

1次元量子スピン系における不純物効果
 -Haldane系とSpin-Peierls系-

福井大、応物、 網代芳民

\$1. はじめに

最近活発に研究されている $S = 1$ 次元反強磁性体の Haldane 状態と $S = 1/2$ 次元反強磁性体の spin-Peierls (SP) 状態は互いに密接に関係した一次元量子スピン系の基底状態である。これらの状態は、共に非磁性一重項基底状態であり、励起状態との間に有限のエネルギーギャップが存在するが、その物理的な起源は全く異なっている。整数スピン鎖に特有な Haldane 状態は相関距離が極めて短い無秩序相であるのに対して、SP 状態は一次元スピン系と三次元フォノン系から成る複合系において生じる SP 転移の結果現れる。これらの物理的起源の違いを明らかにするために、両者の希釈系について強磁場磁化過程の実験を行った。一般的に、不純物効果は無秩序状態に対しては弱く、相転移に対しては強い影響を与えられと考えるので、両状態に対する不純物効果は著しく異なることが期待される。以下において、Haldane 系と SP 系における対照的な不純物効果の観測結果を報告する。

\$2. 不純物効果

実験結果を見る前に、磁気鎖中の磁性イオンが非磁性イオンで置換されたときに何事が起きるのかを考えておこう。Haldane 一重項状態モデルとしては、Valence-Bond-Solid (VBS) モデルがある。このモデルでは各原子位置の $S = 1$ スピンは 2 個の $S = 1/2$ スピンから合成されていると考える。この 2 個の $S = 1/2$ スピンがそれぞれ左右の原子の $S = 1/2$ スピンと一重項状態を作ることによって、系全体の一重項状態が実現する。一方、SP 系では本来の $S = 1/2$ スピンから成る一様な磁気鎖が、スピン-フォノン結合によって生じる格子歪のために、二量体化して一重項状態が実現する。いずれの場合にも、非磁性置換によって磁気鎖は相互作用のない有限長鎖に分断されるために、一重項結合ボンドを固定化して考える素朴な描像からは、不純物位置で結合ボンドが破壊されて、有限鎖の端に孤立した $S = 1/2$ 状態が現れると考えられる。以下でみるように、上述の描像は Haldane 系に対してはよく成立するが、SP 系では成立しない。

\$3. 実験結果と解析

系統的に不純物効果を調べるためには、任意の濃度の非磁性不純物が置換可能な試料が必要である。Haldane 系としては $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{DMIz}$ (DMIz=dimethyl imidazole) が、SP 系としては CuGeO_3 が唯一適している。これまでに報告されている他の Haldane 系モデル物質 (NENP, TMNIN) などに比べて系統的に希釈することが出来る。また CuGeO_3 は Hase らによって SP 転移が観測され、希釈効果も調べられている。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{DMIz}$ ($0 < x < 0.2$) および $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ ($0 < x < 0.1$) について、1.7 K において 40 T までの磁場中で磁化過程を測定した。図 1、2 に示すように、両系の磁化曲線 $M(x, H)$ は系統的に変化し、純粋系 ($x=0$) の磁化 $M(0, H)$ は共通した特徴を持っている。すなわち 10 T 近

傍の臨界磁場 H_c で特徴的な磁化の折れが観測される。 H_c 以下では基底一重項状態を反映して磁化の増加は極めて小さく、 H_c 以上では有限エネルギーギャップを持つ励起磁気状態を反映して磁化が急激に増加している。しかし、両系の磁化過程は全く異なり、SP系では H_c において一次転移に特有な磁化のとびが認められる。

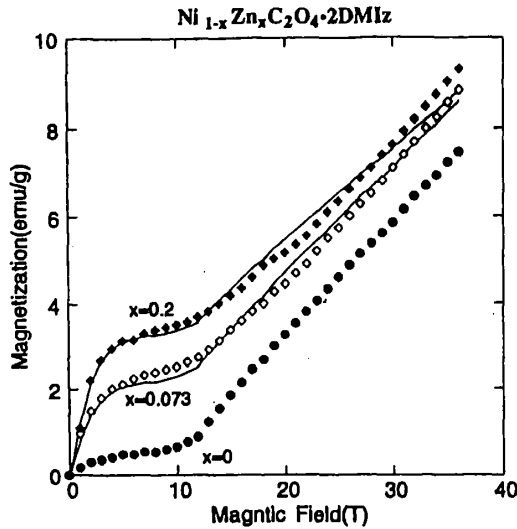


FIG. 1

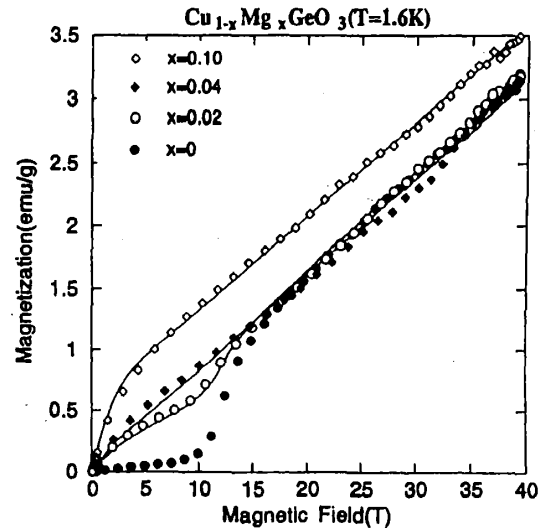


FIG. 2

図1、2を見てすぐに気付く点は、Haldane系の不純物効果は穏やかで、 $x=0$ の特徴的な磁化の折れは $x=0.2$ の濃厚不純物試料においても認められ、臨界磁場もほとんど移動しない。これに対してSP系への影響は大きく、特徴的なSP挙動は $x=0.04$ 試料において既にほとんど完全に消失し、臨界磁場も消えている。

Haldane系の磁化 $M(x, H)$ は先に述べたVBSモデルの立場からは次式で近似される。

$$M(x, H) = f_1(x) M_{para}(H) + f_2(x) M_{bulk}(H), \quad (1)$$

ここで、第1項、第2項はそれぞれ有限鎖の端のスピンの常磁性的な寄与と内部のスピンの寄与を表し、 $f_1(x)$ と $f_2(x)$ は両者の分率である。VBSモデルに従えば $M_{para}(H) = 2g\mu_B S \tanh(u_B H/kT)$, $S=1/2$ であり、端における1対の $S=1/2$ スピンを考慮して因子2を導入した。内部のスピンのに関しては純粋系と変わらないと仮定して、 $M_{bulk}(H) = M(0, H)$ である。図1の実線で示すように実験曲線をよく再現している。用いたパラメータ $f_1(x)$ と $f_2(x)$ は図3に与えられている。

Haldane系とは対照的に、SP系の $M(x, H)$ は単に端と内部の2項だけでは記述されず、次式のように3項の和で表される。

$$M(x, H) = f_1(x) M_{para}(H) + f_2(x) M_{SP}(H) + f_3(x) M_{AF}(H), \quad (2)$$

ここで各項は常磁性欠陥、SP状態部分系、反強磁性状態(AF)部分系の寄与である。

$M_{para}(H) = Ng\mu_B \text{Stanh}(u_B H/kT)$, $S=1/2$ であり、 $M_{SP}(H) = M(0, H)$ は純粋系($x=0$)の磁化に相当し、AF部分系の磁化 $M_{AF}(H) = X_{AF}H$ は外部磁場 H に比例すると仮定して、その比例係数 X_{AF} を $M(0, H)$ の H_c 以上での直線部分から評価した。図2の実線で示すように実験曲線をよく再現している。用いたパラメータ $f_1(x)$ 、 $f_2(x)$ 、 $f_3(x)$ は図4に与えられている。

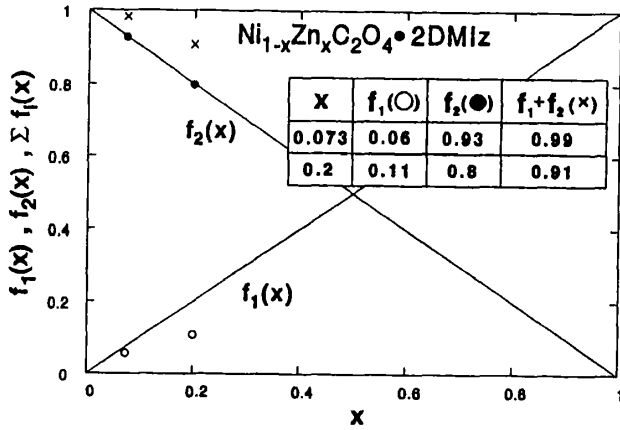


FIG. 3

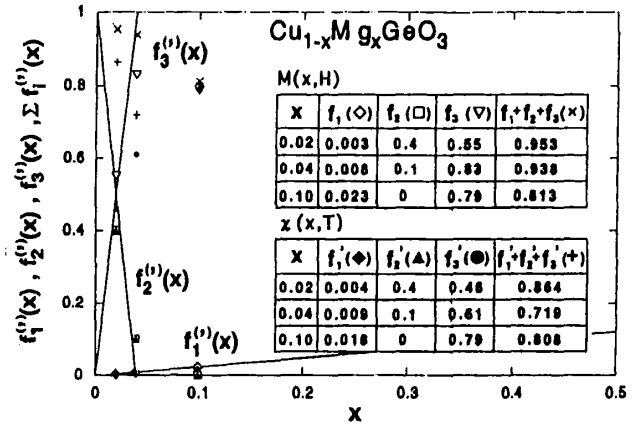


FIG. 4

この解析の妥当性を更に確認するために、磁化率 $X(x, T)$ の温度依存性を測定した結果を図5に示した。純粋系($x=0$)の $X(0, T)$ はSP転移温度 $T_{SP} = 1.4$ K以下において、基底一重項状態を反映して磁化率が急激に減少する特徴的な振舞いを示している。この特徴的な振舞いは、 $X=0.04$ ではほぼ完全に消失している。この結果は、上述の磁化測定の結果や Hase らによるZn希釈系の結果と一致している。磁化の解析と両立するように、磁化率 $X(x, T)$ を次式で表現する。

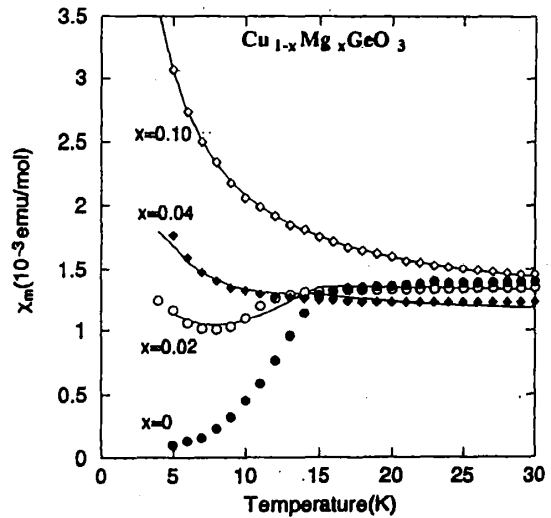


FIG. 5

$$X(x, T) = f_1'(x)X_{para}(T) + f_2'(x)X_{SP}(T) + f_3'(x)X_{AF}(T), \quad (3)$$

ここで各項は、磁化解析の3項に対応しており、 $X_{para}(T) = C/T$; $C = Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k$, $S=1/2$ で表される常磁性項、 $X_{SP}(T) = X(0, T)$ はSP部分系の寄与、 $X_{AF}(T) = X_{AF}$ は磁化解析で定義したAF部分系の寄与を表す。図5の実線で示すように実験曲線をよく再現している。用いたパラメータ $f_1'(x)$ 、 $f_2'(x)$ 、 $f_3'(x)$ は図4に与えられている。

§4. 議論

上記解析結果の物理的な意義について考察しよう。先ず Haldane系については、図3からわかるように VBSモデルに基づく素朴な描像から期待される関係式、 $f_1(x)=x$, $f_2(x)=1-x$, $f_1(x)+f_2(x)=1$ が近似的に満足されている。これらの結果から、Haldane系においては、非磁性不純物は有限鎖の端に1対の常磁性的 $S=1/2$ スピンを生じさせ、内部スピンはHaldane状態にとどまる。Haldane状態が $x=0.2$ でも存在する事実は、平均距離が5格子点から成る有限鎖においてもHaldane状態が現れることを意味しており、Haldane状態が指数関数的な短距離相関しかない無秩序状態であることと一致する。SP系については、図4でわかるように、磁化解析と磁化率解析から求めた分率パラメータは互いにほぼ一致しており、規格化条件 $f_1^{(s)}(x)+f_2^{(s)}(x)+f_3^{(s)}(x)=1$ が近似的に成立している。ここで注目すべきは、(1) $f_1^{(s)}(x)$ は x の $1/5$ から $1/7$ 程度の小さい値である。(2) $f_2^{(s)}(x)$ は x の増加につれて急激に減少し、単純希釈で予想される $1-x$ と比較して驚くほど小さく、 $x=0.04$ で既に0になる。(3) 逆に、 $f_3^{(s)}(x)$ は近似的に $f_2^{(s)}(x)+f_3^{(s)}(x)=1$ を満たすように急激に増加する。これらの結果から、SP系では素朴な描像は成立せず、拡大された不純物効果を考える必要がある。

SP転移が生じるためには、二量体化することによって得られる磁気エネルギー利得が、格子ひずみによる格子エネルギー損失を上回ることが本質的であるから、急激にSP転移が消失する原因として、スピン起源と格子起源による二通りの可能な解釈が出来る。ヒントになる事実は、 $f_2^{(s)}(x)+f_3^{(s)}(x)=1$ から暗示されるように、全系は主にSP部分系とAF部分系に分離されていると言うことである。不純物のランダム希釈によって $P_n(x)=x^2(1-x)^N$ で与えられる分布を持つ N スピン有限鎖が存在することを考慮すれば、SP転移に対する臨界長 L_c があって、 L_c 以下の有限鎖ではSP転移は現れず、AF部分系として振舞うことが考えられる。短い有限鎖の相関距離、従ってスピン揺動は幾何学的距離によって限定されるために、磁気エネルギー利得が少なく、SP転移が抑制される。このシナリオからは、AF部分系は L_c 以下の短い有限鎖、SP部分系は L_c 以上の長い有限鎖に対応し、両部分の割合 $f_2^{(s)}(x)/f_3^{(s)}(x)$ から $L_c=40-50$ と評価される。常磁性の寄与は奇数個のスピンから成る有限鎖によるとすれば、 $x/2$ に比例するが、実験は $x/5-x/7$ であり、三次元クラスターの形成による部分的な相殺が生じていると考えられる。他の可能なシナリオは、不純物によって誘起される局所的な格子歪を考慮して、格子歪の緩和距離内のスピンはSP転移出来ずにAF部分系を形成し、不純物位置から十分離れた内部のスピンのみがSP転移をすると考えることである。平均距離が25格子点である $x=0.04$ 試料が臨界濃度に近いことから、格子緩和距離は約10格子程度であると考えられる。決定的なモデルを得るためには、さらなる実験と理論的研究が必要である。

本研究は、福井大学工学部応用物理学科 浅野貴行、増井史則、筑波大、物理学系 菊池彦光 君、物性研究所 後藤恒昭教授、香取浩子さんとの協同研究であり、科研費の補助を受けて実施された。