

三角格子磁性体 $RbFeCl_3$ の ^{87}Rb の核磁気緩和

京都大学教養部 後藤 喬雄

§1. はじめに

六方晶 ABX_3 型化合物 $RbFeCl_3$ ($S=1$) は、正の強い single-ion 型異方性で特徴づけられる基底一重項容易面型磁性体である。その磁気的性質は、エキシトンの磁気励起¹⁾とその着しいソフト化の現われ²⁾、整合一重項整合緩和を含む磁場中での逐次相転移^{3,4,5)}に見られるように、非常に多彩で、更に、三角格子構造に伴うフラストレーション、ドメインとそのダイナミクス、基底状態のスピン構造などの問題にも興味を持たれる。本研究では、これらの問題を核磁気共鳴によるダイナミカルな観点から究明することを目的として、 ^{87}Rb の核スピン-格子緩和時間 T_1 を常磁性相、秩序相で調べた。ここでは、常磁性相についての実験結果と、これに対するエキシトンの磁気励起による緩和機構に基づく考察について述べる。

§2. 磁気的性質

Fe^{2+} イオンは F イオンとの共有結合を介して C 軸に沿った一次元鎖を構成する。鎖内交換相互作用は強磁性的で、鎖間相互作用は反強磁性的である。相互作用の強さは、それぞれ $J/k \approx 4 \sim 6$ K, $|J'/J| \approx 0.1$ で一次元性は良くない。 Fe^{2+} イオンの single-ion 型異方性は C 軸に沿って正で、その大きさは、凡そ $D/k \approx 20$ K であり、従って C 面がスピン容易面となる。外部磁場がない時、 $T_N = 2.6$ K で、2 次相転移が起こる。磁場中でこの相転移は消失するが、臨界磁場は方向によって大きく変わる。図 1 に、比熱、帯磁率、 γ 中性子散乱から決められた常磁性相-秩序相の相境界^{3,4,5)}を示す。尚、磁気的性質についての理論的研究は、鈴木(阪大)が、correlated-effective-

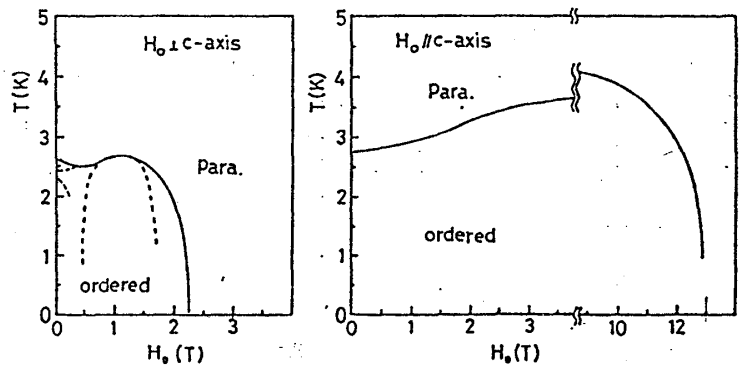


図 1

field-approximation (CEFA), 及びその発展である dynamical CEFA⁶⁾に基づいて詳しく行なっている。⁷⁾

§3. 実験結果

図 2 は外部磁場 (H_0) を C 軸に垂直にかけた時の T_1 の温度依存性を、縦軸を緩和率 T_1^{-1} としてプロットしたものである。図 3 は、 T_1^{-1} の磁場依存性である。相転移が消失する約 22

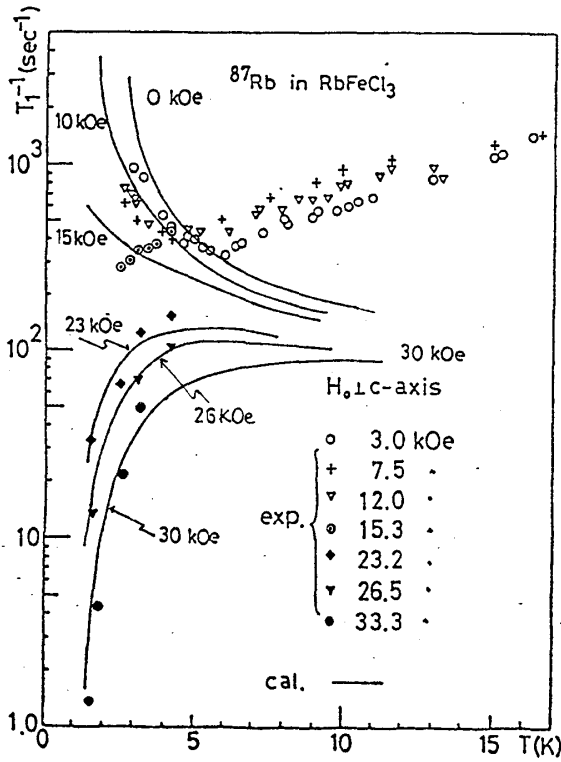


図2

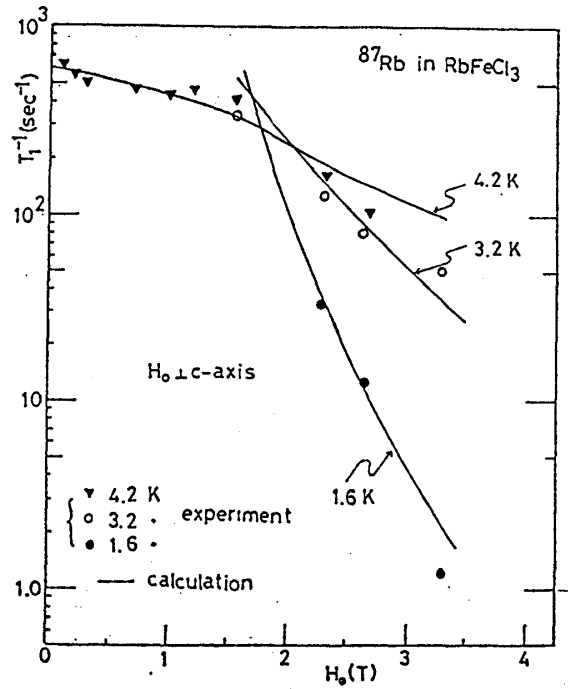


図3

kOe以上の高磁場域では、4.2 K以下の温度範囲で、温度の低下とともに T_1^{-1} は著しい減少を示し、磁場が強い程その値は小さい。磁場が弱くなるにつれて、温度依存性は緩慢になり、凡そ15 kOeの磁場を境にしてこれより低磁場域では、 T_1^{-1} は逆に温度の低下とともに増大し、転移点に向って発散的傾向を持つ。同時に磁場依存性がほとんどなくなり、約5 K以上の高温側で、温度の増加とともに緩やかに増大する。

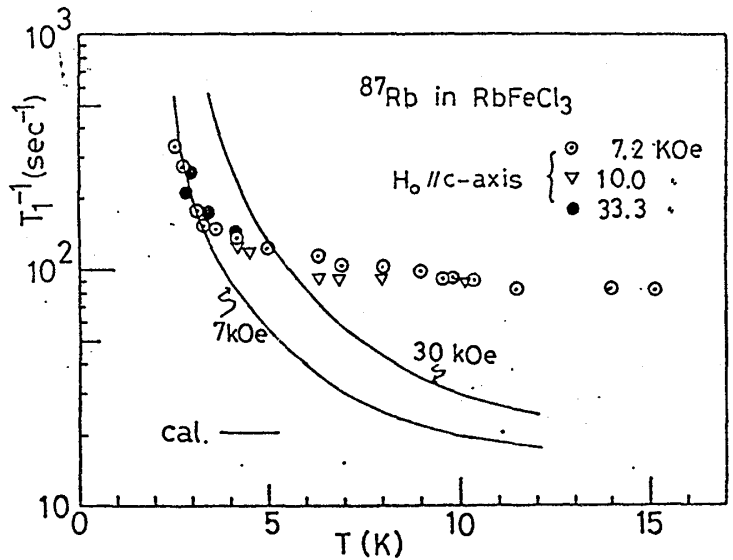


図4

図4は、外部磁場をc軸に平行にかけた時の T_1^{-1} の温度依存性である。広い磁場範囲(7 kOe < H_0 < 33 kOe)にわたって、ほとんど磁場依存性がなく、約5 K以上の高温域で、温度依存性もほとんどない。だが、 T_1^{-1} の転移点に向っての発散的傾向は、図2の場合と同じである。これらの実験結果は、図1に示されるような強い磁場の方向依存性を持つ磁気相図によく符合する。このことから、相転移のない磁場領域では、 T_1^{-1} は大きなギャップを持つ磁気的励起によって支配され、相転移が起こる場合には、常磁性相においてもギャップの小さくなる励起の影響も強く受けるということが示唆される。

§4. 考察

基底-重項系におけるスピンの集団励起は、磁気的エキシトン、即ち、基底状態から励起状態への励起のイオンからイオンへの伝播である。以下に、この様なエキシトン励起による核磁気緩和についての現象論的モデルに基づいて、§3の実験結果を考察する。ここで、次の様な2次の緩和過程を考える。核スピンの反転する時、基底状態にある電子スピンの hyperfine 相互作用 $A I^+ S^z$ を介して励起され、同時に交換相互作用のため、励起状態にある隣り合った電子スピンの逆の遷移が誘起され、全体として系のエネルギーが保存されるという過程及びその逆の過程である。この緩和過程は、Poulin 等が基底-重項-励起三重項系 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ のプロトンの T_1 の定性的解釈を行なうために提案したもので、彼等は次の表式を仮定した。⁸⁾

$$T_1^{-1} \sim \sum_{i \neq j} C_{ij} n_i n_j \quad (1)$$

ここで、 n_i は i 準位の占有率で、 C_{ij} は i, j 準位間の遷移確率である。

RbFeCl_3 は基底-重項-励起二重項系で、基本的には、single-ion 型ハミルトニアンで記述され、その固有関数は $|S, S^z\rangle = |1, 0\rangle, |1, \pm 1\rangle$ である。外部磁場が c 軸に垂直な場合の single-ion ハミルトニアンに対するエネルギー準位の模式図を図5に示す。交換相互作用を考慮して得られる系のエネルギーは、反強磁性的三角格子構造のため、Brillouin ゾーンの K 点で最小値をとる。

dynamical CEF理論に従えば、 K 点励起(マグノン)のエネルギーは、磁場依存性に加えて著しい温度依存性を持つ。⁹⁾ この様な K 点マグノンが核磁気緩和に最も有効に働くと考えられる。これらの事を考慮して、(1)式で $C_{ij} \sim J/\epsilon$ とおく。ここで、 ϵ は K 点マグノンについての基底状態と励起状態のエネルギー差である。

励起状態の占有率が Boltzmann 分布に従うと仮定すると、(1)式から次の表式を得る。

$$T_1^{-1} = (T_1^{-1})_+ + (T_1^{-1})_- \quad ; \quad (T_1^{-1})_{\pm} \sim \frac{J}{\epsilon_{\pm}} \frac{1}{f} \frac{e^{-\beta \epsilon_{\pm}}}{f} \quad f = 1 + e^{-\beta \epsilon_+} + e^{-\beta \epsilon_-} \quad (2)$$

ここで $\beta = 1/k_B T$, ϵ_{\pm} は $|1, 0\rangle$ から $|1, \pm 1\rangle$ への遷移に対応するエネルギーである。(図5参照) 磁気励起の波数依存性と K 点マグノンのエネルギー ϵ_+ の磁場並びに温度依存性の計算⁹⁾ の一部を、矢々図6及び図7に示す。図2~4中の実線は、 ϵ_+ の計算値を(2)式に代入して得られた理論曲線を実験値に best-fit させた結果である。ごく低い磁場域を除いては、 $\epsilon_+ \ll \epsilon_-$ であり、 $T_1^{-1} \approx (T_1^{-1})_+$ となる。 $(T_1^{-1})_+$ の定性的振舞いは次の通りである。まず、磁場が c 軸に垂直な場合、凡そ 20 kOe 以上の高磁場では、 ϵ_+ は、ほぼ一定であり、従って $e^{-\beta \epsilon_+}/f^2 \approx e^{-\beta \epsilon_+}$ の項からくる著しい温度依存性が現われる。

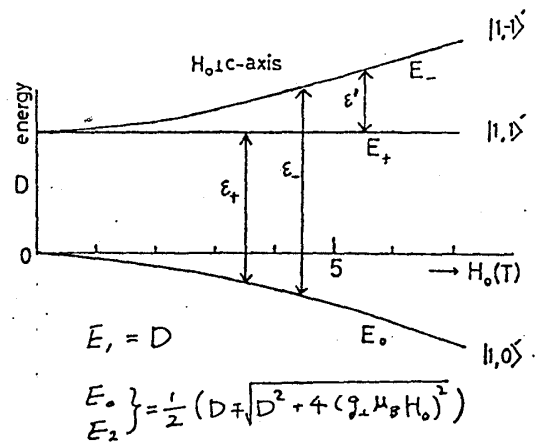


図5

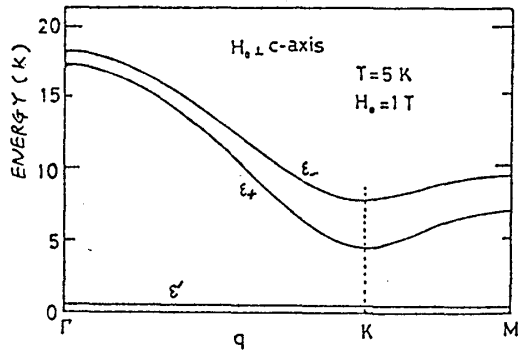


図6⁹⁾

しかし、 ϵ_+ の温度依存性が著しくなる高温では、 $1/\epsilon_+$ と $e^{-\beta\epsilon_+}$ の寄与が相殺しあって、 $(T_1^{-1})_+$ の温度依存性がほとんどなくなる。磁場が低くなるにつれて、低温でも ϵ_+ の温度依存性が顕著になり、 $1/\epsilon_+$ の寄与が優勢になる。このため、 ϵ_+ が 0 になる転移点で $(T_1^{-1})_+$ は発散する。一方、磁場が c 軸に平行な場合は、30 K 程度の高磁場でも ϵ_+ の著しい温度依存性が残っており、従って全磁場域で $1/\epsilon_+$ の寄与が支配的となる。図 2, 3, 4 で明らかのように、5~6 K 以下の実験結果は、この様な $(T_1^{-1})_+$ の定性的傾向によく合っており、低温では、実験と計算の一致はよいと言える。しかし、高温では、 T_1^{-1} の実験値は、(2) 式の予測から大きい方には、きりとずれる。この原因として、まず、

高温で励起され易くなった K 点マグノン以外の励起の寄与が考えられるが、高温で別の緩和機構が有効になるということもあり得る。図 2 と図 4 との高温での相違に注目すると、特に、外部磁場が c 軸に垂直な場合の 1 つの可能性として、準位の mixing に帰因する励起二重項準位間の遷移を伴う緩和過程がある。この遷移に対応するエネルギー（図 5 に示されている）は、図 6 に与えられているように波数依存性を持たず、又その値も非常に小さい。この過程の寄与も含めて、全体的により厳密な理論に基づく検討が必要である。

以上、 $RbFeCl_3$ の ^{87}Rb の常磁性相での T_1 を、定性的ではあるが、K 点マグノンによる 2 次の緩和過程で解釈し、夜磁気緩和に、相転移に至る過程で起こる K 点マグノンの著しいソフト化の影響が強く反映するという結論を得た。

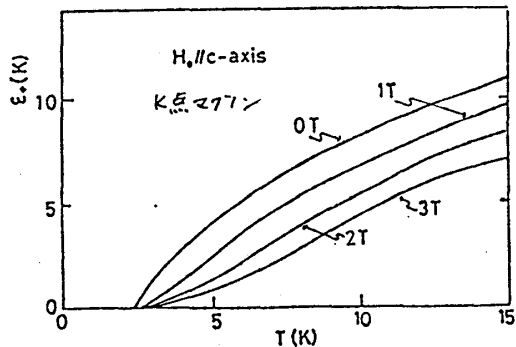
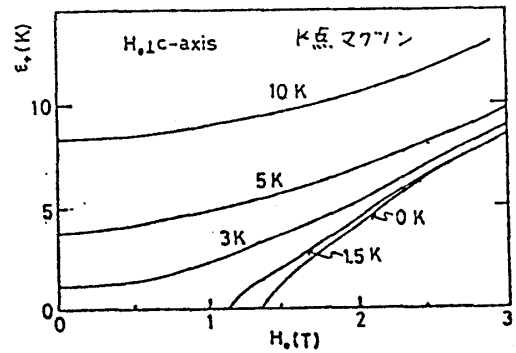
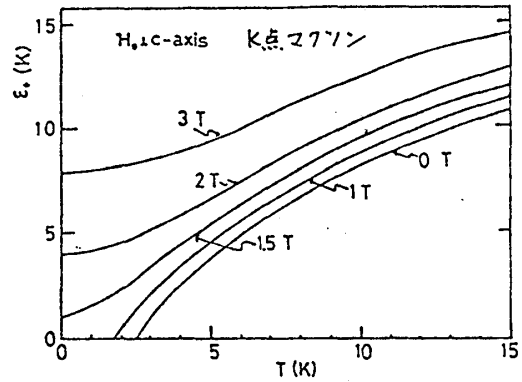


図7⁹⁾

参考文献

- 1) H.Yoshizawa, W.Kozuke and K.Hirakawa: J.Phys.Soc.Jpn 49(1980) 144
- 2) H.Yoshizawa, J.D.Axe and G.Shirane: Solid State Commun. 38(1981) 241
- 3) T.Haseda, N.Wada, H.Hata and K.Amaya: Physica 108B(1981) 841
- 4) N.Wada, K.Ubukoshi and K.Hirakawa: J.Phys.Soc.Jpn 51(1982) 2833
- 5) H.Shiba: Solid State Commun. 41(1982) 511
- 6) N.Suzuki: J.Phys.Soc.Jpn 50(1981) 2931
- 7) N.Suzuki: J.Phys.Soc.Jpn 52(1983) 1002, *ibid.*3199, *ibid.*3907
- 8) K.M.Diederix, J.P.Groen, T.O.Klassen and N.J.Poulis: Physica 96B
(1979) 41
- 9) N.Suzuki: private communication