

常磁性共鳴における摂動項としての反対称交換相互作用の効果

千葉大学 理学部 山田 勲¹

1 はじめに

局在スピンから成る低次元化合物磁性体の常磁性共鳴 (EPR) 吸収線は、磁氣的短距離秩序の温度領域で温度低下と共にその線幅は増大し、共鳴磁場は高温領域での値からシフトする、と受け入れられてきた。本講演ではこれらの現象が普遍的ではないことを説明する。即ち、転移温度近傍での線幅の増大や、共鳴磁場のシフトは、磁気双極子相互作用や異方的交換相互作用が吸収線の性質を決めている場合には成立するが、直線上に等間隔に配列した磁気イオン間の Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用が吸収線の性質を支配している場合には、線幅はゼロに向かって減少し、共鳴磁場は温度変化しないのである。本稿で対照的な実験例を示し、それを理論的に証明する。交換相互作用を持つ系の EPR 吸収線の線幅をもたらす摂動項としては 2 体スピン相互作用を考えればよい。それらの中で、磁気双極子および異方的交換相互作用はスピン交互の入れ替えでその符号を変えないが、DM 相互作用は変える。このことが両者の EPR 吸収線の性質全般に決定的な差をもたらすのである。ここでは短距離秩序領域での線幅の温度依存性について紹介する。共鳴磁場の温度依存性、線幅の角度依存、線形などは参考文献 [1, 2] に詳しく述べてある。

2 理論的背景

すでによく知られているように、EPR 吸収線幅 ΔH の解析には久保・富田理論が有用である。この理論の要点を述べ、その中から従来見過ごされていた摂動項としての DM 相互作用を扱う。ハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}'$ (交換, Zeeman, 2 体スピン摂動項) を持つ系の EPR 吸収線は

$$\phi(t) = \exp \left[- \int_0^t (t - \tau) \psi(\tau) d\tau \right] \quad (1)$$

で与えられる。ここで

$$\psi(\tau) = \frac{\langle [\tilde{\mathcal{H}}'(\tau), M^+(0)] [M^-(0), \mathcal{H}'(0)] \rangle}{\hbar^2 \langle M^+ M^- \rangle} \quad (2)$$

であり、 M^\pm は全磁化 $M \equiv g\mu_B \sum_i S_i$ の横成分、 $\tilde{\mathcal{H}}'(\tau)$ は \mathcal{H}' の時間表示である。式 (1), (2) が示すように M^\pm と非可換な摂動項が ΔH に寄与する。式 (2) の分子は M に作用する \mathcal{H}' からのランダムトルク $[\mathcal{H}', M^\pm]$ の相関関数であり、 \mathcal{H}' が 2 体スピン相互作用なら式 (2) の分子は幾つかの 4 体スピ

¹E-mail: yamada@science.s.chiba-u.ac.jp

ン相関関数を含むことになる。以後1次元反強磁性系について議論するが、強磁性系でも同様な結果が予想される。高温から T_N に近づくと、スピン揺らぎは反強磁性的モード、即ち波数 $q=\pm\pi/a$ の成分が優勢になる。従って高温における低次元ハイゼンベルグ系に特有の拡散過程の効果、即ち $q=0$ モードの影響は消える。 ΔH を支配する2体スピン摂動項が磁気双極子相互作用(\mathcal{H}'_{DD})や異方的交換相互作用(\mathcal{H}'_{AE})のようにスピン交互の入れ替えて符号を変えない場合と、DM相互作用(\mathcal{H}'_{DM})のように符号を変える場合とでは、温度低下による $q=\pm\pi/a$ モードの発達が ΔH の温度変化に全く相反する結果をもたらすことを導出する。

ΔH の温度依存性を調べるには式(2)を吟味すればよい。その分母は静的帯磁率 $\chi(T)$ を用いて $\langle M^+M^- \rangle \propto \sum \langle S_i^z S_j^z \rangle \propto \chi(T)kT$ のように近似できる。反強磁性体の $\chi(T)kT$ は短距離秩序の温度領域で緩やかな温度変化を示すから、 ΔH の主な温度依存は式(2)の分子から生じると考えてよい。まず \mathcal{H}'_{DM} が線幅を支配する場合について述べる。結晶に固定した座標系で $\mathcal{H}'_{DM} = \sum_i \mathbf{d}_{i+1} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1})$ と表すと、外部磁場方向を z -軸とする座標系では

$$\mathcal{H}'_{DM} = \sum_{m=-1}^1 \sum_i \sum_{\alpha\beta} \Lambda_{ii+1}^{(m)} (S_i^\alpha S_{i+1}^\beta - S_i^\beta S_{i+1}^\alpha) \quad (3)$$

のように表せる。 $\Lambda_{ii+1}^{(m)}$ は \mathbf{d}_{i+1} を $[x, y, z]$ 系に変換して、 $[\tilde{\mathcal{H}}'_{DM}(\tau), M^\pm(0)]$ を計算する際に出てくる因子であり、 α, β は $+, -, z$ である。スピンを $\mathbf{S}_q \propto \sum_i \mathbf{S}_i \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)$ と運動量空間へ変換して、式(2)の分子を計算する。その過程で出てくる4体スピン相関関数を常套手段に従ってデカップルすると、式(2)の分子は

$$\langle [\tilde{\mathcal{H}}'_{DM}(\tau), M^+(0)] [M^-(0), \mathcal{H}'_{DM}(0)] \rangle \propto \sum_m \sum_q \Lambda_q^{(m)} (\Lambda_q^{(m)})^\dagger \langle S_q^z(\tau) S_{-q}^z \rangle^2 \quad (4)$$

となる。この式で $\Lambda_q^{(m)}$ は $\Lambda_{ii+1}^{(m)}$ のフーリエ変換、即ち

$$\Lambda_q^{(m)} = \sum_i \Lambda_{ii}^{(m)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ii}} = \Lambda_{ii+1}^{(m)} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)} + \Lambda_{ii-1}^{(m)} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i)} \quad (5)$$

である。なぜなら \mathcal{H}'_{DM} では最近接スピンのみが寄与するためである。磁気イオンが直線上に等間隔に配列しているとき、 $\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i \equiv \mathbf{a}$ と定義すると、 $\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i = -\mathbf{a}$ である。さらに $\mathbf{d}_{i+1} = -\mathbf{d}_{i-1}$ であるから、 $\Lambda_{ii+1}^{(m)} = -\Lambda_{ii-1}^{(m)}$ が成立し、その結果 $\Lambda_q^{(m)} = \Lambda_{ii+1}^{(m)} e^{i\mathbf{a} \cdot \mathbf{q}} - \Lambda_{ii+1}^{(m)} e^{-i\mathbf{a} \cdot \mathbf{q}} = 2i\Lambda_{ii+1}^{(m)} \sin \mathbf{a} \cdot \mathbf{q}$ を得る。従って線幅は

$$\begin{aligned} \Delta H(T) &\propto \sum_m \Lambda_{ii+1}^{(m)} (\Lambda_{ii+1}^{(m)})^\dagger \int_0^{\pi/a} dq \langle S_q^z(\tau) S_{-q}^z \rangle^2 \sin^2 \mathbf{a} \cdot \mathbf{q} \\ &\propto \sum_m \Lambda_{ii+1}^{(m)} (\Lambda_{ii+1}^{(m)})^\dagger \int_0^{\pi/a} dq (\langle S_q^z(\tau) S_{-q}^z \rangle^2 - \langle S_q^z(\tau) S_{-q}^z \rangle^2 \cos^2 \mathbf{a} \cdot \mathbf{q}) \quad (6) \end{aligned}$$

のように表せる。

一方、 \mathcal{H}'_{DD} (\mathcal{H}'_{AE}) では $\mathcal{H}'_{DD} + \mathcal{H}'_{AE} = \sum_m \sum_{i>j} F_{ij}^{(m)} S_i^\alpha S_j^\beta$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2$) と表記し、 \mathcal{H}'_{DM} の場合と同様にして式(2)の分子を計算すると、

$$\Delta H(T) \propto \sum_{m=-2}^2 \int_0^{\pi/a} dq |F_q^{(m)}|^2 \langle S_q^z(\tau) S_{-q}^z \rangle^2 \quad (7)$$

と表せる。ここで $r_{ij} = -r_{ik}$ を満たす位置にあるスピン間では $F_{ij}^{(m)} = F_{ik}^{(m)}$ であるから、

$$\begin{aligned} F_q^{(m)} &= \sum_j F_{ij}^{(m)} \exp(iq \cdot r_{ij}) = F_{ii+1}^{(m)} e^{ia \cdot q} + F_{ii-1}^{(m)} e^{-ia \cdot q} + \dots \\ &= 2(F_1^{(m)} \cos a \cdot q + F_2^{(m)} \cos 2a \cdot q + \dots) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。ここで、 $F_l^{(m)} \equiv F_{ii+l}^{(m)} = F_{ii-l}^{(m)}$ と置いた。従って線幅は

$$\Delta H(T) \propto \sum_m \sum_l (F_l^{(m)})^2 \int_0^{\pi/a} dq \langle S_q^z(\tau) S_{-q}^z \rangle^2 \cos^2 la \cdot q \quad (9)$$

で与えられる。

式(6)が \mathcal{H}'_{DM} から、式(9)が $\mathcal{H}'_{DD} + \mathcal{H}'_{AE}$ から生じる線幅を表す。反強磁性体では T_N へ向かって温度を低下すると、短距離秩序の発達による $q = \pm\pi/a$ モードの発達によって、 $\cos^2 a \cdot q \simeq 1$ となることにより、式(6)の被積分項内の2つの項が相殺するようになり、 ΔH はゼロに向かって減少する。他方、式(9)では $\cos^2 la \cdot q \simeq 1$ であるから、 $\Delta H(T)$ は $\langle S_q^z(\tau) S_{-q}^z \rangle^2$ の発達を直接反映することになり、温度低下と共に増大する。

強磁性系での $\Delta H(T)$ はどのように変化するだろうか。 T_c に向かって温度が下がれば、 $q \simeq 0$ の揺らぎが強くなるため、式(6)および式(9)で $\cos^2 a \cdot q \simeq 1$ や $\cos^2 la \cdot q \simeq 1$ となり、 $\Delta H(T)$ は反強磁性系と同じように、 \mathcal{H}'_{DM} では減少、 $\mathcal{H}'_{DD} + \mathcal{H}'_{AE}$ では増大を示すことになる。但し強磁性体では外部磁場がスピンと直接結合するので、 T_c で $\Delta H(T)$ は発散せず、 $T < T_c$ での強磁性共鳴吸収線になめらかにつながるであろう。

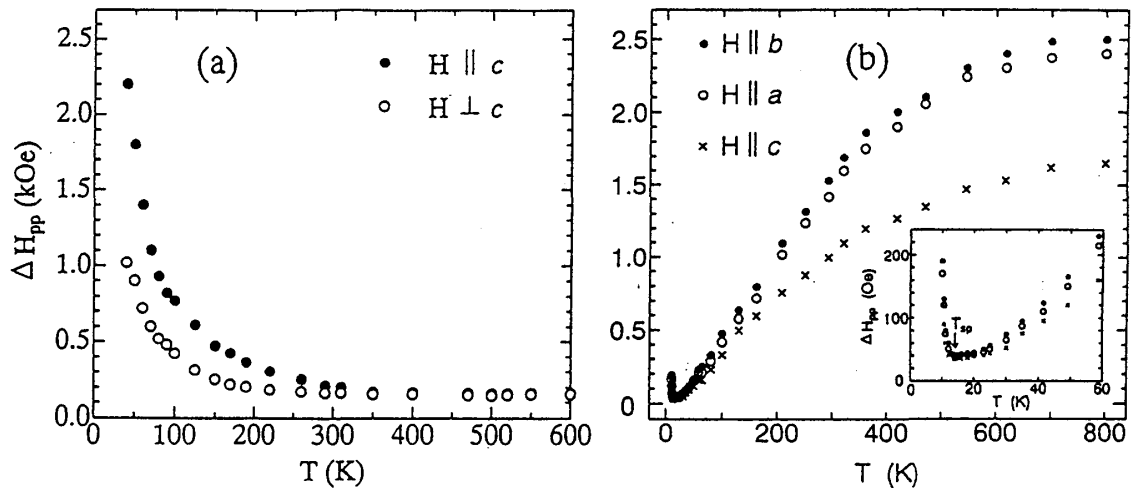


図 1: 24.5 GHz における線幅の温度依存, (a) CsVCl₃, (b) CuGeO₃.

3 実験例

これまで受け入れられてきた $\Delta H(T)$, 即ち ΔH が温度低下とともに増大し、 T_N で発散する例として CsVCl₃ [3] の実験結果を図 1(a) に示す。この物質は $J/k \simeq -115$ K の 1次元系であるが、鎖間

の相互作用によって $T_N \simeq 13$ K を持つ。高温での線形や ΔH の角度依存性にはスピン拡散過程の効果を表すが、それらに対する解析の結果、極めて弱い DS_z^2 項の存在が分かった。しかしその効果は弱く、 ΔH やその他の EPR の要素はほぼ \mathcal{H}'_{DD} で説明できる。

$\Delta H(T)$ が増大する例は TMMC [4] を初めとする Mn^{2+} の 1 次元系に数多く報告されている。 Cu^{2+} の系では $CuCl_2 \cdot 2NC_5H_5$ [5] のように高温の飽和値からいったん減少した後に、短距離秩序温度領域に入って増加し始めるものもある。スピン相関が発達する温度領域で $\Delta H(T)$ が増加する系では、高温における線幅の飽和値は \mathcal{H}'_{DD} のみ、あるいは $\mathcal{H}'_{DD} + \mathcal{H}'_{AE}$ で説明できる。従って前節で説明したように、それらの $\Delta H(T)$ は温度低下によって増大するのである。

図 1(b) には短距離秩序が発達する温度領域で温度低下と共に ΔH が減少する例として $CuGeO_3$ [1] を示す。 ΔH の飽和値は、 $J/k \simeq -90$ K によって強く先鋭化されているにもかかわらず、数 kOe にも達し、 $\Delta H(T)$ は温度低下と共に減少している。 $\mathcal{H}'_{DD} + \mathcal{H}'_{AE}$ から生じる線幅の計算値は実験結果より 2 桁ほど小さい。 \mathcal{H}'_{DM} から生じる線幅を $|d_{ii+1}| \simeq (\Delta g/g)|J|$ (ここで $\Delta g \equiv |g-2|$) を用いて計算すると実験値と桁が合う。 EPR の他の要素、即ち高温における ΔH の角度依存や線形、あるいは共鳴磁場の温度依存性なども \mathcal{H}'_{DM} を主な摂動項とすることで完全に説明が付く。 \mathcal{H}'_{DM} が完全に EPR 吸収線を支配するその他の例として、 α' - NaV_2O_5 [2] や $KCuF_3$ [6] がある。

4 結び

本稿で述べたように、EPR では線幅を初めとする各要素を解析する際には、まず線幅をもたらす摂動項を明らかにすべきである。 $KCuF_3$, $CuGeO_3$ および α' - NaV_2O_5 では \mathcal{H}'_{DM} の効果が $\mathcal{H}'_{DD} + \mathcal{H}'_{AE}$ に比べて圧倒的であるため、 \mathcal{H}'_{DM} のみを式 (1), (2) に適用して得た結果が実験結果をよく説明した。しかし \mathcal{H}'_{DM} が存在しても、その効果が \mathcal{H}'_{DD} からのものと同じ程度である場合には、線幅の温度変化や角度変化の解析は難しくなるであろう。最近 1 次元系でも磁気イオンが直線上ではなく、ジグザグ状あるいは梯子状に配列する系が続々と発見されている。それら非直線 1 次元系が他の 2 体摂動項より強い \mathcal{H}'_{DM} を持っていて本稿の理論結果がそのまま適用できるとは限らない。

参考文献

- [1] I. Yamada, M. Nishi and J. Akimitsu, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996), 2625.
- [2] I. Yamada, H. Manaka, H. Sawa, M. Nishi, M. Isobe and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998), 4269.
- [3] I. Yamada, unpublished.
- [4] J. Tuchendler, J. Magarinō and J. P. Renard, *Phys. Rev. B* **20** (1979), 2637.
- [5] Y. Ajiro, S. Matsukawa, T. Yamada and T. Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39** (1975) 259.
- [6] I. Yamada, H. Fujii and M. Hidaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989), 3397.