

ESR による強磁性-反強磁性交替鎖系 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{CuCl}_3$ のスピン緩和現象

千葉大学 理学部 真中 浩貴¹

1 はじめに

1983年にハルデン¹⁾によって、「1次元 Heisenberg 型反強磁性体 (1d HAF) では整数スピンの時に限り絶対零度において基底状態と第1励起状態との間に有限なエネルギーギャップ (ハルデンギャップ) が存在する」という予想が発表されて以来、 $S = 1$ の 1d HAF が実験的にも理論的にも大いに注目を集めてきた。最近では $S = 1/2$ でありながらもギャップを持つ交替鎖系^{2),3)} やラダー系⁴⁾ なども注目されている。これらギャップを持つ $S = 1/2$ の系では、高温極限においてスピンは $S = 1/2$ として個々に振る舞う。一方、温度を下げていくとスピン相関の発達により2つの $S = 1/2$ のスピンが対を形成して、ハルデン状態もしくはダイマー状態に入っていくことが理論的に予想されている。このような温度変化による状態の移り変わりは、スピンの緩和現象に変化をもたらすと考えられる。この緩和現象の変化を直接観測できる有力な実験手段の1つとして常磁性共鳴 (EPR) がある。

本研究では EPR の実験対象として、 $S = 1/2$ の 1d HAF 系のうち強磁性-反強磁性交替鎖系 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{CuCl}_3$ (IPACuCl₃)⁵⁾ と、反強磁性-反強磁性交替鎖系 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{CuBr}_3$ (IPACuBr₃)⁶⁾ に注目した。図1に示すように、この2つの化合物の結晶構造はほぼ同じであり、三斜晶系に属するため非常に低対称である。そのため結晶の外形と結晶軸との対応付けは困難であることから、互いに直交する結晶の成長面をそれぞれ A, B, C-plane と定義した。図2にはその3つの面に垂直に磁場を掛けて測定した帯磁率のうち、1方向についての結果を示す。この図で示すように温度を下げていくと、どちらの化合物とも $\chi(T)$ は一旦緩やかなピークを示し、そこから絶対零度でゼロになるように落ち込む。この様子が磁場を掛ける方向によらないことから、どちらも絶対零度においてギャップが存在すると考えられる。さらに $\chi(T)$ の解析より、2種類の交換相互作用 (J_1, J_2) とギャップ (Δ) の値を見積もった結果、IPACuCl₃ では、 $J_1/k = -23.5\text{K}$, $J_2/k = +54.1\text{K}$, $\Delta/k = 17.1 \sim 18.1\text{K}$ となり、⁵⁾ 一方 IPACuBr₃ では、 $J_1/k = -61\text{K}$, $J_2/k = -33 \pm 3\text{K}$, $\Delta/k = 81 \sim 109\text{K}$ となった。⁶⁾

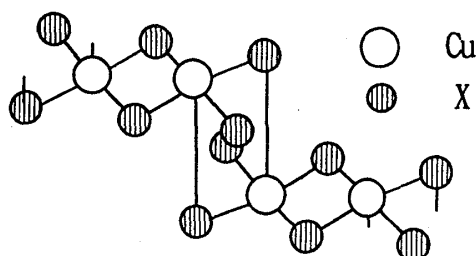


図1 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{CuX}_3$ ($X = \text{Cl}$ or Br) の結晶構造の模式図。

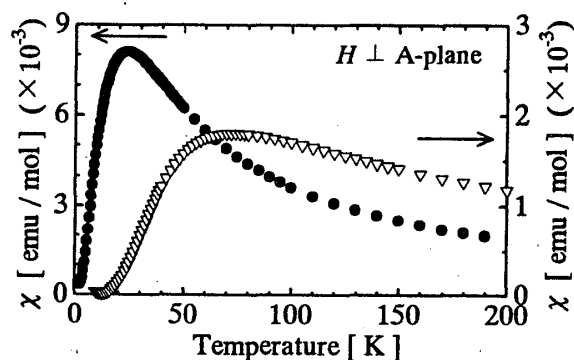


図2 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{CuCl}_3$ (●) と $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{CuBr}_3$ (△) の帯磁率。

¹E-mail:pmanaka@nature.s.chiba-u.ac.jp

2 実験結果

図3と図4にそれぞれIPACuCl₃とIPACuBr₃のEPR吸収スペクトルの温度変化を示す。図3よりIPACuCl₃では、10 K以上において1本であった吸収線が10 K付近でその線幅は一旦発散して、さらに10 K以下では温度の低下とともに吸収線が2本に分裂した。また10 K以下では図3中の矢印で示した磁場に、強度は弱いながらも新たな吸収線が出現した。図5にはIPACuCl₃の4.2 Kにおける共鳴磁場の角度依存性を示す。この図より共鳴磁場の角度依存性は、10 K以下で分裂した2本の吸収線はHの方向によって周期的に大きく変化するが、強度が弱い吸収線はほとんど変化しなかった。

一方図4よりIPACuBr₃では、 $\chi(T)$ がピークを示す温度より十分に低温でも、磁場を掛ける方向によらず1本の吸収線しか現れなかった。

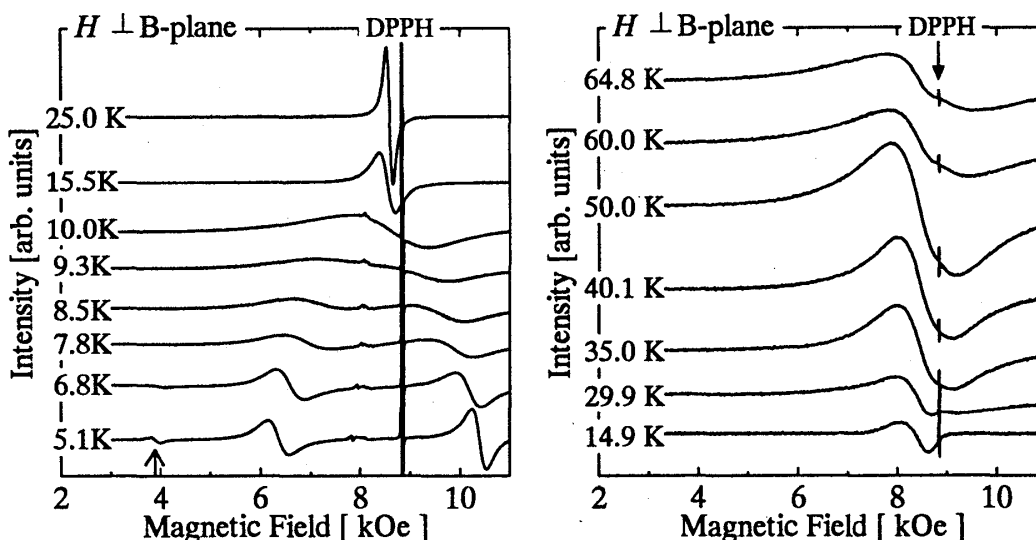


図3 (CH₃)₂CHNH₃CuCl₃ のEPR吸収スペクトルの温度変化。 図4 (CH₃)₂CHNH₃CuBr₃ のEPR吸収スペクトルの温度変化。

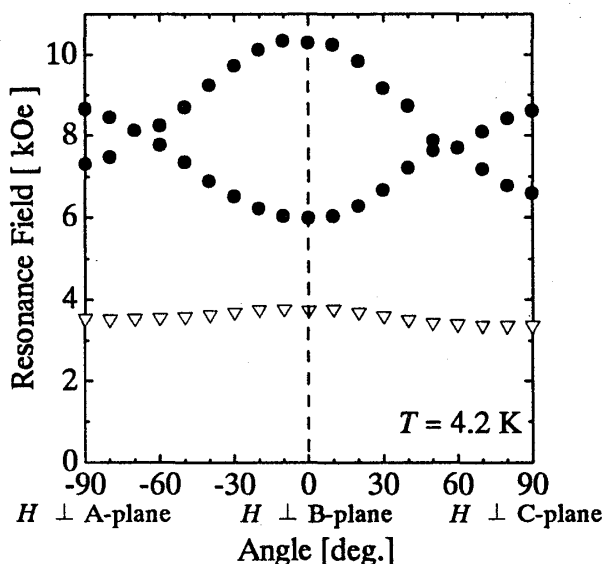


図5 (CH₃)₂CHNH₃CuCl₃ の共鳴磁場の角度変化。

3 考察

この2つの化合物のEPR実験では吸収線が分裂した現象以外にも、線幅や共鳴磁場そして吸収強度の温度変化等も興味深い結果が得られた。しかしながらここでは、吸収線が分裂する場合としない場合の理由について考察する。その他の詳しい考察については論文にまとめて報告する予定である。

図3に示すようにIPACuCl₃では10 K付近で線幅が発散したが、これまでに報告している帯磁率や比熱の測定ではこの温度付近に異常な振る舞いは観測されていない。^{5),7)} この発散の原因は、10 Kを境にしてスピンの高温領域では $S = 1/2$ として低温領域では $S = 1$ として振る舞うため、スピンの緩和機構が変化したからだと考えられる。さらに10 K以下で吸収線が分裂した原因は、 $S = 1$ のトリプレット状態がゼロ磁場分裂を起こしているためではないかとも予想できる。しかしながらCu²⁺化合物では1イオン型異方性は存在しないことから、ゼロ磁場分裂を起こす他の理由を考えなければならない。そこで隣り合う2つの $S = 1/2$ のスピンの対を形成して、そのスピン対が $S = 1$ として振る舞う状態に注目した。実際にスピン対を形成する例として、非磁性化合物に極微量の磁性イオンをドーブした時、いくつかのスピンの集まってクラスターとして振る舞うことがある。この状態については古くから研究が行われているので、⁸⁾ それを参考にして2つのスピンの対を形成した時のエネルギー状態について§3.1で考察する。§3.2では吸収線が分裂するIPACuCl₃と分裂しないIPACuBr₃との違いについて、スピンの相関長に注目して考察する。

3.1 2スピン系におけるエネルギー状態

2つの $S = 1/2$ のスピンの注目し、その間に働く相互作用として磁気双極子相互作用 (\mathcal{H}_{DD}) と異方的交換相互作用 (\mathcal{H}_{AE}) を考える。この2つのスピンの対を形成してあたかも $S = 1$ として振る舞う場合のエネルギー状態を表1に示す。ただし2スピン間の距離を r とし、 \mathcal{H}_{AE} のテンソル $\tilde{A}_{i,i+1}$ を $(A_{i,i+1}^{xx}, A_{i,i+1}^{yy}, A_{i,i+1}^{zz}) \equiv (A, A, -2A)$ と定義すると、 $D^* \equiv -3g^2\mu_B^2/(2r^3) + 3A$ となる。また2スピンを結ぶ方向と H の方向とのなす角度を θ とした。

	$ S, S_z\rangle = 1, 1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 0, 0\rangle$
$\langle 1, 1 $	$-D^*(1 - 3\cos^2\theta)/6$	$D^* \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi}/\sqrt{2}$	$D^* \sin^2\theta e^{-2i\phi}/2$	0
$\langle 1, 0 $	$D^* \sin\theta \cos\theta e^{+i\phi}/\sqrt{2}$	$D^*(1 - 3\cos^2\theta)/3$	$-D^* \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi}/\sqrt{2}$	0
$\langle 1, -1 $	$D^* \sin^2\theta e^{+2i\phi}/2$	$-D^* \sin\theta \cos\theta e^{+i\phi}/\sqrt{2}$	$-D^*(1 - 3\cos^2\theta)/6$	0
$\langle 0, 0 $	0	0	0	0

表1 2つの $S = 1/2$ のスピンの対を形成した時のエネルギー状態。

もし $g\mu_B H \gg |D^*|$ の場合には、表1に示した行列の非対角成分が無視できるためスピンは磁場方向に量子化される。その結果 $S = 1$ のトリプレット状態におけるエネルギーは、

$$E_1 = +g\mu_B H - \frac{D^*}{6} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (2)$$

$$E_0 = \frac{D^*}{3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (3)$$

$$E_{-1} = -g\mu_B H - \frac{D^*}{6} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (4)$$

となる。このように2つの $S = 1/2$ のスピンの対を形成してあたかも $S = 1$ として振る舞う場合には、 \mathcal{H}_{DD} と \mathcal{H}_{AE} が起源となる異方性磁場 D^* が出現する。 D 項の符号については本実験結果より特定することはできなかったが、77~339 GHz までの高周波 ESR の実験より $D^* < 0$ であることが分かっている。⁹⁾ 図6にはスピンの対を形成して $S = 1$ として振る舞っている時のエネルギー状態を示す。さらに (2)~(4) 式より $\Delta S_z = \pm 1$ の遷移に対応するエネルギーは、

$$\hbar\omega_1 = E_1 - E_0 = g\mu_B H + \frac{D^*}{2} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (5)$$

$$\hbar\omega_2 = E_0 - E_{-1} = g\mu_B H - \frac{D^*}{2} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (6)$$

となる。(5) 式と (6) 式より、 $S = 1/2$ のスピンの対を形成した状態における共鳴磁場の角度依存性は、 $(1 - 3\cos^2\theta)$ となる。したがって分裂した2本の吸収線が $\theta \approx 55^\circ$ で1本になると予想でき、図5で示した実験結果と一致することから4.2 Kでは $|D^*/g\mu_B| \approx 2.2$ kOe と見積もった。したがって今回の実験条件 ($H \approx 8.8$ kOe) では、必ずしも $g\mu_B H \gg |D^*|$ が成立しない。

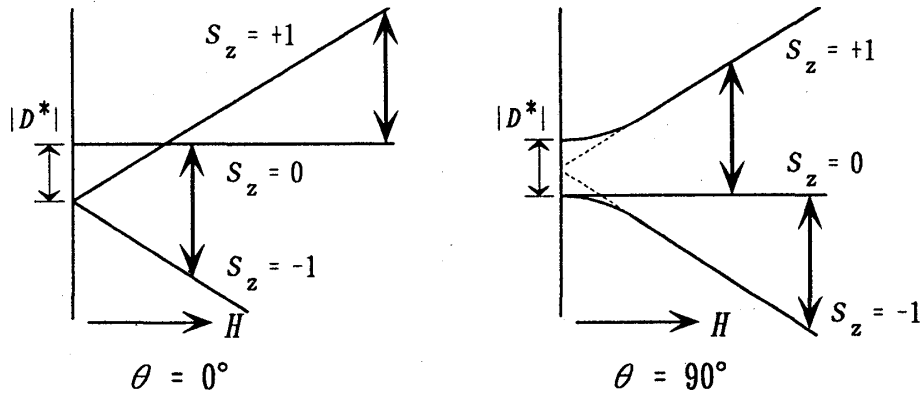


図6 スピン対が $S = 1$ として振る舞う時のエネルギー状態。
(ただし高周波 ESR より $D^* < 0$ とした.)

次に $g\mu_B H \approx |D^*|$ の場合を考える。このような条件下では表1に示した行列の非対角成分が無視できなくなるため、スピンは磁場方向には量子化されない。その結果、観測できる固有状態は、 $|1, 1\rangle$, $|1, 0\rangle$, $|1, -1\rangle$ のエネルギー状態が一定の割合で混じり合っている。したがって $\Delta S_z = \pm 1$ の遷移の他にも、一般には禁制遷移である $\Delta S_z = \pm 2$ に相当する $|1, 1\rangle \leftrightarrow |1, -1\rangle$ の副吸収線が出現する。さらに (2) 式と (4) 式より、この副吸収線の遷移に対応するエネルギーは、

$$\hbar\omega_3 = E_1 - E_{-1} = 2g\mu_B H \quad (7)$$

となる。(7) 式よりこの副吸収線の共鳴磁場は角度変化せず、その値は $\Delta S_z = \pm 1$ の遷移の半分と予想できることから、10 K 以下で観測できた弱い吸収線がこの副吸収線に相当する。したがってこの副吸収線の出現が、10 K 以下で $S = 1$ としてスピンの対が振る舞っている1つの証拠である。

3.2 スピンの相関長

吸収線が分裂した IPACuCl_3 と分裂しなかった IPACuBr_3 の違いについて、スピンの相関長に注目して考察する。§3.1 より IPACuCl_3 では、隣り合う2つのスピンの対を形成してあたかも $S = 1$

の状態が実現している。 $S = 1$ のハルデン系におけるスピン相関は exponential 的に減衰すると理論的に示されていることから、 IPACuCl_3 のスピンの相関長はスピン対を形成する 2 スピン間の距離程度であり、スピン対が孤立して振る舞っていると考えられる。

一方 IPACuBr_3 における吸収線は、一様な $S = 1/2$ の 1d HAF 系と同様に分裂しなかった。この結果は IPACuBr_3 のスピン相関が IPACuCl_3 よりも長距離にわたって発達しているため、スピン対として振る舞っていないことを意味する。したがって IPACuBr_3 ではスピン対の描像が実現しないため、ゼロ磁場分裂を起こす D 項が無いことから、温度を十分に下げても 1 本の吸収線しか出現しなかったと考えられる。

4 まとめ

強磁性-反強磁性交替鎖系 IPACuCl_3 の EPR より、10 K 以下では $S = 1/2$ のスピンの対を形成して $S = 1$ の状態が実現しており、なおかつ H_{DD} と H_{AE} が起源となる D 項が出現するため吸収線が 2 本に分裂した。この分裂の原因は 10 K 以下でスピンの相関長が 2 スピン間の距離程度と極端に短くなることから、あたかも隣り合う 2 つのスピンの対として振る舞うような状態が実現したためである。一方、反強磁性-反強磁性交替鎖系 IPACuBr_3 のスピン相関は、2 スピン間の距離よりも長距離にわたって発達していると考えられる。したがって温度を下げて D 項が出現しないことから、吸収線は分裂しなかった。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、多くの方々からの有意義な助言を頂きましたことをここに感謝いたします。特に勝又 紘一、萩原 政幸、飛田 和男、久保 武治、田中 秀数、坂井 徹 各先生方には日頃から数々の議論や助言を頂いており、この場を借りて感謝の意を表します。

参考文献

- 1) F. D. Haldane: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1153.
- 2) K. M. Diederix, J. P. Groen, L. S. J. M. Henkens, T. O. Klaassen and N. J. Poulis: Physica B **93** (1978) 99.
- 3) H. J. M. de Groot, L. J. de Jongh, R. D. Willet and J. Reedijk: J. Appl. Phys. **53** (1982) 8038.
- 4) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 3463.
- 5) H. Manaka, I. Yamada and K. Yamaguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 564.
- 6) H. Manaka and I. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1908.
- 7) H. Manaka, I. Yamada, Z. Honda, H. Aruga Katori and K. Katsumata: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 3913.
- 8) 伊達 宗行: 「電子スピン共鳴」(新物理学シリーズ 20, 培風館, 1978 年).
- 9) H. Manaka *et al.*: in preparation.