

## 弱いダイマー間相互作用を有する基底一重項系

 $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ の磁場中挙動

稲垣祐次、網代芳民

九大院・理

## 序論

低次元系に対し、ゼロ次元と呼ばれる孤立系を考える時、その磁性はほぼ自明なものであり、事前に予想されるものとかげ離れた実験結果が得られることは考えにくい。しかし、孤立系を磁気的につなぐと、それが十分弱いものであっても、もはや、その磁性は自明でなくなる。最近、量子スピン系において、巨視的な物理量である磁化過程に中間安定領域であるプラトーが観測され話題になっている。その本質は、ダイマーを基本構成要素として、その間の相互作用によって関連づけられた周期性にあると考えられる。従って、複雑な系、すなわち、磁気的な単位胞を長周期に取り得るような系を考えれば、内在する相互作用の兼ね合いに依存して、磁気的活性化エネルギーにしきい値をもつ中間安定状態をつくり出すことが可能となるであろうし、いわゆる磁化プラトー問題に迫る直接的な手法であろう。ではもっと単純に、孤立ダイマーを弱い相互作用で結んだ系では、どのようなことが起こるであろうか。孤立系と一様系が明らかに異なることは議論の余地がないが、孤立系と弱い相互作用でつながった系を比べた場合、違いはどこに現れるのか、また、仮に同様な振る舞いが観測されたとして、それらを同じ現象として扱ってよいのか。このような素朴な疑問を背景として、本研究は、孤立ダイマーとしての性格を十分残しつつも、無視できない程度のダイマー間相互作用を有する系に注目し、その候補物質として表題にある物質を作製して、その磁性を明らかにすることを目的とするものである。

$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ は一連の六方晶系 $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ 型で表される化合物群に属し<sup>[1]</sup>、図1に示すように、それ自体3回軸を持つ対称性の高いダイマー $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ をユニットとして、それがc面内で三角格子を形成している。 $\text{Cr}^{3+}$ は $S=3/2$ のハイゼンベルグでよく記述でき、ダイマーとしてトータル $S=3$ までの状態を潜在的に有するが、ダイマー内の20 K程度の反強磁性的相互作用 $J$ により、基底状態は非磁性である<sup>[2][3][4][5]</sup>。この $J$ をキャンセルして系が持つ潜在的な磁気的な状態を活性化するためにはそれに相当する強磁場が必要であり、ま

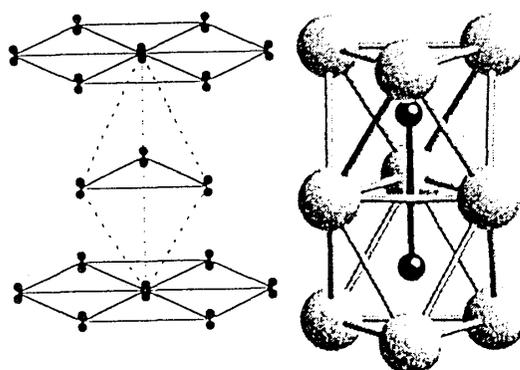


図1  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ の結晶構と  
 $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ダイマーユニット

た、十分弱いと考えられるダイマー間相互作用 $J'$ <sup>[2]</sup>に関する知見を得るためには極低温の実験環境が要求される。近年の実験技術の進歩により、これらの環境は比較的容易に得られ、本研究では、パルス磁場と<sup>3</sup>Heクライオスタットを併用して約40T、0.5Kまでの実験環境の下、磁化過程と高周波ESRをそれぞれ東大物性研、東北大金研で行った。測定に用いた試料は垂直ブリッジマン法により作製した単結晶で、測定はすべて磁場がc軸に平行である。

## 実験結果と解析

### (i) 強磁場磁化過程

図2は0.5Kにおける強磁場磁化過程の結果である。特徴的な磁場値を図に示すように $H_{c1}^{(i)}$ ,  $H_{c1}^{(ii)}$ , ...,  $H_{c3}^{(i)}$ などと表すことにする。低磁場で磁化が生じていないことは、この系が基底状態において非磁性であることを示している。磁化は $H_{c1}^{(i)}=13.2\text{T}$ からほぼ直線的に生じ、 $H_{c1}^{(ii)}=18.2\text{T}$ で一旦、飽和値 $1\mu_B$ に達する。さらに磁場を加えると、 $1\mu_B$ のプラトー状態から $H_{c2}^{(i)}=27.1\text{T}$ で再び磁化の直線的な増加が始まり、 $H_{c2}^{(ii)}=31.7\text{T}$ で $2\mu_B$ に達する。同様にして最終的に $H_{c3}^{(i)}=39.4\text{T}$ で、 $S=3/2$ の反強磁性ダイマーとして期待される飽和値、 $3\mu_B$ に到達する。 $S=3/2$ の孤立ダイマー系に対するハミルトニアンは、ゼーマン項まで含めて、

$$H = JS_1 \cdot S_2 - g\mu_B H \cdot (S_1 + S_2) \quad (1)$$

(ここで、 $S_1, S_2$ はダイマーを構成する $3/2$ スピン)

で表され、これから出発して、0.5Kでの磁化は、 $J/k$ を20Kとして、図中の破線のような3段ステップ磁化が期待される。これと実験結果との顕著な相違点を整理すると、

- (a) 磁化が立ち上がる各臨界磁場値が等間隔でない。
- (b) プラトー間の磁化の増加が直線的である。

の2点に集約される。

まず、(a)については、異方性の寄与が考えられる。実際、X-band ESR測定の結果から、 $g$ 値としてはほぼ等方的に $g \sim 2$ としてよいが、 $D$ 項として約0.27Kの異方性の存在が確認<sup>[3]</sup>されている。これにより各臨界磁場は非等間隔になることが期待されるが、それでも実験結果を説明するまでには至らない。そこで、 $j(S_1 \cdot S_2)^2$ の形の双2次交換相互作用をハミルトニアンに導入する<sup>[6,7]</sup>。磁化の立ち上がりが直線的であるため、臨界磁場値としてどこを取るかに任意性があるが、ここでは参考文献[8]に習って、 $H_{cm} = (2H_m^{(i)} + H_m^{(j)})/3$ , ( $m=1,2,3$ )とする。各臨界磁場は

$$\begin{aligned}
 H_{c1} &= H_c - h_b \\
 H_{c2} &= 2H_c - 8h_b \\
 H_{c3} &= 3H_c - 27h_b
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

(ここで、 $H_c = J/g\mu_B$ ,  $h_b = j/g\mu_B$ )

のように系統的にシフトし、 $J/k \sim 20.3\text{K}$ 、 $j/k \sim 0.4\text{K}$ 程度とすることにより、実験結果を説明することができる。

(b) について、孤立ダイマー系で期待されるような階段状の磁化ステップが観測されていない理由としては、有限温度の効果や、 $J$ によるレベルのanticrossing効果としてのなまりが考えられるが、それは $dM/dH$ の形からみても明らかに実験結果にそぐわない。直線的な磁化の増加は反強磁性体の磁化過程を彷彿させるが、もしそうなら、閉じた3つの磁場領域でダイマー間相互作用による3次元的な磁気秩序が実現していることになり、非常に興味深い。磁場中磁気秩序に関しては、古くは $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[9]</sup>や、近年ではHaldane系<sup>[10]</sup>などの例が報告されているが、この系では、3つのそれぞれ閉じた磁場領域で期待され、特徴的な磁気相図が予想される。当初、我々は、この観点からTachiki-Yamada理論<sup>[11]</sup>に則って解析を行い、分子場近似から、もっとも高いところで約1.6Kの $T_N$ を見積もった<sup>[8]</sup>。これを検証すべく、強磁場中においてESR測定を行ったが、後で説明するように、少なくとも0.5Kまでの温度領域では実験事実として確証は得られなかった。この理由としては、結晶構造に着目すると、ダイマーは $c$ 面内で三角格子を組んでおり、ダイマー間が反強磁性ならフラストレーションによって秩序化が抑制されることが考えられる。したがって、磁気秩序に関してはさらなる低温の測定が必要であるが、いずれにせよ、ダイマー間相互作用がなんらかの寄与をし、その結果が孤立系では期待されない多体効果として巨視的物量の磁化に反映されていると考えるのが自然であろう。

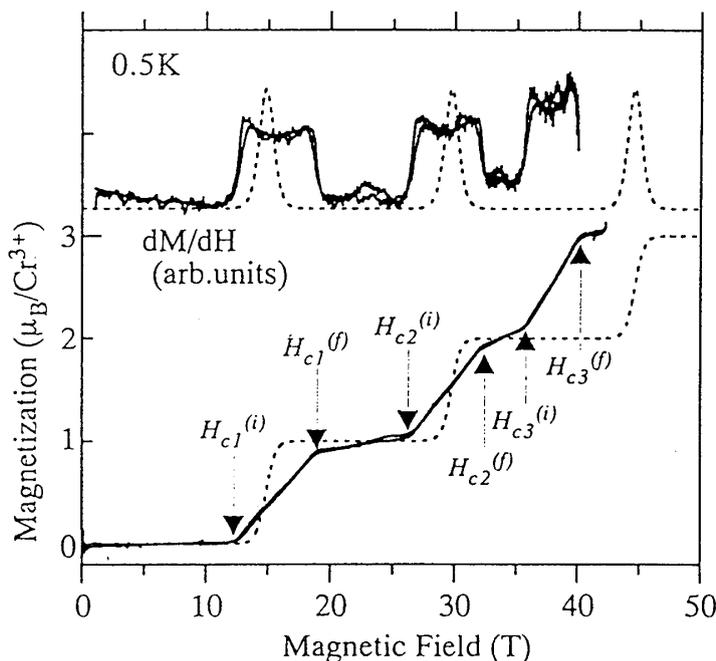


図2 0.5Kにおける磁化過程とその磁場微分。点線は本文中の式(1)のハミルトニアンに基づき0.5Kで求めた計算曲線。

## (ii) 強磁場-高周波 ESR

系の基底状態が非磁性である 5 T 付近での ESR スペクトルの温度変化の結果を図 3 に示す。信号強度には検出素子である InSb の感度の温度依存性が含まれるため、定量的な強度の議論はできないが、定性的に低温に向かって信号強度が減少していくのがわかる。このことは ESR 信号の起源が励起準位間のものであることを示している。高温ではほぼ  $g \sim 2$  の位置に観測されていた単純な一本のスペクトルは 5 K 付近で強度を失い (4.8 T 付近の低温で強度を増すシグナルは不純物によるものと思われる)、かわって、6 K 以下からは、シャープなピークが高磁場側に現れている。この低温でのスペクトルは、異方性  $D$  項により分裂したうちの 1 本であることが、以下の考察よりわかる。今、トリプレット状態に絞って  $D$  項により分裂したエネルギーレベル (図 4) を考えてみると、 $|1,+1\rangle \leftrightarrow |1,0\rangle$  と  $|1,0\rangle \leftrightarrow |1,-1\rangle$  が許容遷移であるが、十分低温でのボルツマン分布を考慮すると、 $D$  項の符号に依存して、分裂したシグナルの相対強度が異なることがわかる。今の場合は、 $D > 0$  を考えればよい。図 5 (a) は、磁化の第一プラトー状態に相当する 21 T 付近、すなわち、系の基底状態が磁気的な状態における ESR スペクトルの温度変化のピークプロットである。スペクトルは低磁場の時とは異なり、やや複雑な構造をしていて、低温で大きく 3 本のピークが見られるが、おそらく、上位のクインテット状態までの遷移が観測されているものと思われる。注目すべきは、温度変化に対する挙動が、ここでも約 5、6 K あたりの温度から低温で構造を持つスペクトルが現れている。さらには、第一スロープのほぼ中央 15 T 付近でも同様な挙動が観測されている (図 5 (b)) (ちなみに、この磁場では、前節で述べたように、低温で磁気秩序が期待される領域であるが、最低温度においても特にスペクトルに変化は見られない)。以上の実験事実から、系の基底状態に関わらず、ESR スペクトルは約 5、6 K 付近から低温で構造を持つスペクトルへと変化することがわかる。 $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  に対し、同じ結晶構造ではほぼ同程度のダイマー内相互作用を持つ  $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  では、高温からよく分離した構造をもつ ESR スペクトルが観測されている<sup>1)</sup>。この系はほぼ理想的な孤立ダイマー系であり、ダイマー間相互作用は無視できる程度に小さい。従って、両者の比較から、 $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  の ESR スペクトルの温度変化に見られる挙動はダイマー間相互作用の寄与によるものであると考えられる。X-band ESR でも同様な振る舞いが報告<sup>1)</sup>されており、そこでは『高温でのスペクトルは、ダイマー間相互作用  $J'$  によって平均化されたものであり、低温に向かって、磁気的な状態にある数、つまり、トリプレットの占有数が減少し、 $J'$  による周りのイオン (ダイマー) とのパスが切れて平均化の効果が薄まっていく為本来の  $D$  項により分裂したシグナルが現れる。』と説明されている。一般に、交換相互作用によって、本来分裂すべき ESR スペクトルが平均化される現象は、観測時間と交換のタイム・スケールに依存し、

温度に依存して平均化が解けることはないが、基底一重項系の励起準位間の遷移を観測している場合においてのみ、十分低温でそのような現象が起こる可能性はあるが、逆に、この解釈に基づけば、系の基底状態が磁気的である状態では、低温で平均化が解ける現象は、観測されないことになる。すなわち、このモデルでは我々の実験結果を説明し得ない。

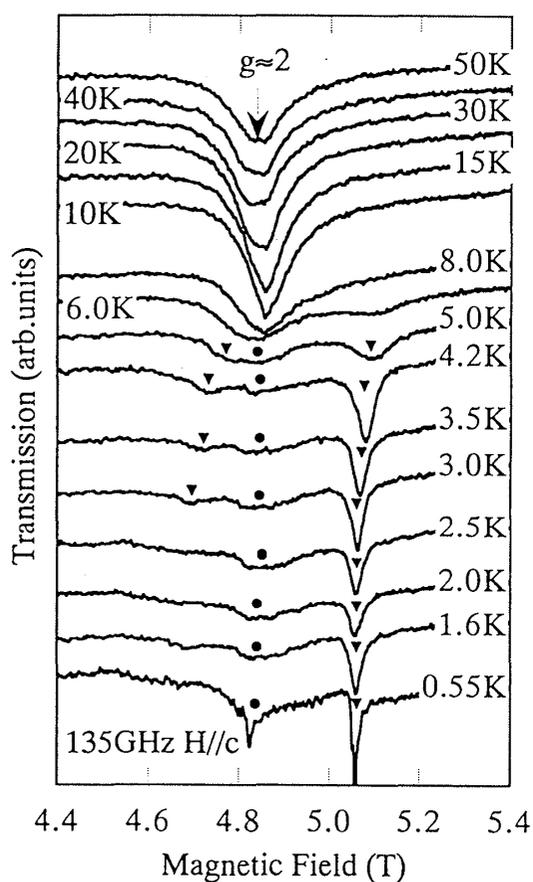


図3 135GHzにおけるESRスペクトルの温度依存性。▼はD項により分裂したトリプレット準位間の遷移に対応するスペクトル。●は不純物からのものと思われる。

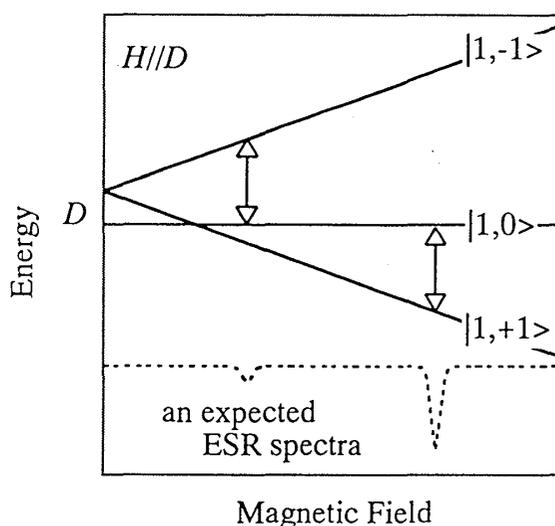


図4 D項により分裂したエネルギーレベルの磁場依存性と、それから予想されるESRスペクトル。

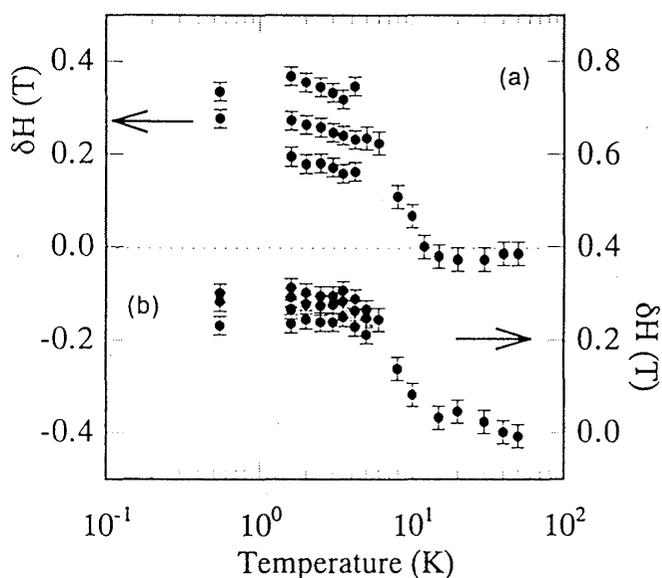


図5 (a)584.8GHz (約21T) と(b)428.9GHz (約15.5T) におけるESRスペクトルの温度変化のピークプロット。縦軸は $\delta H = H_{\text{reso}} - hv/g\mu_B$ ,  $g=2.0$ 。

考察

第一スロープの、磁化が直線的に増加する原因について考えてみる。ここでは、基底状態がシングレットからトリプレットへとクロスオーバーする過渡領域に相当する。先に述べたように孤立系では、ある臨界磁場値一点でクロスオーバーが起こり、ギャップに対して十分低温では階段状の磁化ステップとなるから、磁化が有限の傾きで増加する原因として、温度なまりによる効果以外に、非磁性の基底状態に磁気的な状態をませる別の機構を考えなければならない。そこで $J$ を考えるわけであるが、結晶構造から各ダイマーをつなぐパスとして $c$ 面内、 $c$ 面間ともに同程度の3次元的ものが考えられる。ここでは、ダイマーが繋がっていることが本質的であると考える、以下のようなモデルで考える<sup>7)</sup>。

十分低温で、 $H_c$ の近傍では、シングレット $|0,0\rangle$ とトリプレットのうちのゼーマンで下がってくるブランチ $|1,+1\rangle$ を考えれば十分であるので、このとき、系の基底状態を次のように表す。

$$\psi_n = \sum_p c_p P|0,0,\dots;1,1,\dots\rangle \quad (3)$$

$N$ を全ダイマー数として、そのうち $n$ 個のダイマーがトリプレット状態にあり、残りの $(N-n)$ 個のダイマーがシングレット状態にあるとする。 $P$ はpermutationで、各状態を $N$ ダイマーにわたって置き換える。振幅 $c_p$ は未知である。この描像に立ち、各ダイマーを繋ぐカップリング $J$ を反強磁性的とすると、この $J$ はトリプレット状態を隣へ、隣へと移動させる役割（ホッピング）を果たす。ただし、平衡状態では $n$ の数は保存され、また、当然 $n=N$ ,もしくは $n=0$ の時は、トリプレット状態は移動することは出来ない。この $J$ の基底エネルギーへの寄与を

$$E_{ex} = \{J_1 n(N-n) - J_2 n^2\} / N, \quad J_1, J_2 < 0. \quad (4)$$

のように仮定する。 $J_1$ の項は、ホッピングを表す項、 $J_2$ の項は、隣同士がトリプレット状態にあるときの斥力を表す項である。零磁場でのギャップ $\Delta$ とゼーマン利得の兼ね合いにより、外場によるエネルギーは、

$$E_{mag} = n(\Delta - g\mu_B H) \quad (5)$$

と書けるから、スピン系の基底エネルギーは、このらの和 $E_n = E_{mag} + E_{ex}$ の $n$ に関する極小から、次のように求まる。

$$(i) \quad g\mu_B H < \Delta + J_1 \quad (6)$$

$$n_T = 0, E_n = 0$$

$$(ii) \quad \Delta + J_1 < g\mu_B H < \Delta - J_1 - 2J_2$$

$$n_T = \frac{N(\Delta + J_1 - g\mu_B H)}{2(J_1 + J_2)}, \quad (7)$$

$$E_n = \frac{N(\Delta + J_1 - g\mu_B H)^2}{4(J_1 + J_2)}$$

$$(iii) \quad g\mu_B H > \Delta - J_1 - 2J_2 \quad (8)$$

$$n_T = N, E_n = N(\Delta - g\mu_B H) - NJ_2$$

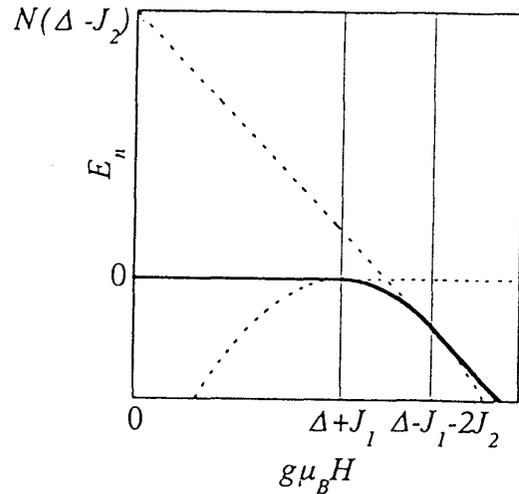


図6 ダイマー間相互作用によるトリプレット状態のホッピングと斥力を考慮したときの基底エネルギーの磁場変化。

この結果を図示すると図6のようになり、磁場の中間領域に孤立系では期待されない最低エネルギー状態が現れる。また、

磁化は $n_T$ に相当するから、(ii)の領域で磁場の一次関数として増加し、 $N$ 個の席がトリプレット状態で占められた時、第一プラトー状態に到達する。話をシングレットトリプレットに限定して、ここまでで磁化の第1ステップまでが再現できたわけであるが、さらにクインテットまで含めて考えると、磁化の第2ステップについては、クインテット状態数 $n_Q$ が第1ステップにおけるトリプレット状態数 $n_T$ と同様に、 $N$ に等しくなるまで磁場の一次関数として増加してセカンドプラトー状態に到達する。ここで言うクインテット状態というのは、イメージとして、1つのダイマー内にトリプレット状態が2つ入ることが許された状態と考えればよい。セプテット状態も同様にして、最終的に全ての許される席がトリプレット状態で占有されて飽和に達する。これらを模式的に表すと図7のようになる。スロープ状態においてはトリプレットが移動可能という意味で”液体状態”、それに対し、プラトー状態ではトリプレットは移動不可能であるので”固体状態”であると言える。それぞれ”金属”、”絶縁体”と言ってもよいであろう。磁性の立場では、 $H_{c1}^{(0)}$ より高磁場では、磁化率が低温で有限の値をとり、磁気応答があるという意味では磁気的であるには違いないが、こういう描像で捉えると、各プラトー状態というのは一種の磁気的真空状態という見方もでき、孤立系で見られる自明なプラトー状態とはまた違った印象を与えて興味深い。

では、ESRの結果についてはどうであろうか。先に述べたように、ESRスペクトルの温度変化は、系の基底状態が磁气的、非磁气的如何に関わらず、同様な振る舞いを見せ、X-band ESRの報告にある「ダイマー間相互作用 $J$ による平均化が低温

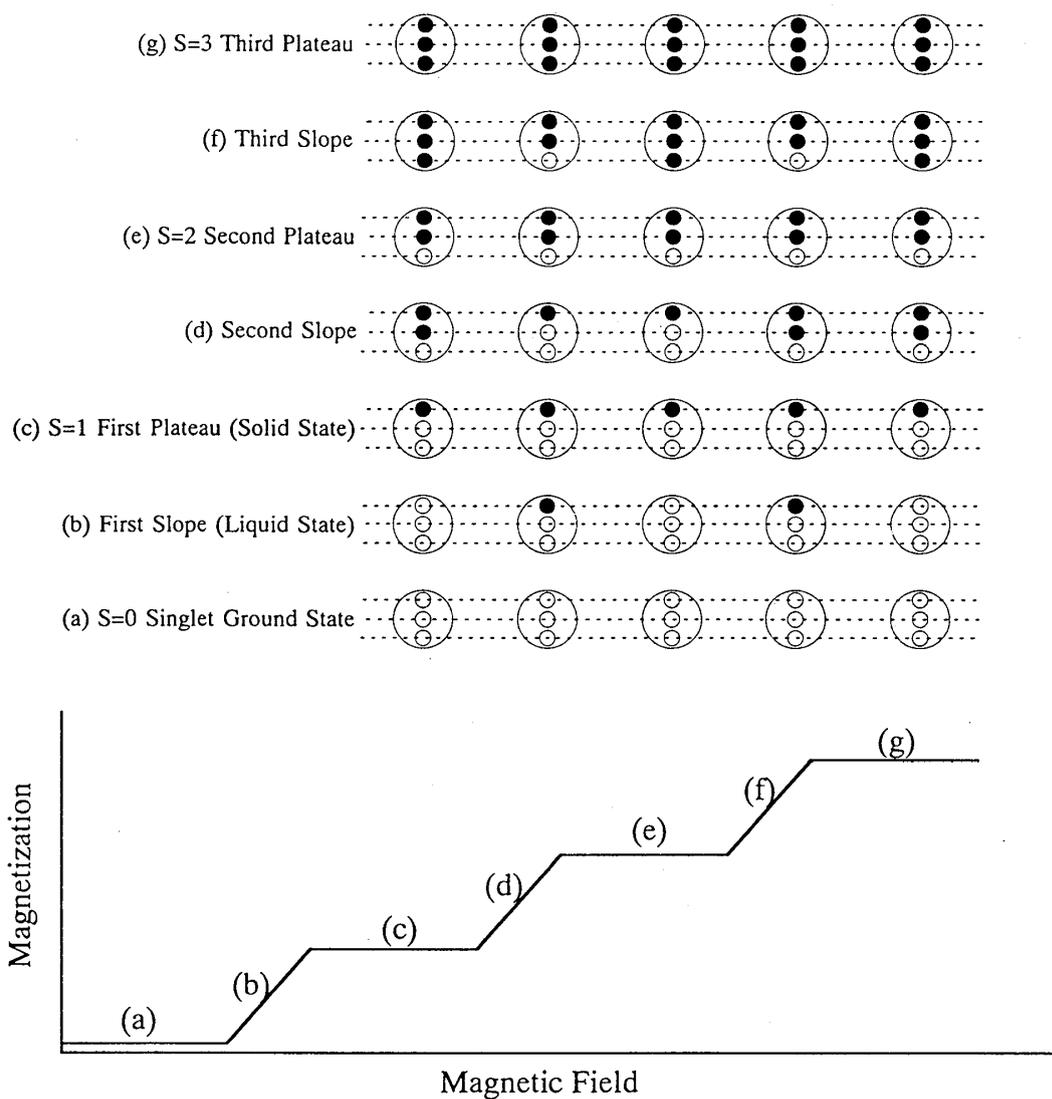


図7 磁場による基底状態の変化を模式的に表した図。大きな白丸は  $S=3$  のダイマーユニットを表す。小さい丸は  $1/2$  スピン対で、●がトリプレット状態、○がシングレット状態を表す。各(a)~(g)状態は、下部に示す磁化過程に対応。

で解ける」モデルでは理解されない。そこで、第一プラトー状態におけるESRの実験結果（図5（a））について上述したモデルで考えてみる。この領域では、クインテット状態が低磁場でのトリプレット状態に相当し、低温に向かってクインテットの占有数が減少し、トリプレット状態へと落ち込んでいく。すなわち、先のモデルでの磁場の関数としてではなく、温度の関数として、 $n_T=N$ の状態に向かう。そうすると、期待されることとしては、高温で移動可能であったトリプレット状態は、低温に向かうにつれて動きにくくなり、最終的に”絶縁体”の状態に達する。このことから、ESRスペクトルの温度変化に現れる挙動は運動先鋭化によるものと考えすることはできないであろうか。つまり、低温に向けて低磁場では $n_T \rightarrow 0$ に向かうことにより、また、高磁場では $n_T \rightarrow N$ に向かうことにより、運動による先鋭化の効果がとけると考えるわけである。この立場で今度は $n_T$ の磁場依存性がどのようにESRスペクトルに反映されるかを考えてみると、具体的に第1スロープの領域においては、磁場の増大と共に、 $n_T$ もゼロから $N$ まで増加するから、ちょうどスロープの中間磁場領域で、もっとも顕著な運動先鋭化の効果が期待されることになる。実際、図5（a）と（b）を比較してみると、低温での構造を持つESRスペクトルの分裂幅が、明らかにスロープ状態（図5（b））での分裂幅の方が狭くなっており、運動先鋭化の効果が現れているのではないかと思われる。より詳細なESRスペクトルの磁場依存性を極低温で測定し、定量的にモデルの妥当性を検討する必要がある。また、このモデルを別の捕らえ方をすると、トリプレットの寿命に基づいた見方もできる。その寿命はダイマー間相互作用、すなわち、それによるトリプレットの運動のタイムスケールに依存するものであるが、どの程度の時間、我々が思い描く離散的なエネルギーレベル（すなわち、D項による分裂が観測される）が有効であるのか、その度合いが特徴的なESRの温度変化に現れていると考えることもできる。ESRの観測時間に対してトリプレットの寿命が十分長く、レベル描像が成り立つ間は、それに基づく遷移が観測されるであろうし、逆に寿命が短ければ、離散的なエネルギーレベルを考えること自体に意味はなく、何か平均化されたようなESR信号が観測されると考えられる。この寿命に関する情報はNMRの緩和時間に反映されると思われるので、最近、実験を始めたところである。

以上見てきたように、一見単純に見える系でも、実際に磁化、ESRを測定してみると、容易には理解され得ない結果が現れる。それは、序論のところでも述べたように、ダイマー間相互作用によって、系に多体効果が導入されたことの一点に尽きる。それが十分弱いものであっても、もはやダイマー同士は協力的に振る舞わざるを得なくなり、測定手段に応じて、様々な側面を見せる。現在進行中のNMRや、今後予定している中性子散乱の詳細な実験により、さらに興味深い結果が得られ、本系の磁性が明らかになるものと期待している。

謝 辞

本研究は、文部省科学研究費補助金の援助の下遂行されました。また、Y.I.は日本学術振興会特別研究員として経済的援助を得ています。

参 考 文 献

- [1] G. J. Wessel and D. J. Ijdo; *Acta Cryst.* **10** (1957) 466.
- [2] B. Leuenberger, H. U. Gudel, J. K. Kijems and D. Petitgrand; *Inorg. Chem* **24** (1985) 1035.
- [3] J. R. Beswick and D. E. Dugdale; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** (1973) 3326.
- [4] B. Leuenberger, and H. U. Gudel; *J. Solid State Chem.* **64** (1986) 90.
- [5] Y. Ajiro, H. Kikuchi, T. Inami, T. Sakakibara and T. Goto; *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 1021.
- [6] T. Inoue, K. Sugiyama, T. Takeuchi, M. Nakahanada, S. Kaizaki and M. Date; *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 4566.
- [7] J. R. Fletcher, S. S. U. Kazmi and K. J. Maxwell; *J. Phys. Condens. Matter* **4** (1992) 3636.
- [8] Y. Inagaki, T. Asano, J. P. Boucher, Y. Ajiro, S. Hane, H. Mitamura and T. Goto, *Proceedings of the 4th International Symposium on Advanced Physical Fields* (1999) 239.
- [9] B. E. Myers, L. G. Polger and S. A. Friedberg; *Phys. Rev.* **B6** (1972) 363. ; K. M. Diederix, J. P. Groen, L. S. J. M. Henkens, T. O. Klassen and N. J. Poulis; *Physica* **B93** (1978) 9. ; T. Haseda, Y. Tokunaga, Y. Kuramitsu, K. Amaya and S. Sakatsume; *12th International Conference on Low Temperature Physics* (1970) 301.
- [10] Z. Honda, H. Asakawa and K. Katsumata; *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2566. ; A. Koda *et al.* ; *J. Magn. Magn. Matter* **196-197** (1999) 443.
- [11] M. Tachiki and T. Yamada; *J. Phys. Soc. Jpn.* **28** (1970) 1413.