイング条件より $Q = 2k_F$ とし Q の高調波 lQ (l は整数) は全て取り入れる。

i), ii) の近似を用いると結局我々の問題は Hamiltonian

$$\tilde{H}_e = \sum_k (E_k - gM_0H) C_k^\dagger C_k + \sum_{k, l} \{ \Delta_l(k) C_k^\dagger C_{k+lQ} + h.c. \} \quad (8)$$

を対角化し、 $\Delta_l(k)$ は self-consistent に決定することに帰着する。

一般には l の sum は無限まで行うことになるが、その場合には無限次元の固有値問題を解かねばならず実行不可能である。そこで高調波を無視する近似がよく用いられる。しかし Q が commensurate に近い状態を考察する時、例えば $Q = \pi$ から $Q \neq \pi$ への相転移を問題にする時等には高調波の役割は本質的に重要でこの近似は意味がなくなる。そこで我々は Q に制限を加えそのかわり高調波の効果は全て厳密に取り入れる。即ち $nQ = 2m\pi$ (n, m は整数) なる Q のみ考える。ただし $n \leq 29$ とする。そうすれば incommensurate ($m \rightarrow \infty$) 状態についてもかなりの確度で推測可能となるであろう。(以下では簡単のため $m=2$ 以外全て incommensurate (IC) と呼ぶ) 温度は fermi 分布関数によって導入される。有限温度では single particle excitation のみで考慮されることを注意しておく。

ここで後のため $\Delta_l(k)$ の意味を考えておこう。簡単のため $\Delta_l(k)$ の k -dependence を落として考えると格子変位の平均値 $\langle u_m \rangle$ は Δ_l を用いて次のように書き表わされる:

$$\langle u_m \rangle \sim \sum_l 2|\Delta_l| \cos(2lQ R_m - \phi). \quad (9)$$

即ち我々の計算は n site の周期性を持つ任意の格子変形を考えた下での fermion 系のエネルギーを計算する。格子の変位は Fourier 級数に展開されその係数 $|\Delta_l|$ は fermion 系のエネルギーを minimum にするよう self-consistent に決定される。 $Q = \pi$ では $\langle u_m \rangle \propto 2|\Delta_{\pi}|(-1)^m$ となり $Q \rightarrow \pi$ ($m \rightarrow \infty$) では $|\langle u_m \rangle|$ の envelope が局所的にくみれた状態(ソリトン状態)が高調波の成長により可能となる。我々は数値計算上の制約から $n \leq 29$ に限った計算を行なったがこれは見方を換えればソリトンが n 格子間隔に並んだいわゆる 'ソリトン格子' 状態を調べているとも言える。

以上の様な処方案により各温度、各磁場、各 Q の値について u の magnetization, order parameter, 及び free energy を計算した。結果の詳細は原論文⁶⁾にゆだねる。ここでは相図のみを示す。用いた parameter は TTF-CuBDT に相当と思われぬ値で J_0 は高温相 (normal (N) state) での帯磁率より決められた値 $J_0 = 77 \text{ K}$, $g_{int} = 2g^2(\pi)/cJ_0$ は $H=0$ での $T_c^0(0)$ を実験値 11.1 K に合わせるように決められた値 $g_{int} = 0.21$ 。ここで c は $\omega_g = c|\sin \theta/2|$ により与えられるものである。これ以外に adjustable parameter が存在しないことを強調しておく。図では磁場は J_0 で温度は $T_c^0(0)$ で規格化した。左を用いている。C-N 及び IC-N 相転移温度はそれぞれ等しい 2 次相転移であることを仮定して求めたもので実線で示されている。一方 C-IC 相転移は 1 次相転移となり両者の free energy の比較より求めたもので一長鎖線で示されている。実験結果は周囲に \bullet で示した。近似 i), ii) を考えれば計算結果と実験結果の一致は満足すべきものと

言える。ただ IC-N 相転移温度の磁場依存性は他の相転移温度のそれに比べ著しく一致が悪い。

IC-N 相転移温度は超強磁場で再び磁場と共に急激に高温側にシフトしている。これは一見奇妙に見える。何故なら $Q = \pi$ の時にゆける unklapp processes が最も強く、従って Q が π からはずれるに従って unklapp processes は急速に弱くなり T_c^{IC} は磁場と共に低温側にシフトすると考えられるからである。ところが Q がある程度小さくなると次の様な事実を考慮しなければならぬことに気づく。即ち 1次元の cosine band では half-filled の場合 ($Q = \pi$) fermi energy での状態密度が最低で Q が小さくなるに従って fermi energy での状態密度は急速に増加する。言い換えれば instability に陥り下る fermion の数が Q の減少と共に増加し T_c^{IC} を上げる働きをする。従って上記2つの効果を考慮すれば我々の計算結果は自然に理解される。 $Q \rightarrow 0$ で再び T_c^{IC} がゼロに近づくのはその極限で電子数そのものがゼロに近づくことを考えれば当然のことである。強磁場下での T_c^{IC} の異常な振舞いに対する実験的検証が望まれる。

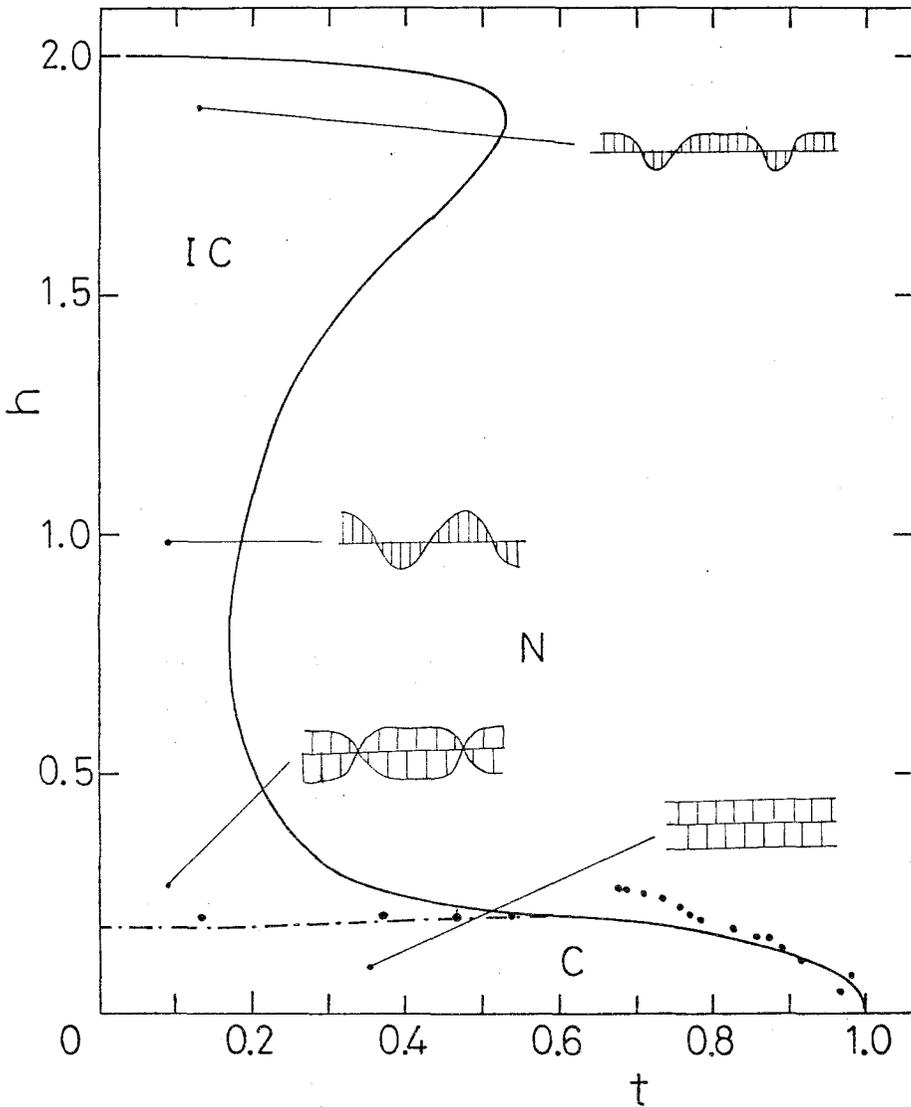
C-IC 相転移は簡単に次の様に理解出来る。即ちゼロ磁場の場合 spin は2コづつ pair を作り (dimerize) singlet を構成することによってエネルギーの利得を計っている。(dimerization energy と呼ぶ) 弱磁場ではゼーマンエネルギーを犠牲にしてもなお dimerization energy の利得は大きい。しかし磁場がどんどん強くなるに従って系は磁化してゼーマンエネルギーの利得を計ろうとする。その際系は一概に磁化するより局所的に pair をこわしその部分で磁化を担って他の大部分は依然 dimerization を起こしている状態 (ソリトン) が系の非線型性より可能で、その状態がその磁場下で最も安定な状態となる。これが C-IC 相転移の直感的な説明である。ICに移った後は磁場と共にソリトンの密度が増加し系の磁化が増す。 $Q \sim \pi/2$ 位では格子変形はもはやソリトンと呼ぶよりむしろ単一の Q で表わされるパターンを構成。しかし再び $Q \rightarrow 0$ では高調波の役割が重要となり、今度は normal な domain に格子変形が局在化した (その場所に fermion は trapped した) 状態が表われ、この状態も又ソリトン状態として記述される。^{?)}

以上考察してきたように SP 系は通常の P 系での特徴を再現するばかりでなく、磁場によって一つの系で電子数を half-filled から empty に対応する状態まで変化させるユニークな系で、電子数変化に伴う非線型現象を研究する上でも貴重な系と言える。我々の研究はその様な系を理解する第一歩と考えている。今後の実験・理論 両面からの更なる進展が切に望まれる。

最後にこの研究の共同研究者でもある小谷氏(阪大・理)の日頃の有益な議論に対し心から感謝します。

References

- 1) Y. Toyozawa : 本研究会報告.
- 2) For review, see J.W. Bray, L.V. Interante, I.S. Jacobs and J. C. Bonner : "Extended Linear Chain Compounds", Vol III, Plenum to be published.
- 3) E. Pytte : Phys. Rev. 10 (1974) 4637.
- 4) A. Kotani and I. Harada : J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 535.
- 5) W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger : Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1698.
- 6) I. Harada and A. Kotani : to be submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 7) P. B. Shaw and G. Whitfield : Phys. Rev. B 17 (1978) 1495.



図

スピン・パイエルス系の相図

実線は C-N, IC-N 二次相転移温度を示し、一長鎖線は C-IC 一次相転移温度を示す。●は実験²⁾により得られた相図である。磁場は J 。温度は $T^C(0)$ で規格化された t, H を用いている。各領域での格子変形パターンが schematic に描かれている。