

KCuCl₃ファミリーの量子磁性

東京工業大学 理工学研究科 田中秀数¹

1 はじめに

最近、ラダー構造、次近接以上の長距離相互作用をもつ結合交代系或いはスピン交代系などの新しい空間構造をもつ量子スピン系で、量子効果が顕著な役割を果たす磁性現象が理論と実験の両面から見出されつつある。励起ギャップをもつスピン一重項状態、そこからの新奇な磁気励起、磁化曲線に現れるプラトー、量子揺らぎによる磁場中相転移などはその例である。我々は、 $S = 1/2$ の量子スピン系 NH_4CuCl_3 の磁化曲線を低温で測定し、飽和磁化の $1/4$ と $3/4$ の位置にプラトーが現れることを見出した [1]。これは $S = 1/2$ の系での磁化プラトーの最初の例である。また、ESR からこのプラトーは、磁場によって励起ギャップが開くことによって現れることを示した [2]。本稿では、これとは別に TlCuCl_3 と $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ に現れる量子磁性を紹介する。

TlCuCl_3 は KCuCl_3 ファミリーの一つで、その結晶構造の特徴は、図 1 に示したように平面上のダイマー Cu_2Cl_6 が積層して二重鎖構造をつくることである [3, 4]。先に述べた NH_4CuCl_3 もこれと同じ結晶構造をもつ。 $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ では、図 2(a) のように平面上トライマー $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ が積層して鎖構造をつくっている [5]。この鎖内の最近接相互作用を書き表すと図 2(b) のようになる。このモデルは、 $J_1 = J_2$ の場合を除いて理論的にまだ研究されていない。

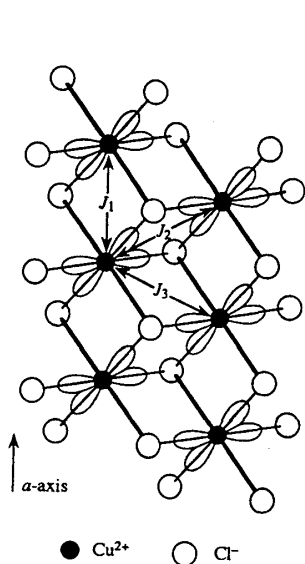


図 1: TlCuCl_3 の二重鎖構造.

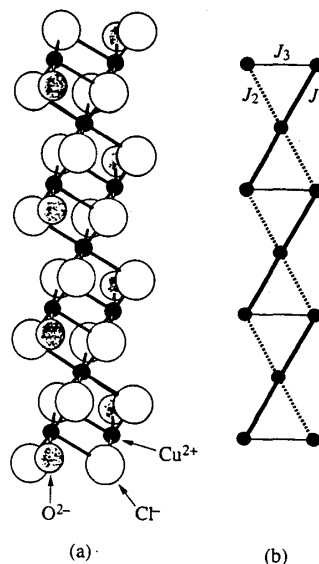


図 2: (a) $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ の鎖構造と (b) 鎖内の交換相互作用.

¹E-mail: tanaka@lee.cme.phys.titech.ac.jp

2 TlCuCl_3 の磁場誘起相転移

TlCuCl_3 の基底状態は、単結晶を用いた磁化率測定の結果から、励起ギャップをもったスピン一重項であることがわかっている [4, 6]. このギャップは、ダイマー内の強い反強磁性相互作用によってつくられることが、同類の KCuCl_3 の磁気励起の測定から予想される [7, 8]. スピンギャップ系に磁場を加えると、励起ギャップは小さくなり、ある臨界磁場 H_c 以上ではギャップは消失する. TlCuCl_3 の臨界磁場は約6Tであることがこれまでの研究でわかっている. H_c 以上の磁場中で、温度を下げて行くと、鎖間の相互作用のために3次元秩序が起こることが予測される.

図3は、磁場 H を b 軸方向に加えたときの磁化率の温度変化を $H = 1\text{T}$ と 7T の場合について測定したものである [9]. $H = 1\text{T}$ のときにはギャップが存在するために、低温での磁化率の温度変化は指数関数的である. これに対して、臨界磁場以上の $H = 7\text{T}$ の場合には、4K 付近で明瞭な折れ曲がり観測される. 相転移を伴わない物理量の温度変化は緩やかであるので、4K 付近での異常は鎖間の相互作用による磁気相転移と考えられる.

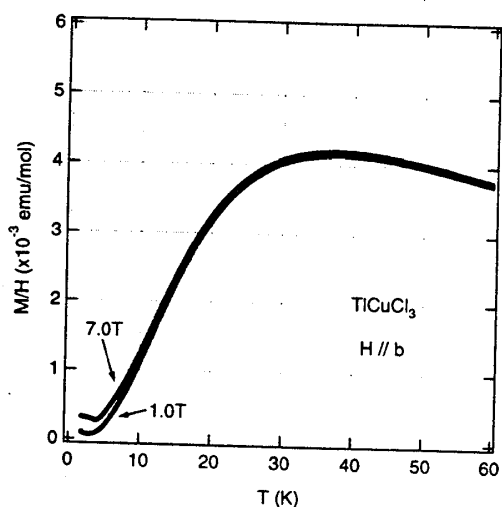


図3: TlCuCl_3 の磁化率.

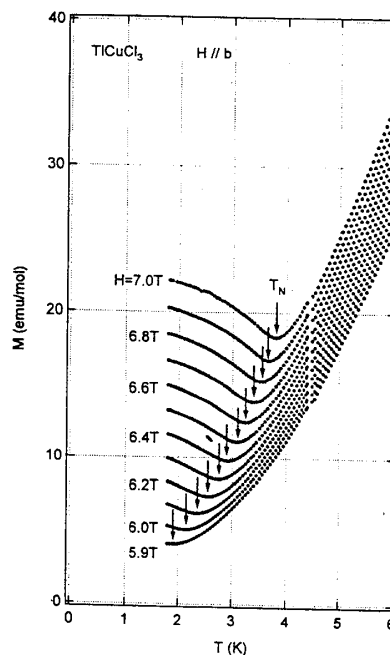


図4: TlCuCl_3 の低温磁化率.

図4は、低温での磁化の温度変化を様々な磁場で測定したものである. 磁化の最小点を相転移温度とし、矢印で示した. 図から、磁場を上げて行くと、転移温度が上昇して行くことがわかる. 磁化は、温度を下げて行くと、転移温度付近で極小となり、秩序相で再び増大する. また、この磁化の温度変化の様子が $H//b$ と $H \perp (1, 0, -2)$ でほとんど同じことも確かめた. したがって、磁化のこのような振る舞いは、磁場の方向に依らないといえる.

図5は、 $H//b$ と $H \perp (1, 0, -2)$ の測定結果から得られた相境界線を g 値で規格化した結果を示したものである. これを見てわかるように、相境界は磁場の方向に依存しない. こ

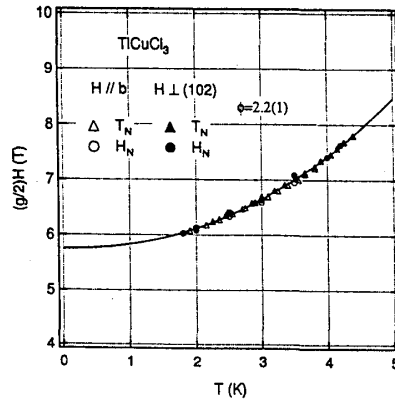


図 5: g 値で規格化した TlCuCl_3 の磁気相図。

れは TlCuCl_3 では磁気異方性が無視できることを表すものと考えられる。この相境界を

$$(g/2)[H_N(T) - H_N(0)] \propto T^\phi \quad (1)$$

という式で表すと、 $\phi = 2.2$ という値が得られる。

反強磁性ダイマーが弱く結合した系の磁場誘起 3 次元相転移の理論については立木-山田 [10] による先駆的研究がある。彼らは、ダイマーの一重項状態と磁場と共にエネルギーレベルが下がる三重項状態の 1 つを Pauli スピン $\sigma_z = \pm 1$ に置き換え、ダイマー間の相互作用による σ の秩序化を分子場理論で扱っている。この理論は磁場誘起 3 次元相転移の物理を理解する上で大変分かりやすいが、相境界の温度依存性や磁化の温度変化の様子が我々の実験結果と合わない。最近、二国と押川 [11] は、ダイマーの一重項状態を真空に、磁場と共にエネルギーレベルが下がる三重項状態の 1 つをボソンと置き、この相転移をボース-アインシュタイン凝縮と捉える理論を考えた。この場合、磁場は化学ポテンシャルに、磁化は全粒子数に対応する。また、ダイマー間の相互作用の xy 成分は、ボソンの運動エネルギーを、そして z 成分は、ボソン間の斥力相互作用をつくる。磁場が H_c より少し上では、相転移温度 T_c を含めた興味ある温度範囲でボソンの密度は小さいので、系は弱く斥力を及ぼし合うボーズ気体として扱うことができる。このような場合には、平均場近似が適用できる。その結果、相境界線は、

$$H_c(T) - H_c(0) = AT^{3/2} \quad (2)$$

のように与えられ、磁化の温度変化 (全粒子数の温度変化) は、

$$M = M_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (T > T_c) \quad (3)$$

$$M = M_c \left[2 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (T < T_c) \quad (4)$$

となる。温度 T のべきは、実験結果と異なるものの、相境界線が温度 T のべきで表されること、磁化の温度変化が、定性的に実験とよく一致することを考慮すると、 TlCuCl_3 での

磁場誘起相転移はボース・アインシュタイン凝縮と捉えることができると結論される。実験結果と理論とのずれは、揺らぎを考慮すれば改善されるものと思われる。また、 TiCuCl_3 ではダイマー内の相互作用がダイマー間の相互作用より十分に大きいとはいえず、理論の前提条件が十分満たされていりとはいえない状況もある。

3 $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ の基底状態

図6は $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ の単結晶と多結晶の磁化率を表している。室温から20K付近までの磁化率は、まるで $S = 1/2$ の Heisenberg 反強磁性鎖の磁化率のようであるが、20K以下で急速に0に向かって減少する。従って、この系の基底状態は、励起ギャップをもつスピン一重項状態であることがわかる。3本足ラダーやトライマーが直線的につながった系では、基底状態は励起ギャップをもたないことが知られている [12, 13, 14, 15, 16]。図2(b)の相互作用の構造を見ると、 $S = 1/2$ のスピンの3個からなるトライマーが構成単位になっているので、基底状態は励起ギャップをもたないように直感的には思われるが、実験結果は有限のギャップの存在を明瞭に示している。

図7は、多結晶試料の低温部分の磁化率を様々な磁場で測定した結果である。途中で相転移を示すような異常が見られないので、急速な磁化率の現象は、熱的に誘起された磁気的な状態から基底一重項状態へのクロスオーバーであることが分かる。磁場を上昇させると磁化率も上昇し、5T以上では基底状態はもはや励起ギャップをもたないように見える。

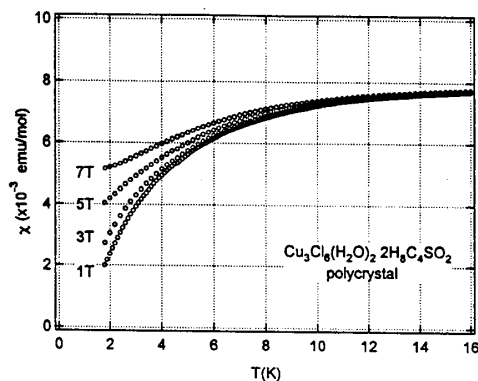
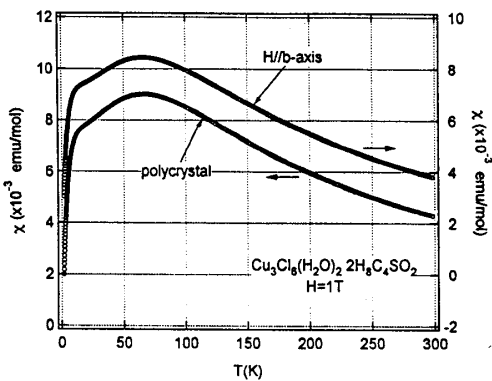


図6: $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ の磁化率。

図7: $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ の低温磁化率。

図8は、多結晶試料の1.5Kと0.08Kでの強磁場磁化過程である。実験は阪大極限センターで行われた。挿入図に示されたように、磁化は臨界磁場 $H_c \approx 3.9\text{T}$ までほとんど0であり、それ以上で急速に増大する。この磁化過程の結果からも、基底状態が励起ギャップをもつスピン一重項状態であることが確認できる。臨界磁場 H_c の値から励起ギャップの大きさは、 $\Delta/k_B \approx 5.2\text{K}$ と見積もられる。

$\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ は、20K以上の磁化率が1次元的振る舞いを示すこと、また、鎖間に大きな $\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ 分子が入っていることから、1次元性はよいと考えられる。最近、高野

達は $J_1 = J_2$ の場合の基底状態を $S = 1/2$ について調べた。それによると、 $0.909 < J_3/J_1 < 2$ の場合に、図9(a)に示したテトラマーとダイマースピン状態が交互に配置する TD 相が現れる。この TD 相では励起ギャップが存在する。この TD 相の描像は、 $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ の基底状態を理解する助けになる。本系では、 $J_1 \neq J_2$ であるために、テトラマーの対称性が崩れて2つのダイマーに変わると考えられる。そこで我々は、図9(b)に示された状態を基底状態のモデルとして提案する。スピン状態の周期はハミルトニアンのもつ周期の2倍になっている。従って、自発的対称性の破れが起こっている。

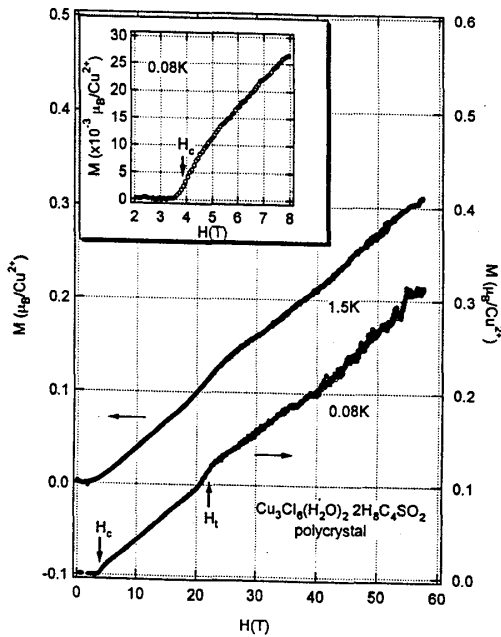


図 8: $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ の強磁場磁化過程

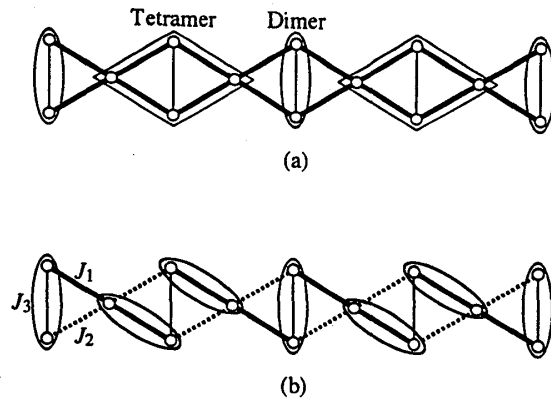


図 9: (a) $J_1 = J_2$ の場合に現れる TD 相の描像と (b) 本系の基底状態のモデル。

本系では、磁化曲線に飽和磁化の $1/3$ の位置にプラトーが現れることが強く期待される。図8をみるとプラトーの片りんが見られなくもないが、これを確認するには、更に高磁場での磁化測定が必要である。

本研究を進めるにあたって理論について重要なお教示をいただいた二国徹郎氏、押川正毅氏、利根川孝氏、高野健一氏、岡本清美氏には、大変感謝致します。本研究は、大沢明氏、石井麻里子氏、金道浩一氏、鳴海康雄氏との共同研究であります。

参考文献

- [1] W. Shiramura, K. Takatsu, B. Kurniawan, H. Tanaka, H. Uekusa, Y. Ohashi, K. Takizawa, H. Mitamura and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998), 1548.
- [2] B. Kurniawan, H. Tanaka, K. Takatsu, W. Shiramura, T. Fukuda, H. Nojiri and M. Motokawa, Phys. Rev. Lett. **82** (1988), 1281.

- [3] R. D. Willett, C. Dwiggins, R. F. Kruh and R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **38** (1963), 2429.
- [4] K. Takatsu, W. Shiramura and H. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997), 1611.
- [5] D. D. Swank and R. D. Willett, *Inorg. Chimica Acta* **8** (1974), 143.
- [6] W. Shiramura, K. Takatsu, H. Tanaka, K. Kamishima, M. Takahashi, H. Mitamura and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997), 1900.
- [7] T. Kato, K. Takatsu, H. Tanaka, W. Shiramura, M. Mori, K. Nakajima and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998), 752.
- [8] N. Cavadini, W. Henggeler, A. Furrer, H. -U. Güdel, K. Krämer and H. Mutka, *Eur. Phys. J. B7* (1999), 519.
- [9] A. Oosawa, M. Ishii and H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999), 265.
- [10] M. Tachiki and T. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28** (1970), 1413; *Suppl. Prog. Theor. Phys.* (1971) No.46, 291.
- [11] 二国徹郎, 押川正毅, 私信.
- [12] E. Dagotto and T. M. Rice, *Science* **271** (1996), 618.
- [13] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), 3463.
- [14] K. Hida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 2359.
- [15] K. Okamoto, *Solid State Commun.* **98** (1996), 245.
- [16] Y. Ajiro, T. Asano, T. Inami, H. Aruga-Katori and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 859.