

三角格子ハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態

東京大学物性研究所 平川 金四郎

序

本研究の動機は三角格子ハイゼンベルグ型反強磁性体 (Triangular Lattice Heisenberg Antiferromagnet: TALHAF) の基底状態はどんなものだろうか? という問いに答えることである。

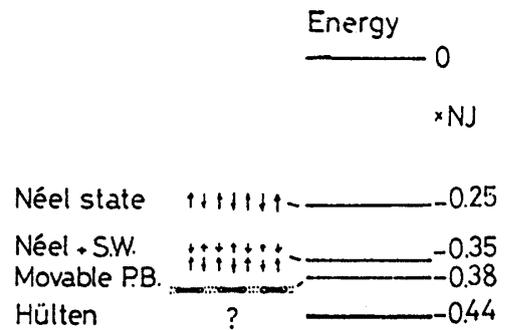
1973年 Anderson¹⁾ は $S=1/2$ の TALHAF について論じ、その基底状態は古典的な Néel state とは似てもつかぬものであることを示唆した。同氏の論旨は大凡次のようなものである。

氏はまず最も簡単な例として、exact に解けているということに頼りになし 1D の $S=1/2$ のハイゼンベルグ反強磁性 (HAF) を考えた。オ1図に示す通り Néel 状態は低いエネルギーを帯びない。スピン波 (S.W.) 近似を取入れることによって、幾分改善されるが、尚 Hulthén の考えた厳密解には遠い。氏はここで movable valence bond (singlet pair) を考えたと、他のモデルよりも一層真実のエネルギーに近づくので、正しい解は、そういった性格を持つものだろうと考えた。

同じ考えをおし進めて、TALHAF ($S=1/2$) を議論する。この場合も、Néel 状態は、それに S.W. state をまぜて手直ししても、まだ Ground state energy (はつまりは分りぬが) 遠いらしい。movable pair bond picture をとると極めて低いエネルギー状態が得られそうだとこのことを委分法で推定した。(オ2図) Pair bond を random に分布させるという出発点での状態は、多くの縮退を含み、スピン対を交換して行って元の状態に戻れるような多くの path がありうると考えられる。この時は Bose 凝縮が起ることも考えられる。但し Fermi-liquid のように local coherence のみがある場合も考えられる。多分 Bose 凝縮が起っている場合は多分連続的に低エネルギー励起があり、局所的な coherence のある時は、singlet \rightarrow triplet \rightarrow 励起する gap があるだろうという。

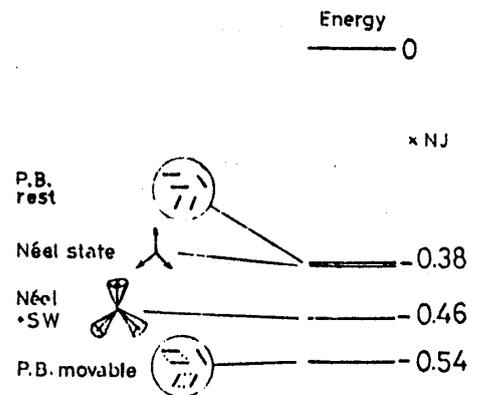
Anderson の考え方は Fizekas がさらに具体的モデルで検討を加えた。²⁾ 彼等は Ising ハミルトニアンの中にだけ XY 項が含まれる系を具体的にしらべた。この場合も基底状態は、

1D HAF $S=1/2$



オ1図 1次元ハイゼンベルグ系

2D Δ Lattice HAF

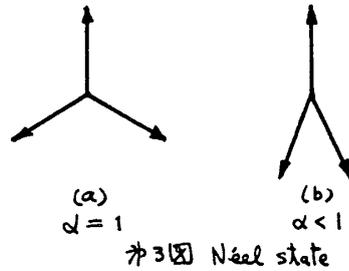


オ2図 三角格子ハイゼンベルグ系

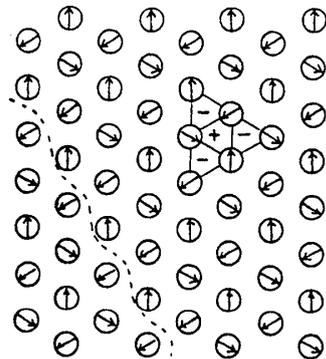
Néel 状態でないことを energy が d と共に linear に下ることによって証明した。 Néel 状態はオ3図 (a)(b) に示す通り、当然スピンの角度配列を作る。

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z + J \frac{\alpha}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (S_i^+ S_j^- + S_j^+ S_i^-) \quad (1)$$

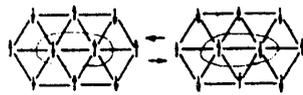
空間的には、(a) はオ4図に示すごとく、chirality の order でもある、異な chirality の order 向には domain wall が出来ているものと思われる。こ



れに対し Fazekas はオ5図のような \pm -antiparallel のスピン格の中に interchangeable な spin pair があるようなものを考える。格の中では Weiss 場が相殺しているのど、pair 内でのスピンの交換に関しては縮退がある。このような interchangeable spin pair (ISP) が出来るだけ多く作るような、低 energy 状態を探索した。

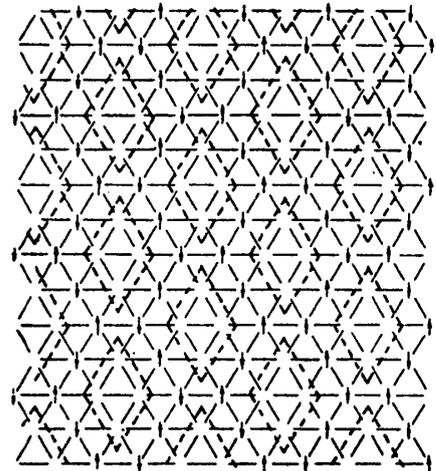
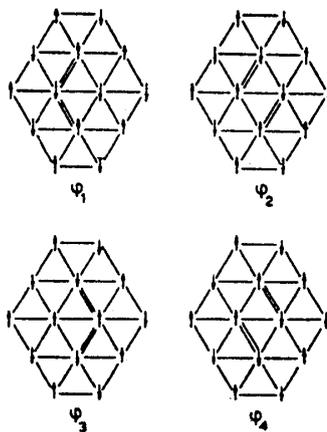


オ4図 Néel state $\alpha = 1$
 \pm は異なる chirality を示す。



オ5図 ISP, 格内の2つのスピン

オ6図はそうした試みの1つである。これは格の中には2つの ISP を含むものど4通りの configuration が考えられ、その linear combination をとることにより energy が下る。6図の右は "Solid" な Frame の中には ISP が決まらぬものど、これでもオ7に Néel state より energy が下



オ6図 出来るだけ多くの ISP を作る...

っていい。この Solid の枠をくわして、2倍多くの ISP を作るパターンも考えられ、しかし任意の α に対し best な状態はまだ見つからない。

§2 TALHAF を形成する V 化合物

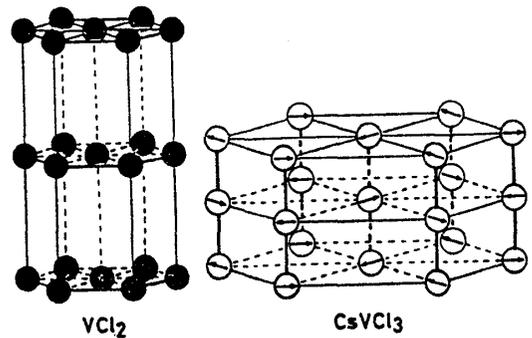
以上の考察は、すべて $S = 1/2$ の場合であるが、現実にそのような物質はない。もし $S = 3/2$ がまんすのなら以下述べたような化合物がある。量子効果は若干うすれど、 S が少し大きくなって、本質的には、上述の如き効果が期待されどとして実験を開始した。実

験は多くの方々に協力を依頼し、中性子回折、NMR、ESR、磁化率等がすでに興味ある結果を出している。

取上げた物質は $CsVCl_3$ と VX_2 であるが、いづれも V の電子状態は酷似している。3d 電子軌道は立方対称の結晶場では分裂して lowest singlet A_{2g} を作る。これは Ni^{2+} に似ている。しかしスピン軌道相互作用定数は Ni の時の $\sim 1/10$ で極めて小さいので $S=3/2$ の異方性項 (D-term) は殆んど零に近い。事実上記物質の g は極めて 2 に近く且つ等方的である。従って極めてハイゼンベルグ性の良いモデルケースである。

結晶系は $CsVCl_3$, VX_2 共に hexagonal で、前者は c 軸方向に 1D 的 AF の鎖のみならず、面内 (鎖向) が AF 的 TALHAF を作る。 VX_2 は V の配置のみならず、丁度 $CsVCl_3$ を面内で圧縮し c 軸方向に引延した形 (オ7図) をしており、遂に 2D 的な TALHAF である。

現在迄に知られている構造、諸定数は、オ1表通りである。



オ7図 $CsVCl_3$, VX_2 の構造

オ3 実験結果

3.1 中性子散乱

(i) $CsVCl_3$ (4)

この物質は $S=3/2$ の極めて優れた 1D, HAF である。Ni²⁺ の測定によれば、 χ は 500K 付近に存在する山をもち、典型的 1D HAF にふるまう。高温磁化率の解析から彼等は、 $T=-115K$ を得ているが、中性子のスピン波散乱によると春のように大きい値を示す。くちがいは $S=3/2$ であり量子効果を思わせる。

● スピン構造 $T < T_N$

面内でスピンのオ7図のように 120° 構造をとっていると、一応磁気散乱 (ブラッグ) 強度が説明出来る。が後に述べた部分的なオ-ダ (POS) でも説明出来るであろう。 120° 構造をとったとした時、最大のモーメントは $S=3/2$ なる期待されるものの、40% に過ぎない。

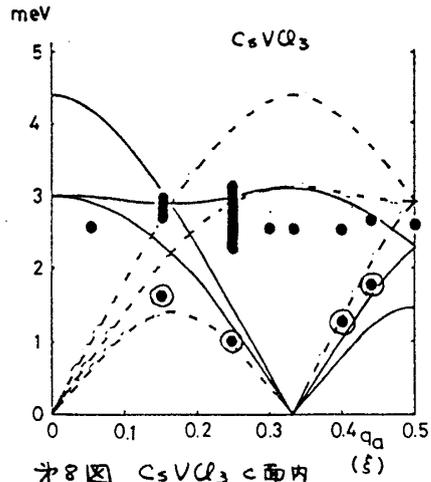
● 磁気モーメントの温度変化

オ1表

| | $CsVCl_3$ | VCl_2 | VBr_2 | VI_2 |
|---------------------|---------------------------------------|---------|--------------------------------------|--------|
| 結晶構造 | $CsNiCl_3$ 型 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ | | CdI_2 型 $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$ | |
| a (Å) | 7.228 | 3.58 | 3.75 | 4.03 |
| c (Å) | 6.030 | 5.80 | 6.21 | 6.71 |
| Spin (V^{2+}) S | $3/2$ | | $3/2$ | |
| g factor g_a | 1.978 | — | 1.994 | — |
| g_c | 1.971 | — | 1.992 | — |
| J_c (K) | -169 (s.w.) -115 (X) | | very small | |
| J_a (K) | -0.05 (s.w.) | -23 | -16 | -6 |
| Weiss temp Θ | ~ 600 | -437 | -335 | -143 |
| T_N | 13.3 | 36.0 | 29.5 | 16.3 |
| character | 1D | 2D | | |

モード自体が小さいこともさることながら、温度変化は異常で $T < 4\text{K}$ 以下では $T \rightarrow 0$ に向って、Bragg 散乱強度が減少し、モードがへりあにみえる。これはスピンの ac 面内方向に傾くなど、いうことでは説明出来そうもない。が今はこれ以上ふれないうことにする。

奇妙なことは c 面内方向に關する S.W. 励起(?) スペクトル (※8図) である。⁵⁾ それは約 2.5meV にたなびく g_a による強い強度の励起の存在である。これに反し Bragg 点 ($g_a = 0.333$) から出る acoustic S.W. のモードは強度が弱く、又両者の温度依存性も異常で、 $T \rightarrow 0$ で g_a によるモードのみ強く残る。 $T > T_c$ ではこのモードは消失する。⁵⁾ 最近同じ試料を BNL で、や、詳しく測定したと、それによつて ⊙印で示した部分は本当はないうらしいという。一種の spurious peak であるという。真疑の程は明確でないが、 g_a によるモードは確かにあるという。図中実線は $D=0$ として 120° 構造を仮定した S.W. の計算曲線、点線は reduced zone scheme にした散乱強度 0 の曲線である。結論的には S.W. の計算は全く合わない。Continuous symmetry をもつ系でありながら、acoustic S.W. がないうとすると、そして gap があるとする、これは新しい問題である。



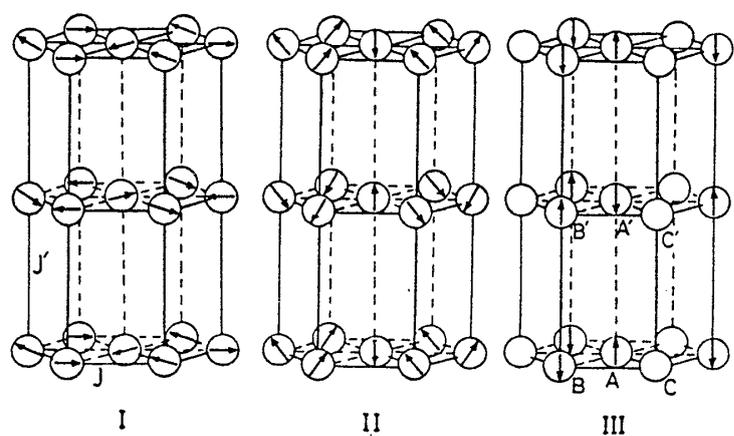
※8図 CsVCl_3 c 面内 励起スペクトル

(ii) VX_2

VCl_2 , VBr_2 , VI_2 はいづれも磁氣的性質がよく似ている。たゞ VI_2 だけは $T_N = 16.3\text{K}$ から温度を下げると 14.4K で1次の相転移を起して、別の colinear な構造に移る。ここでは VBr_2 について主に述べる。 VCl_2 は非常によく知っている。

● スピン構造 ⁶⁾

1口で言うと、 $T < T_N$ では、きりと構造が定められたとは言えない。が※9図に、もっともらしいと思われの構造を3つ示した。いづれも、 c -面内では3倍の格子周期を与え、面内では2倍の周期の構造となっている。このうち I, II は共に Néel state だ、たゞ II ではスピンを ac 面内に立てたものである。III は思いきってスピンの3つの副格子 ABC の内、AB 2つを AF (180°) 的にオーダさせれば para だ残すという partially ordered state (POS) のモデルである。このモデルは Ising 系では考え易いが H-系では、一見



※9図 VX_2 に対する3つのモデル

I, II は Néel state, III は POS

考えにくいように思われる。しかし、
 表2にみられるように、このモデルが $T \ll T_N$ の回折強度に最もよく一致する。特に $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 反射がそうである。表内での () はその Bragg 散乱強度を中心として現れる散漫散乱強度を加えた値である。こゝでスピン磁気モーメントは model III の場合といえども、 $S = 3/2$ の 80% しかない。

表2

| | | | | VCl ₂ | | | |
|-----|-----|-----|---|------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | | | | I _{obs} | I _{cal} ^I | I _{cal} ^{II} | I _{cal} ^{III} |
| 1/3 | 1/3 | 1/2 | M | 8.8 (12.5) | 15.7 | 18.6 | 14.4 |
| 1/3 | 1/3 | 3/2 | M | 0.6 ± 1.0 | 4.8 | 3.3 | 1.3 |
| 2/3 | 2/3 | 1/2 | M | 1.2 | 2.4 | 2.4 | 2.9 |
| | | | | VBr ₂ | | | |
| 1/3 | 1/3 | 1/2 | M | 24.6 (35.0) | 32.3 | 39.0 | 30.5 |
| 1/3 | 1/3 | 3/2 | M | 2.3 ± 3.0 | 10.4 | 7.4 | 2.9 |
| 2/3 | 2/3 | 1/2 | M | 3.9 | 5.4 | 7.5 | 6.5 |

● Diffuse scattering

通常、diffuse scattering (含 Critical scattering) は T_N 付近にのみ現れ $T < T_N$ では急激に減少して零になる。即ち staggered mode で $T \rightarrow T_N$ に向うにつれ、中は狭く、強度は強くなり、 T_N の散散に向う。VX₂ で出てくる強い diffuse scattering はこれと非常に異なり、 $T > T_N$ 広い温度領域に亘って $\sim 3\alpha$ 程度の SRO を思わせる diffuse scattering が現れるが、強度も形も $T \rightarrow T_N$ に向う時、著しくは変化する。後で Bragg 散乱は tail 無しに急に出現する。 $T < T_N$ では、Bragg 散乱が立たない diffuse scattering の強度はへて行くが、その強さも著しく減少はせず、形も変らず $\sim 10^\circ\text{K}$ までは現れ続ける。(表10図)。このことは LRO は出来ていないが、 0°K でも尚スピンは固まっているという印象をいだかせる。この Diffuse scattering は、 CsVCl_3 , VX₂ すべてに現れる現象である。但し VI₂ の collinear phase では現れないことを注意しておく。

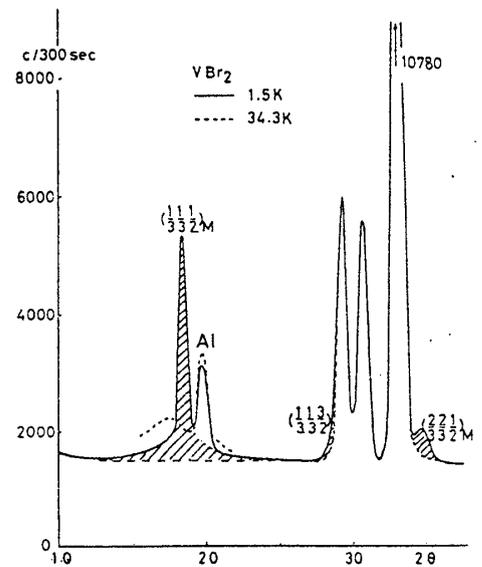


表10図 VBr₂ の Powder diffraction

● 自発磁化の温度変化

通常の 2(3)D 系では自発磁化は S.W. 励起に伴って減少して行く。2D 系の代表的な non-frustrated system のそれと共に表11図に結果を示した。⑤の K_2CuF_4 は事実上 $g=0$ の gap の存在例、④の K_2NiF_4 は可成り Ising 的異方性があり、そのため gap を持つ例である。にも不拘、可成り早く T の上昇と共に $M_s(T)$ は下降する。VX₂ (----) では、異方性エネルギーはないにも不拘、著しく Ising 的であり、あたかも gap が存在する例ではあると思わせる変化をする。

- ① 2D I Honeycomb Exact
- ② " " Square "
- ③ 2D H Triang AF (Fr) VCl₂, VBr₂
- ④ 2D H+ Square AF K₂NiF₄
- ⑤ 2D H+ " F K₂CuF₄

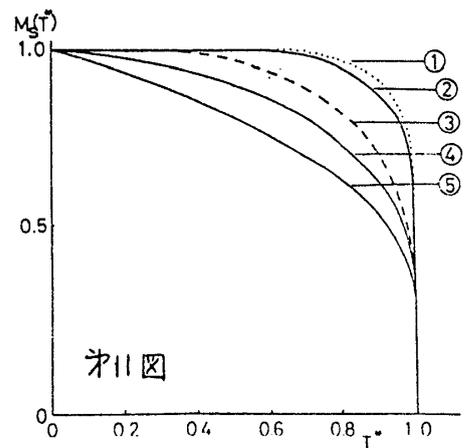


表11図

中性子非弾性散乱はまだ行われていないが、VX₂ でも、 CsVCl_3 と同様、励起スペクトルに gap があるのでない

3うか?

3.2 Static susceptibility χ

(i) CsVCl_3

CsVCl_3 単結晶の χ の値を Fig. 12 に示す。測定は 5 kOe で行った。一言でいえば、良い 1D 性の性質を示しており、異方性も小さいが、 $T < T_N$ で χ_a, χ_c に大きい異方性が生ずる。このことは定性的にはスピンの向きが面内にあるという中性子散乱によるモデルを支持している。点線は Niel らの粉末試料による測定³⁾。化学分析の結果は我々の測定試料の方がよい。

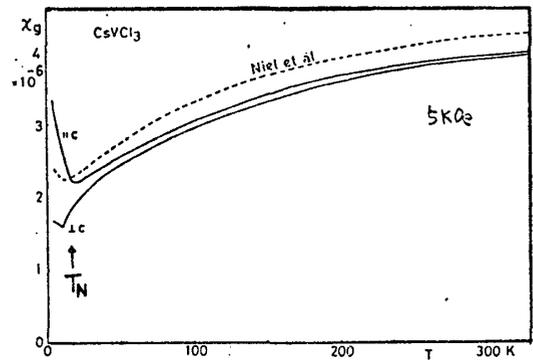


Fig. 12 CsVCl_3 の磁化率

(ii) VX_2

VX_2 の粉末磁化率は Niel らが測定している³⁾。この物質は空中で取扱うと直ちに V^{3+} が出来、低温で Curie law に従う χ が出る。従って細心の注意がいる。Fig. 13 に磁化率を示す。 $\chi-T$ 曲線は一般通常の場合には違っていて、 T_N は中性子回折で定めたものとよく一致する。が、温度変化は極めて小さく（縦軸に注意）且つ、 $T < T_N$ でも異方性が全く出ない。低温での上昇は V^{3+} 不純物によると思われるが、

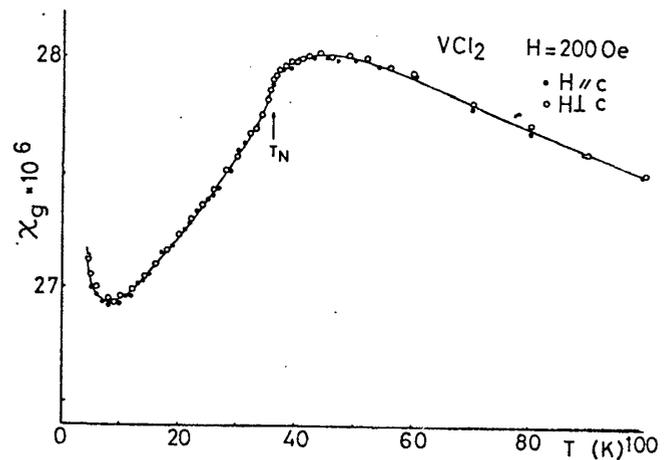


Fig. 13 VCl_2 の磁化率

それは 0.01% 以下である。この異方性の欠陥は、200 Oe の H では常に flop した χ_a をみているためとも思われるが、3 Oe 以上の磁場でスピンのフロップの起るだけはなない。このように、ほぼ完全に近い異方性の消失は筆者の知る限りこの VX_2 が初めてである。1つの原因として、もし 120° 構造をもつスピンの配列が ac 面内 (Model II) にあれば、 $J \gg D$ であるから、2 回対称の異方性をみないことになる。この場合でも面内の異方性は残るが、言い忘れたが、試料は c 軸を共通に c 面内不揃いの単結晶集合体である。上記の傾向は VBr_2 VI_2 共同様である。他し VI_2 では collinear な構造になると直ちに大きい異方性が現れる。

3.3 ESR

これに関しては山田(千葉大)の報告にゆだねるが⁸⁾、興味ある点は $T > T_N$ で $g = 2$ に出た通常の磁性共鳴が一旦 T_N のごく近くで消失する(中がうるが)ため、 $T < T_N$ になると再び、同じ位置にシグナルが出てくることである。 $T < T_N$ での共鳴線の揺蕩いは上記の異方性消失と密接な関係をもつとも思われる。

3.4 NMR

CsVCl_3 , VX_2 に関する NMR は精力的に宍岡研で行われている⁹⁾。詳細は同研究室の報告に俟たすべきであるが、次の著しい特徴は特筆すべきことである。

- V核のNMRより求めた ordered state での $\langle S \rangle$ は中性子散乱で観測されるものより遙かに小さい。 $CsVOCl_3$ (4.2K) では, full moment の40% (中性子), 28% (NMR) にすぎない。 VX_2 では full moment の90~80% (中性子, POSの仮定), 70~60% (120°構造, 中性子), 30% (NMR)。
- $T < T_N$ では, どんな方向に磁場をかけても同じ周波数スペクトルを示す。このことは, スピンが結晶軸に対して, ある一定の方向に向いているというモデルでは説明することが出来ない。(120°構造も否定する)。
- $\omega = \gamma H$ という式の γ の値が通常の値より大きくされる。
- 強磁性体でないのに, 大きいNMR signalの増大効果がある。

§ 4 考察

以上述べたすべての実験結果は, スピンが Néel 構造をとっているとは仮定したのでは到底説明出来ない。

まづ, 中性子散乱では POS の方が Néel 構造よりもよくあうということを見直し, これと Anderson モデルとの関係をしらべてみたい。Anderson モデルは singlet spin pair が格子をぬりつづるのであるが, この singlet pair は $\frac{1}{2}$ よりも充分速い時間でみるときは, 一つのスピンのみ $\frac{1}{2}$ のようにとまるとみえる。今中性子は pair 間を 10^{-13} sec のオーダーで通過するが, $CsVOCl_3$ や VX_2 での +- スピンの交換は, 約 $10^{10} \sim 10^{11}$ sec のオーダーで起っているだろうから, この瞬間的に見るとこの条件は満たされている。(今 $S=3/2$ は一時忘れて $S=1/2$ とし議論しておく)。この際 +- のスピンを, どうあてがうかに向題があるが, どの n.n. で作る三角の中にも, 3つ同じ符号のものは無いように, 無作為にばらまくことにする。(Fig. 14(a))。

ここで2つの点を強調したい。それは, 第1にこのパターン(a)が実は POS(c)に非常に近いということである。(a)の中には, 六箇の n.n. スピンの +- の数が同じで, Weiss field を打消している点が相当ある。これを取除いたのが (b) である。一部にミスフィットが壁をなしているが, POS の domain からなることが分る。ミスフィットの部分は明らかに energy が高いので, 実際は, おうと POS の方が実現し易いと考

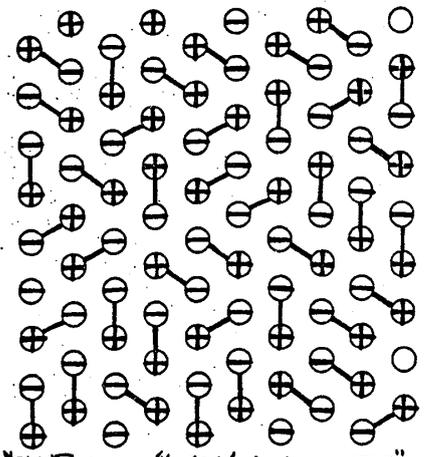


Fig. 14(a) 瞬間的Andersonモデル

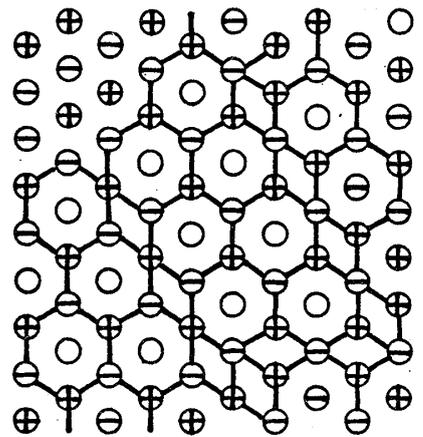


Fig. 14(b)

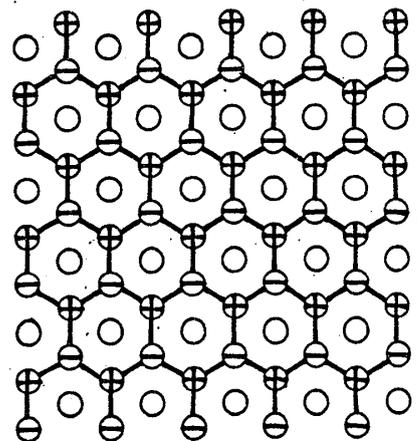
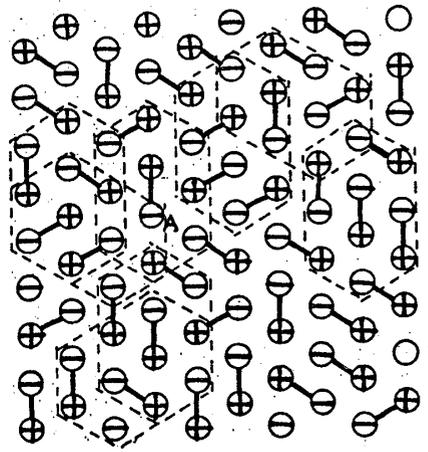


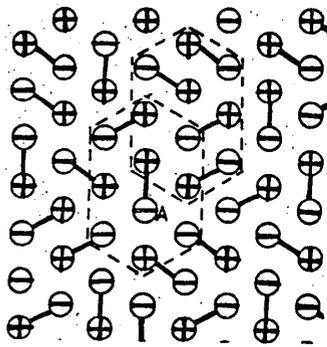
Fig. 14(c) POS

られる。第2は、この(a)の中に既に相当多数のISP (第5図)が含まれていることである。この部分を第15図の破線で示した。このISPの重要さは、これがスピン系を著しく流動的にすることである。第16図にこの有様を示しておく。

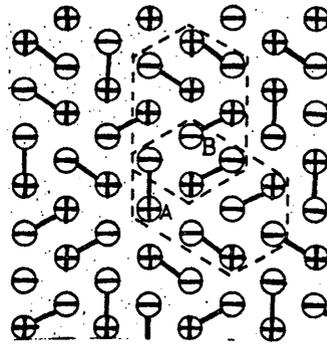
第16図(a)に於てあるスピンA \ominus に着目する。これが他のスピンをひっくり返して行って、元の \ominus の値に、余分なenergyを要せぬ帰れぬかということである。まづ(a)から出発して、A \ominus とそのすぐ上の \oplus を交換する。これはenergyを要しない。この交換によって斜上に今迄なかった新しいISPが出来る。(b)に示す新しいISPの1スピンB \ominus とすぐ上の \oplus と交換することで、(c)に示すように、今度はスピ



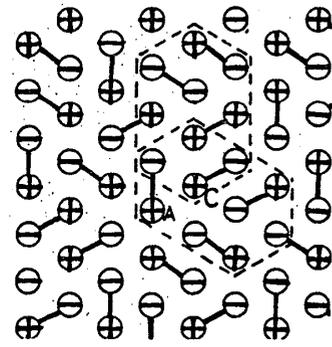
第15図 14a図に現れたISP (c)に示すように、今度はスピ



第16図 (a)



(b)

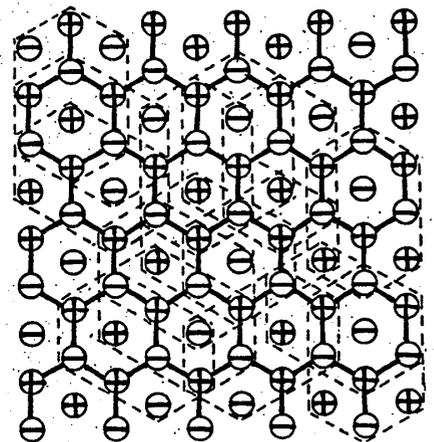


(c)

ンC \oplus がISPとなる。このC \oplus と右下の \ominus との交換により、今度はACがISPになり、Aが \ominus に戻る。このpathで余分なenergyは必要でない。このような異なるpathについて、線型結合をとれば、 $\sim J$ のオーダーのenergy降下が期待される。このISPが出来れば高密度に依れぬことが低いenergyを帯びてある。ちなみに第14図(a)を作った時のような、全くの無作意的スピンpair分配パターンから出発する代りに、蜂巢格子を最初から作っておき、その間に \oplus , \ominus のスピンをランダムに、同符号の密度が集中しないように配してみたのが第17図である。1見して分かる通り、第15図に比して圧倒的多数のISPが出来ていることが分かる。

このことから、POSというのは、staticなpotential energyを(全くrandomなspin pairの分布よりも)下げているだけでなく、dynamicalなkinetic term (ISP密度の高い程より)も最もよく下げたものであり、これが、中性子線が観測されたというのはむしろ妥当なように思われる。

この第17図に現れた構造というのは、一応蜂巢格子の骨組みを持ちながら、その骨格は可成り流動的なもの



第17図 POS

であり、各スピンは局所的には可成り中らいでいるが、平均的には LRO を出すような骨組を持つというものである。通常の相転移と異なる点は、Long wave のゆらぎが T_N で増大するのではなく、 $T < T_N$ で個々のスピンのゆらぎがふえるのである。

このモデルで実験の結果がある程度説明出来る。自発磁化は蜂巣格子を想定しても、尚若干縮んだ値をとっていること、低温で散漫散乱が残ること等は、LRO がありません、局所的にはアインシュタイン型のゆらぎが強く残っていることを支持する。また励起エネルギーについては ($CaVO_3$ と同様、 VX_2 でも J のオーダーの gap があると推量する)、従来のスピンのモードはあっても弱く、むしろ基底状態そのものが純粋状態ではないので、LRO に対応する collective な励起よりも、構造因子としては特定の q をもたない、singlet \rightarrow Triplet 励起に相当する励起の方が強くても不思議ではないように思われる。1見 Goldstone モードが欠除したかに見える実験結果は、実は Néel 状態ではない乱れた(?)状態を基底状態とした励起であるとみなすことが出来る。

この状態は NMR では、何故中性子散乱に比して遙かに小さい moment しか見えないかを説明する。NMR の観測の時間軸は 10^{-8} sec のオーダーで、これは中性子の場合とは逆に、(exchange freq.)¹ より遙かに長い。このような長時間平均をとると A, B, C 各副格子の区別なく、等しくぶらまてられた $\langle S \rangle$ をみることにやりあわす。

中性子散乱以外の測定がすべてうまく説明出来るどころでは行っていない。磁化率や ESR の項で述べたように、 $T < T_N$ で異方性が零になることは、スピンの ac 面内にある 120° 構造をとるとするならば -

異方性が観測されなくなるだろうが、これと市 17 回とのつながりはまだうまく行かない。むしろ、スピンの特定の方向を(結晶軸に対し)持っているというより、スピンの流体のイメージを積極的に取り入れるべきかもしれない。市 17 回構造を基にして、さらに立入ったモデルを考えられるが今はそれは見送る。

文献

- 1) P.W. Anderson: Mater. Res. Bull. 8 (1973) 153
- 2) P. Fazekas and P.W. Anderson: Phil. Mag. 30 (1974) 423
- 3) M. Niel, C. Cros, G. Le Flem, M. Pouchard and P. Hagenmuller: Proc. ICM'76 (1976) 702
M. Niel: Thesis (1976) L. Univ. de Bordeaux.
- 4) K. Hirakawa, H. Yoshizawa and K. Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn 51 (1982) 1119
- 5) H. Kadowaki, K. Hirakawa and K. Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn, to be published
- 6) K. Hirakawa, H. Kadowaki and K. Ubukoshi: J. Phys. So. Jpn, to be published.
- 7) H. Kadowaki, H. Ikada, K. Ubukoshi and K. Hirakawa: in preparation
- 8) I. Yamada, K. Ubukoshi and K. Hirakawa: "
- 9) H. Yasuoka, T. Tsuda and M. Ito: "