

スピンシングレット系のNMR

～次元量子スピン系 $(VO)_2P_2O_7$ の磁氣的性質を中心として～

東京理科大学理工学部 菊地 淳
元屋清一郎

1. はじめに

「スピンシングレット」状態とは、系の全スピンの0の、スピン状態に関して縮退がない非磁性状態のことをいう。例えば水素分子の基底状態は2個の電子が持つスピンの互いに逆を向いたスピンシングレット状態である。反強磁性的に結合した $S=1/2$ スピン対（スピン二量体）もまたスピンシングレット状態が基底状態となっている。

「スピンシングレット」とはスピンの縮退度を指している言葉で一般に励起状態に対しても用いられるが、「スピンシングレット」系と言う場合にはより狭い意味で用いられることが多い。すなわち基底状態がスピンシングレット状態であり、第一励起状態であるスピントリプレット状態（全スピンの1）との間に有限のエネルギーギャップ（しばしば「スピンギャップ」と呼ばれる）を持つスピン系を指す。この他一イオンの異方性（D項）が支配的で基底状態において各々のスピンのz成分が0となっているようなスピン系を指すこともある。スピンシングレット系の中でも特に興味を持たれているのは、次元整数スピン系や反強磁性スピン交代鎖、偶数本の $S=1/2$ 次元反強磁性鎖から成る梯子格子などの低次元反強磁性量子スピン系で、その基底状態はエネルギー的に縮退した多数のスピンシングレット状態の重ね合わせにより構成された、量子揺らぎ（零点揺らぎ）の非常に大きな状態であると考えられている。これらのスピン系における基底状態の性質、有限温度における磁気励起の問題は近年の重要な研究課題の一つで、様々な新物質の発見、解析的手法による有限温度の諸物理量の理論計算など、実験・理論両面からの活発な研究が行われている。

本稿では、スピンシングレット系としては比較的古くより知られていながら未だその素性が明らかでないリン酸バナジウム化合物 $(VO)_2P_2O_7$ の磁氣的性質に関し、筆者らのグループを中心に行っているNMRを用いた最近の研究について紹介する。

2. $(VO)_2P_2O_7$ の磁氣的性質

$(VO)_2P_2O_7$ は当初 $S=1/2$ 二本足梯子格子のモデル物質とされていた[1,2]。同じく梯子格子のモデル物質として有名な $SrCu_2O_3$ [3]よりも研究の歴史は古いが、良質な試料の合成、特に単結晶の合成が難しかったこともあり、なかなか研究が進展しなかった。現在では梯子格子モデルは否定され次元反強磁性交代鎖であると考えられているが[4]、単純な次元交代鎖では説明できない部分も多く、どのモデルが適当であるか

未だ明らかでない。以下導入として、 $(VO)_2P_2O_7$ の磁氣的性質に関する現在までの研究の流れ（紆余曲折とも言うべき）を概観する。

図1に $(VO)_2P_2O_7$ の結晶構造を示す。 $(VO)_2P_2O_7$ は斜方晶系（空間群 $Pca2_1$ ）に属し、格子定数は $a = 7.74 \text{ \AA}$, $b = 9.59 \text{ \AA}$, $c = 16.59 \text{ \AA}$ である[5]。その構造の骨格となる VO_5 ピラミッドは辺を共有して b 軸方向に対を作り、隣接する VO_5 ピラミッド対と頂点を共有しながら a 軸方向に積層し、二本足梯子格子を形成する。各々の梯子格子は PO_4 四面体により b, c 軸方向に連結され、三次元ネットワークを構築している。

$(VO)_2P_2O_7$ がスピンギャップを持つことは十数年ほど前にJohnstonらによる磁化率測定から明らかになった[1]。彼らは構造上の特徴をふまえ、 V 原子の梯子状配列がギャップの成因であるとした。その後の理論計算により磁化率の温度依存性が二本足梯子格子のモデルで再現できることが示され[2]、また、粉末中性子散乱実験[6]により理論の予測通りのギャップが観測されるに及んで、梯子格子モデルが広く信じられるようになった。

先に述べたように、良質な試料合成の困難のため単結晶を用いた物性測定の報告は少なかったが、比較的最近になって単結晶を用いた非弾性中性子散乱実験がGarrettらによって行われ、磁気励起の分散関係が明らかにされた[4]。その結果は大方の予想に反し、磁気励起は b 軸方向に関して一次元的であった。 a 軸方向（梯子の長さ方向）に働く交換相互作用は b 軸方向のそれに比べ1/10以下で、しかも強磁性的であることが判明した。この実験事実により梯子格子モデルは否定され、新たに b 軸方向へ伸びる一次元反強磁性交代鎖モデルが提案された。

一次元反強磁性交代鎖に対するハミルトニアンは一般に次式のように書ける。

$$H = \sum_i (J_1 \mathbf{S}_{2i} \cdot \mathbf{S}_{2i+1} + J_2 \mathbf{S}_{2i+1} \cdot \mathbf{S}_{2i+2}) \quad (1)$$

$J_1 = J_2$ の場合はuniformな一次元反強磁性鎖、 $J_2 = 0$ の場合は孤立ダイマー（スピン二量体）に対応する。 $(VO)_2P_2O_7$ の磁化率の温度依存性が交代鎖モデルでもよく再現できることは実は当初から指摘されていたのだが[1,2]、交換相互作用のalternationを生じ

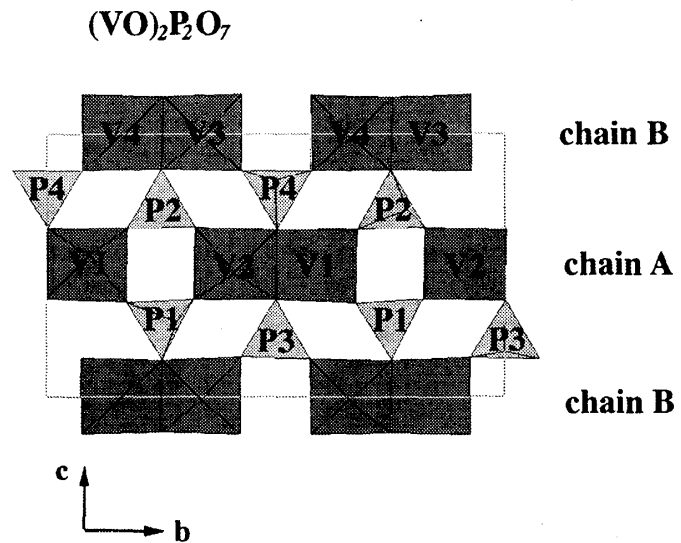


図1 $(VO)_2P_2O_7$ の結晶構造. a 軸方向より眺めたもの. 各多面体中には結晶学的に非等価な V, P の原子サイト番号を記してある. b 軸方向へ伸びる二種の V 一次元鎖は結晶学的に非等価である.

るような一次元鎖方向が構造上（従来の常識では）考えられなかったために採用されていなかった。Garrettらによるモデルは、VO₅ピラミッド対をb軸方向に繋いでいる二つのPO₄四面体が交換相互作用のパスとしてactiveであるというもので（例えば図1中、V1サイトとV2サイトの交換相互作用をP1サイト、P2サイトを含むPO₄四面体が媒介する）、この相互作用と辺を共有したVO₅ピラミッド対内での交換相互作用がalternateしb軸方向に一次元交代鎖を形成する。分散関係から見積もられた交換相互作用 J_1 および交代比 $\alpha \equiv J_2/J_1$ はそれぞれ120~140 K, 0.82~0.84であり、PO₄四面体によりブリッジされたV原子対にも相当の交換相互作用が働くとされている[4]。PO₄四面体を介した交換相互作用は10年ほど前にBeltrán-Porterらが様々なリン酸バナジウム化合物の磁性を説明するのに提案したものであるが[7]、現在のところ理論的な裏付けはない。実験的には(VO)₂P₂O₇と類似の構造を持つ孤立ダイマー系VODPO₄·0.5D₂Oに対する中性子散乱実験[8]によりその存在が指摘されているのみである。

何れにせよ(VO)₂P₂O₇の磁氣的性質は基本的にはb軸方向に伸びた一次元反強磁性交代鎖モデルにより説明されるべきものと現在では考えられているが、モデルに基づく実験結果の解釈に関し幾つかの問題点が指摘されている。(VO)₂P₂O₇の第一励起モードは3.1 meV (= 36 K) のギャップをもつ1マグノンモードであるが、この他に5.7 meV (= 67 K) のギャップをもつ第二励起モードが存在する。第二励起モードのギャップの大きさが第一励起モードのそれのほぼ二倍であることから、このモードは鎖内次近接相互作用[9]あるいは鎖間相互作用[10,11]によって生じた2マグノンの束縛状態であると考えられている。しかしながら、散乱強度が第一励起モードのそれに匹敵すること、ブリルアン・ゾーンの全域にわたり明確な分散が観測されていること、特に前者はextraな相互作用を導入した上記何れの理論によっても説明が不可能で、第二励起モードを単純な一次元交代鎖の束縛モードとする解釈には非常に無理があるように思える。

(VO)₂P₂O₇の磁氣的性質を複雑にしている一つの要因は結晶学的に異なる二種類のV鎖の存在である。(VO)₂P₂O₇は単位格子中に結晶学的に非等価な複数のV原子サイトを含むため、b軸方向へ伸びる一次元鎖のうちV1, V2サイトによって作られるもの（以後chain Aと呼ぶ）とV3, V4サイトによって作られるもの（chain B）とは厳密には結晶学的に非等価である。しかしながら両者の結晶学的差異は僅かであるために（例えばV原子間距離の差異は両鎖間で1~2%程度）、二種の一次元鎖はこれまで磁氣的には同等であると見做されていた。上に述べた第二励起モードの成因に対する議論もこの解釈に基づいている。

我々は(VO)₂P₂O₇に対する詳細なNMR測定から、これら二種のV鎖が磁氣的に互いに独立の反強磁性交代鎖であり、それぞれが異なるスピンギャップを持つことを明らかにした[12,13]。第二励起モードは2マグノンの束縛状態ではなく、元々結晶中に存在する「第二の」反強磁性交代鎖から生じる1マグノン励起であり、ギャップ値がおおよそ2倍異なるのは単なる偶然である。前置きが長くなったが、次節以下では実際の実験結果を眺めながら、(VO)₂P₂O₇の磁氣的性質に関する考察を進めていきたい。

3. ^{31}P 核NMRによる局所磁場の測定 ～複数のスピン成分の存在～

よく知られているように、NMRによって測定される主要な物理量はナイトシフト、核スピン格子緩和率 $1/T_1$ 、核スピンスピン緩和率 $1/T_2$ である。ナイトシフトは注目する原子核サイトにおける静的局所磁場、二つの緩和率 $1/T_1$ 、 $1/T_2$ は局所磁場の時間揺らぎにより決定される。核スピン I が1以上の原子核に対しては局所磁場のほかに、電気四重極相互作用に起因する原子核周りの電荷分布およびその揺らぎの影響も同時に受ける。磁性絶縁体における局所磁場の成因は磁性原子サイトに局在する不対電子スピンの分極で、外部印加磁場により誘起される場合のほか、磁気秩序状態において自発的に生じる場合がある。スピンシングレット系では前者のみ考えればよい。本稿では主として静的局面から $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ の磁性を眺めていくが、以下に論じるナイトシフトのサイトによる差異は局所磁化率の差異に対応していることを予め注意しておこう。

図2に $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ の粉末試料における ^{31}P 核 ($I = 1/2$) のNMRスペクトルの温度変化を示す。スペクトルに微細構造が見られること、その微細構造が温度とともに複雑に変化することが特徴である。測定を行った最低温(4.2 K)ではスピン一重項による非磁性状態を反映し、ナイトシフトがほぼ0の位置に鋭い共鳴線が観測される。温度を上げていくとスペクトルはまず2本に分裂し、さらにそれぞれが2本ずつに分裂し、最終的には4本のピークが確認できる。微細構造は巨視的な磁化率がなだらかな極大を持つ80 K付近で最も顕著で、より高温では徐々に構造が崩れ、再び一本のピークにまとまってゆく。

注目する原子核に対し単位格子中に結晶学的に非等価なサイトが複数存在する場合、局所磁場の違いに応じサイトの数だけ共鳴線が現れる。 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ には単位格子中に非等価なP原子サイトが4つ存在するので、観測された4つのピークがそれぞれ非等価なサイトに対応すると考えるのが自然である。さらに、スペクトル線形自身が温度変化していることは、それぞれのサイトにおける局所磁場の温度依存性が異なることを示している。4つのサイトにおける局所磁場の温度依存性を調べる

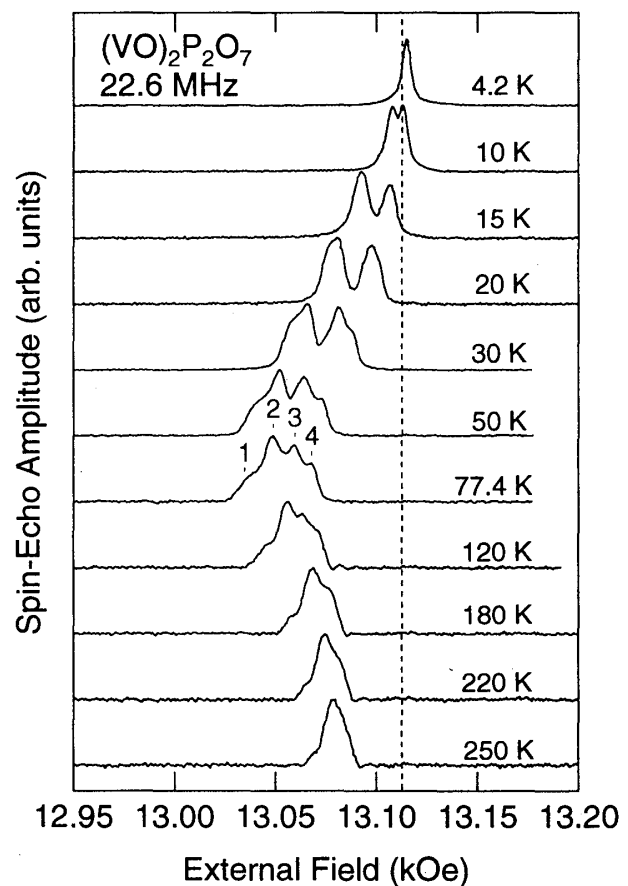


図2 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ における ^{31}P 核NMRスペクトルの温度依存性。破線はナイトシフトが0のときの共鳴磁場を示す。

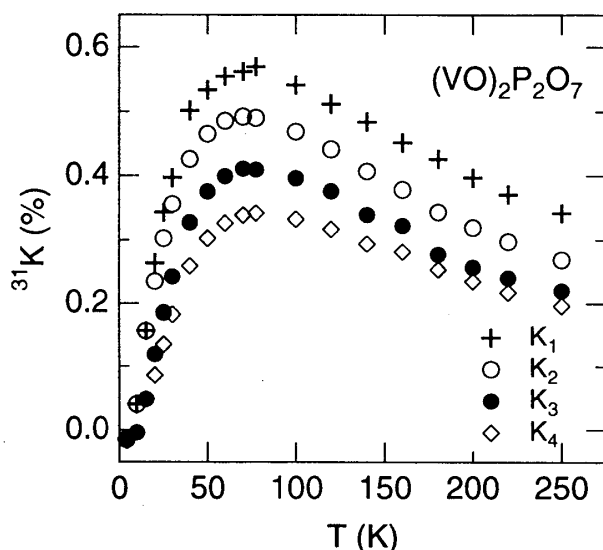


図3
(VO)₂P₂O₇における³¹P核ナイトシフトの温度依存性. 添字は図2に示したピークの番号に対応している.

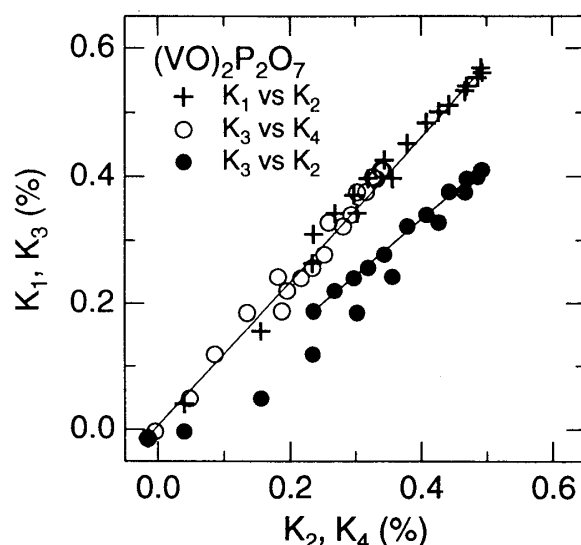


図4
各ピークにおけるナイトシフトの温度依存性の比較. 実線は比例関係を示すためのガイド.

ためスペクトルを4本のガウス曲線に分解し、各々のピーク位置のナイトシフトを温度の関数としてプロットしたものが図3である（便宜上、低磁場側のピークから順に番号を付けたが、図1に示したP原子のサイト番号とは一致してしない）。どのサイトにおいてもナイトシフトは巨視的な磁化率[1]に対応して80 K付近になだらかな極大を持ち、低温でほぼ0になる。

一般に、結晶中*j*番目の原子核サイトにおけるナイトシフト*K_j*は次式のように表される。

$$K_j(T) = \sum_k \frac{A_{jk}}{N_A \mu_B} \chi_k(T) \quad (2)$$

$\chi_k(T)$ は*k*番目の磁性原子スピンに対するスピン磁化率、 A_{jk} はサイト*j*, *k*間の超微細相互作用定数であり、和は磁性原子サイトについてとる。独立なスピン成分が一種類のみである場合には全ての磁性原子スピンに対しスピン磁化率は共通であり、ナイトシフトのサイトによる違いは A_{jk} の違いに帰せられる。この場合シフトの温度依存性はどのサイトでも共通になるから、 K_i を K_j ($j \neq i$) に対し温度を隠れたパラメータとしてプロットすれば直線となり、その傾きが両サイトにおける超微細相互作用定数 $\sum_k A_{jk}$ の比を与える。一方、独立なスピン成分が複数存在する場合には上記のような比例関係は成り立たない。

(VO)₂P₂O₇においては独立なスピン成分が複数存在するのか、従来の解釈通り一成分のみであるのかについては、各ピークのシフト*K_j* ($j = 1, 2, 3, 4$) に対して上記のような解析をすればよい。図4は*K₁*を*K₂*に対し、*K₃*を*K₄*に対し、*K₃*を*K₂*に対し温度を隠れ

たパラメータとしてプロットし、互いの温度依存性を比較したものである。 K_1 と K_2 、 K_3 と K_4 の間には比例関係が成り立ち、温度依存性がそれぞれ共通であることが分かる。これに対し K_3 の K_2 に対する変化は特徴的な振る舞いを示す。図から明らかなように、シフトが極大を示す温度より高温側では K_3 と K_2 とはほぼ比例関係にあるが、温度が下がりシフトが0に近づくとつれて比例関係が大幅に崩れる。低温域でのズレは両者の温度依存性が異なることを明確に示しており、温度の下降とともに K_3 は K_2 よりも急激に減少する。

以上の解析から $(VO)_2P_2O_7$ には磁化率の温度依存性の異なる二つのスピン成分が存在することが分かる。全てのピークのシフトが低温で0になることから、どちらの成分も基底状態はスピンシングレットであり、励起状態に対し有限のエネルギーギャップを持つ。温度依存性の差異は低温で特に顕著で、両スピン成分のエネルギーギャップが異なっていることがその原因であると考えられる。 K_3 と K_2 の高温域における比例関係に見られるように、磁化率の極大よりも高温で両者の温度依存性がほぼ同じになるのは、この温度域では交換相互作用に比べ熱揺らぎが優勢となりスピンの常磁性的に振る舞うためであろう。

さて、 $(VO)_2P_2O_7$ には元々結晶学的に異なる二種のV鎖が存在するのであるから、これらのV鎖が二つのスピン成分を担っていると考えるのは極めて自然な解釈である。両V鎖の結晶学的差異（V原子間距離のalternationあるいは結合角の差異）は先に述べたように極く僅かであるが磁気的には決定的で、結果として二種のV鎖はそれぞれ独立の一次元反強磁性交代鎖として振る舞うという考え方である。この解釈に基づけば、磁気励起スペクトルに現れている第二励起モードは2マグノンの束縛状態ではなく、ギャップの大きな別の反強磁性交代鎖からの1マグノン励起となり、第一励起モードと同等の散乱強度を持つことも理解できる。考えてみれば当たり前のような話だが、果たして定性的・定量的に妥当であるか、これまでの実験結果と矛盾しないか、次節以降で詳しく見ていくことにする。

4. 二種の反強磁性交代鎖の共存

前節において行ったP原子サイトにおけるナイトシフトの温度依存性の比較から、 $(VO)_2P_2O_7$ には二つのスピン成分が存在することが分かった。今、以下ような解析により各スピン成分に対するスピンギャップの大きさを評価してみよう。ギャップを持つ一次元スピン系のスピン磁化率 χ_{spin} は、ギャップ Δ に比べ十分低温($T \ll \Delta$)で

$$\chi_{\text{spin}} = \sqrt{\frac{2\Delta}{\pi c^2 T}} e^{-\Delta/T} \quad (3)$$

の形の温度依存性を持つ[14]。ここで c はスピン速度で、第一励起状態（スピン三重項）の反強磁性モード $Q = \pi$ 付近におけるエネルギー分散 $\varepsilon(q) = \Delta + c^2 q^2 / 2\Delta + O(q^4)$ の曲率を与える（ q は反強磁性モードから測った波数）。そこでナイトシフトが(3)式で

表されるスピンの寄与に加えて温度に依存しない反磁性項 K_{dia} を含む式 $K = K_{\text{dia}} + \alpha T^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$ に従うものとし、 K_{dia} , α および Δ を求めた。その結果を図 5 である。図 5 には縦軸に $(K - K_{\text{dia}})T^{1/2}$ を対数目盛で取り $1/T$ に対してプロットしてあり、直線の傾きからピーク 1, 2 のシフトに対し 35 K、ピーク 3, 4 に対し 52 K というギャップ値が得られる。ピーク 1, 2 に対するギャップの大きさは中性子非弾性散乱実験により決定された第一励起モードのそれ (36 K) とほぼ一致するのに対し、ピーク 3, 4 に対するギャップの大きさは第二励起モードのギャップ (67 K) よりも幾分小さくなっている。

以上の結果を整理すると次のようになる。

I) 結晶学的に非等価な 4 つの P 原子サイトは、2 サイトずつギャップの異なる二群に分けることができる。

II) 二群の P 原子サイトのナイトシフトから評価したギャップのうち、絶対値の小さいものは第一励起モードのギャップと一致するが、絶対値の大きいものは第二励起モードのギャップに比べ小さくなっている。

P 原子サイトの周りの磁性原子 V の配列を考えた場合、例えば P1, P2 サイトは chain A に属する V1, V2 サイト、chain B に属する V3, V4 サイトに囲まれているから、chain A と chain B が別々のギャップ値を持っているとしても I) のように ^{31}P 核 NMR によりそれぞれの V 鎖のギャップが選択的に観測できるのはちょっと考えると不思議である。これについては Garrett ら [4]、あるいは Beltrán-Porter ら [7] の提案にあるように、 PO_4 四面体が鎖内での V 原子間の交換相互作用を担っているとすると容易に理解できる。P1, P2 サイトを含む PO_4 四面体が V1, V2 サイト間の交換相互作用のパスになっているとすればその電子軌道は結合のため V1, V2 サイトの方を向くはずで、その場合 V3, V4 サイトとの結合は著しく弱められると考えられる。P 原子サイトにおける局所磁場の成因は交換相互作用と類似のプロセスによる V 原子サイトからの spin transfer であるから、これにより P1, P2 サイトでは V1, V2 の属する chain A、P3, P4 サイトでは V3, V4 の属する chain B のスピン磁化率を選択的に観測できるようになる。同じ理由により c 軸方向に隣接する別種の V 鎖との相互作用は著しく弱められるので、励起モードが c 軸方向にほとんど分散を示さないと言う実験事実 [4] を矛盾なく説明できる。

II) は別種の V 鎖間の弱い結合によるものであろう。二成分モデルでは chain A, B に

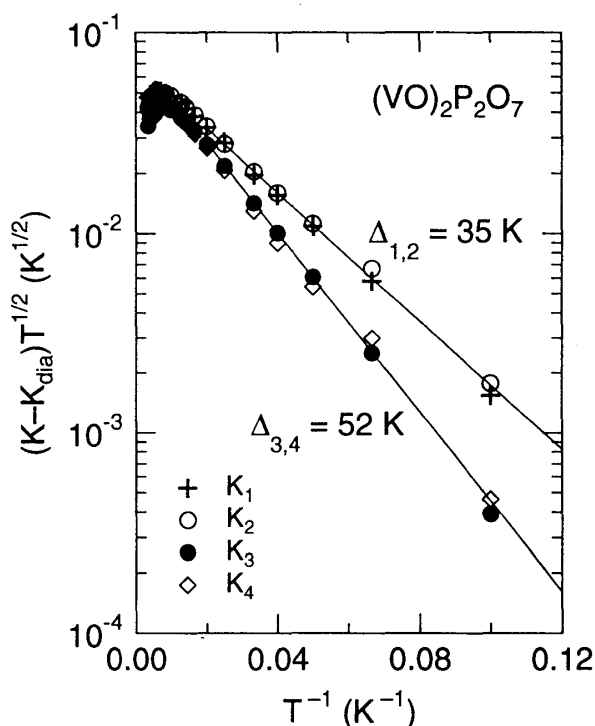


図 5

各ピークに対する $(K - K_{\text{dia}})T^{1/2}$ を $1/T$ の関数としてプロットしたもの。図中実線の傾きが各スピン成分に対するスピンギャップの大きさを与える。

属する（つまり鎖内交換相互作用のパスとなる PO_4 四面体中に存在する）P原子サイトのシフト K_A, K_B は次のように表わせる。

$$K_A = a_{AA}\chi_{\text{spin}}^A + a_{AB}\chi_{\text{spin}}^B \quad (4.1)$$

$$K_B = a_{BA}\chi_{\text{spin}}^A + a_{BB}\chi_{\text{spin}}^B \quad (4.2)$$

ここで $\chi_{\text{spin}}^A, \chi_{\text{spin}}^B$ はそれぞれchain A, Bのスピン磁化率、 a_{AA} (a_{BB})はchain A (B)に属するP原子サイトがchain A (B)から受ける超微細磁場に対する結合定数であり、 a_{AB}, a_{BA} も同様に定義される。 PO_4 四面体が鎖内の交換相互作用のパスになっていれば a_{AA}, a_{BB} が a_{AB}, a_{BA} に比べ十分に大きい、つまり $|a_{AA}|, |a_{AB}| \gg |a_{BA}|, |a_{BB}|$ であることが期待でき、注目するP原子サイトが属するV鎖の磁化率を選択的に観測できるということが(4)式より理解される。しかしながら a_{AB}, a_{BA} が0でなければ別種のV鎖からの寄与は必ず残り、この影響は $\chi_{\text{spin}}^A, \chi_{\text{spin}}^B$ の小さい低温（ギャップに比して）ほど大きいと考えられる。

ここで仮にchain Aのスピンギャップ Δ_A がchain Bのスピンギャップ Δ_B に比べ大きいとしてみよう。その場合 χ_{spin}^B の方が χ_{spin}^A よりも低温で増加を始める。温度が Δ_B と同程度かつ Δ_A よりも十分低温であれば、 χ_{spin}^B が温度とともに急激に増大し χ_{spin}^A の方はまだほとんど0、つまり $\chi_{\text{spin}}^B \gg \chi_{\text{spin}}^A \sim 0$ となるであろう。このときchain Bに属するP原子サイトのシフト K_B は(4.2)式の第二項 $a_{BB}\chi_{\text{spin}}^B$ で近似できるので、chain Bのギャップ Δ_B は K_B の温度依存性から正しく見積もることができる。しかしながら K_A に対しては a_{AB} の大きさによっては自身の属するV鎖からの寄与 $a_{AA}\chi_{\text{spin}}^A$ と別種のV鎖からの寄与 $a_{AB}\chi_{\text{spin}}^B$ とが同程度となる可能性があり、その場合 K_A は χ_{spin}^A が増加を始めるより低温でchain Bからの寄与のため増加を始める。したがって K_A の温度依存性からchain Aのギャップ Δ_A を求めると実際のギャップに比べ小さく見積もってしまうことになる。 Δ_A と Δ_B の差が大きいほどこの影響が大きいことは容易に想像されよう。このように、大きい方のギャップがunderestimateされた理由は、P原子サイトにおける局所磁場にギャップの小さい別種のV鎖からの寄与が存在するためと考えられる。

このようなギャップの見積りに関する曖昧さの一つにはNMRを観測しているのが非磁性原子サイトであることによる。これに対し磁性原子サイトにおけるNMRでは自身の電子スピンによる内殻分極 (core polarization) の局所磁場への寄与が圧倒的に大きいため、他に独立なスピン成分が存在する場合にも各成分の磁化率のより正確な測定が可能である。通常、局在スピンの存在する磁性原子サイトでは核スピンの緩和時間が短くNMRの観測が困難であるが、 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ は基底状態がスピンシングレットであることもあり、 ^{51}V 核のNMR信号を限られた温度範囲ながら観測することができる。

図6に ^{51}V 核NMRにより決定したナイトシフトの温度依存性を示す。図に示した温度以上では緩和時間が短くNMR信号を観測できない。 ^{31}P 核のときと同様、シフトが式 $K = K_{\text{orb}} + \alpha T^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$ に従うものとして最小二乗フィットしたものが図中実線である。 ^{31}P 核の場合とは異なり、温度無依存の項 K_{orb} はVan Vleck軌道磁化率による

寄与である（反磁性項 K_{dia} はこれに比べ無視できるほど小さい）。この解析から得られるギャップは68 Kであり、第二励起モードのギャップ値と完全に一致する。

^{51}V 核NMRスペクトルには ^{31}P 核で見られたような二つのスピン成分のギャップの違いによる分裂は見られない。したがって35 Kのギャップを持つスピン成分に対応する信号は観測にかかっていないと考えられる。これはギャップが小さいため緩和時間（この場合、核スピンスピン緩和時間 T_2 ）が元々短く、より低い温度で信号が観測不可能になるためであろう（若しくは全く観測にかからないか）。何れにしてもNMRにより第二励起モードのギャップが検出されるということは、 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ がこのギャップに対応するスピン成分を含む、すなわち、第二励起モードが第一モードとは独立した励起であることの直接的な証拠である。

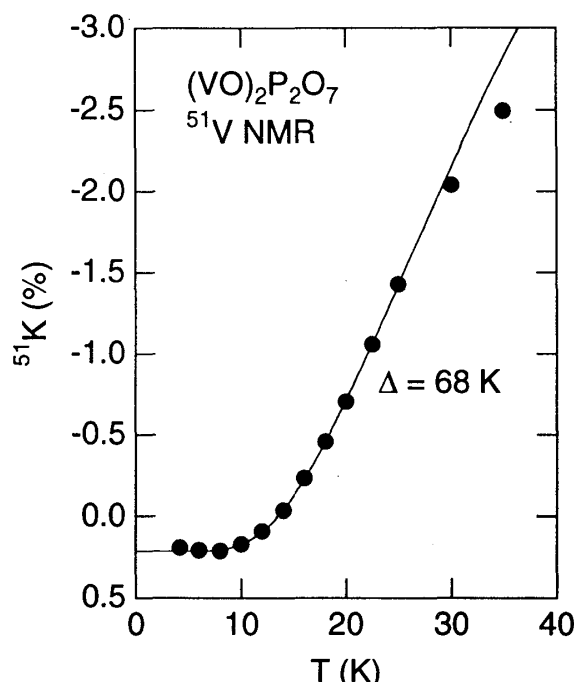


図6 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ における ^{51}V 核ナイトシフトの温度依存性. 実線は一次元スピンギャップ系に対するフィッティング.

5. 二種の交代鎖における交換相互作用の評価

$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ に存在する結晶学的に非等価なV鎖は磁気的にも独立で、それぞれ異なるスピンギャップを持っていると考えられるが、ギャップは2倍ほども違い、僅かな結晶学的差異によりこの違いを生じうるかという問題は更なる考察を必要とする。この節では、各V鎖における交換相互作用 J_1 , J_2 を見積もり、交換相互作用の原子間距離依存性について知られている経験則と照らし合わせて二成分モデルの妥当性について議論する。

J_1 , J_2 を見積もるためには幾つかの仮定を要する。まず、スピンギャップの値としては ^{31}P 核NMRにより求めた35 K, ^{51}V 核NMRにより求めた68 Kを採用する。これらは既に述べたように中性子非弾性散乱実験により決定された値と一致している。その他、ゾーン境界における励起エネルギー ϵ_{ZB} をb軸についての分散関係[4]から15.4 meV (= 179 K)とし、両V鎖で共通であるとする。この ϵ_{ZB} を用い $S=1/2$ 一次元反強磁性ハイゼンベルクスピン鎖の励起エネルギーに対する式 $\epsilon_{\text{ZB}} = \pi J/2$ により $J = (J_1 + J_2)/2$ を評価し、これと各々のギャップ値 Δ (35 Kまたは68 K) から ΔJ を求める。一方、 ΔJ の交代パラメータ $\delta = (1 - \alpha)/(1 + \alpha)$ に対する依存性は理論計算[9]により知られているので、求められた ΔJ の値から δ そして $\alpha = J_1/J_2$ を求め、先に評価した $J = (J_1 + J_2)/2$ と合わせ J_1 , J_2

を決定する。このようにして求めた J_1 , J_2 の値を対応するスピンギャップ Δ とともに表1に示す。

chain A, Bのどちらがより大きな(小さな)ギャップを持っているかについては、以下の二つの可能性がある。Garrettらの主張のように PO_4 四面体を介した相互作用が共有する

VO_5 ピラミッド辺を介した相互作用に比べ大きいとし、どちらもV原子間隔が小さいほど相互作用が強いと考えると、chain Aがより大きなスピンギャップを持つ。これはchain Aの方が PO_4 四面体によりブリッジされた側のV原子間隔が小さく(chain A: 5.13 Å, chain B: 5.18 Å)、辺を介した側のV原子間隔が大きい(chain A: 3.25 Å, chain B: 3.18 Å)ためである。辺を介した相互作用がより強い(J_1)と考えると逆にchain Bがより大きなギャップを持つことになる。どちらが現実的であるかは相互作用の起源が不明であるため現時点では分からないが、V原子がピラミッド型配位を持つ種々のV酸化物における交換相互作用の距離依存性を整理すると、 PO_4 四面体を介した相互作用がより大きいと考えた方が妥当であるとの主張もある[15]。

表に示すように、およそ2倍のギャップの違いを生じるには両V鎖の間で J_1 , J_2 ともに10 K程度(割合にしておよそ10%)の違いがあればよいことが分かる。では、この差が実際の結晶学的差異により生じうるであろうか?ピラミッド辺を介して交換相互作用しているV原子対に対しては、V原子間距離 d_{VV} が大きいほど相互作用は弱まり d_{VV}^{-10} に従って減少することが知られている[16]。これを $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ に適用するとchain A側のほうがおよそ20%交換相互作用を小さくすることができ、両鎖間の交換相互作用の違いを説明し得る。 PO_4 四面体を介した相互作用に関してはこうした経験則が知られていないばかりかその微視的起源についても不明であるので、結論的なことは言えない。しかしながら、辺を介した相互作用と同様、強い原子間距離依存があらうことは推測でき、求められた交換相互作用の差異を説明しうるものと考えられる。はっきりした結論を下すにはその微視的起源を含め、量子化学的な手法などを用い相互作用の大きさを評価していく必要がある。

6. おわりに

これまで眺めてきたように、 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ はギャップの異なる二種類の一次元反強磁性交代鎖から成るユニークな磁性体である。また、従来の常識では予想もしなかった遠距離にある磁性原子間にも相当の交換相互作用が働いている点も特徴的である。

性質の異なる二種以上のスピン系・電子系を同時に含む物質は高温超伝導体やその関連物質の中にもいくつか例が見られる。例えば高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ では金属的なCuO一次元鎖と超伝導を示す CuO_2 面が数Å間隔で隣接しているし(超伝導は結局は全体で起きるのだが)、同じ構造を持つ $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ では CuO_2 面は絶縁的で反強磁性秩

表1
 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ におけるスピンギャップと交換相互作用.

$\Delta(\text{K})$	$J_1(\text{K})$	$J_2(\text{K})$	J_2/J_1
35	124	103	0.83
68	136	92	0.67

序を示すのに対しCuO鎖は一次元的な金属伝導を保つ。これらの物質の研究に異種原子サイトの分離測定が可能なNMRが重要な役割を果たしているのは周知の通りである。(VO)₂P₂O₇の場合のように二種のスピン系の本質（何れも反強磁性交代鎖であるという意味で）が同じであるにも拘わらずその違いがNMRにより明瞭に区別できるということは、局所的プローブとしてのNMRの敏感さ・重要性を改めて示すものである。

PO₄四面体を介した交換相互作用のパスとして直接P原子が含まれるか否かについては一考を要する。この相互作用に関してはV-O-P-O-VというパスよりはむしろV-O-O-Vという次近接的なパスが本質で、P原子サイトとスピンが直接transferされている酸素原子サイトとの間の軌道の混成によりP原子サイトの局所磁場が生じていると考えるのが妥当であろう。スピンパイエルス物質CuGeO₃[17]や擬一次元系CuV₂O₆[18]などにおいても類似のパスを持つ次近接的な相互作用の重要性が指摘されており、その起源についての研究が待たれる。

最後に、紙面の都合で触れられなかったが、スピンギャップを持つ一次元スピン系のダイナミクスについては興味深い問題が数多く存在する。最近では場の理論的手法により核磁気緩和率の温度依存性なども計算されるようになり、理論と実験の定量的な比較が可能になってきている[19]。また、一次元スピンギャップ系に関するここ数年の研究で問題となっている、ナイトシフト（つまり一様磁化率）から求めたギャップよりも核スピン格子緩和率 $1/T_1$ から求めたものの方が大きく見積もられるという傾向[20]も単にデータ解析上のartifactというに止まらず、一次元スピン系の低エネルギー励起の本質にかかわる問題を含んでいるように思われる[21]。(VO)₂P₂O₇においても上記と同様の傾向が認められる[12,15]が、緩和率の測定に関してはナイトシフトの測定以上に（二種の一次元鎖の存在に起因する）非等価サイトの分離についての曖昧さが問題となるので、定量性などの細かい議論には残念ながら不向きである。最近Azumaらは全てのV鎖が結晶学的に等価な(VO)₂P₂O₇の高圧安定相の合成に成功した[22]。高圧相(VO)₂P₂O₇では常圧相における第二励起モードに対応するNMR信号が観測されないこと、つまり磁氣的に異種の一次元鎖が存在しないこと（当然ではある）が³¹P核NMRにより明らかになっており[23]、スピンドイナミクスに関する諸問題については、磁氣的により単純なこの高圧相(VO)₂P₂O₇に関する詳細なNMR研究が解決の端緒となるだろう。

本研究は東京大学物性研究所の山内徹氏、上田寛氏との共同研究です。この場を借りて深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] D.C. Johnston, J.W. Johnson, D.P. Goshorn and A.J. Jacobson: Phys. Rev. B **35** (1987) 219.
- [2] T. Barnes and J. Riera: Phys. Rev. B **50** (1994) 6817.
- [3] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 3463.
- [4] A.W. Garrett, S.E. Nagler, D.A. Tennant, B.C. Sales and T. Barnes: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 745.
- [5] Z. Hiroi, M. Azuma, Y. Fujishiro, T. Saito, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama and T. Ikeda: J. Solid State Chem. **146** (1999) 369.
- [6] R.S. Eccleston, T. Barnes, J. Brody and J.W. Johnston: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 2626.
- [7] D. Beltrán-Porter, P. Amorós, R. Ibáñez, E. Martínez, A. Beltrán-Porter, A. Le Bail, G. Ferey and G. Villeneuve: Solid State Ionics **32/33** (1989) 57.
- [8] D. A. Tennant, S. E. Nagler, A. W. Garrett, T. Barnes and C. C. Torardi: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 4998.
- [9] G. S. Uhrig and H. J. Shulz: Phys. Rev. B **54** (1996) R9624.
- [10] G. S. Uhrig and B. Normand: Phys. Rev. B **58** (1998) R14705.
- [11] A. Weisse, G. Bouzerar and H. Fehske: Eur. Phys. J. B **7** (1999) 5.
- [12] J. Kikuchi, K. Motoya, T. Yamauchi and Y. Ueda: Phys. Rev. B **60** (1999) 6731
- [13] T. Yamauchi, Y. Narumi, J. Kikuchi, Y. Ueda, K. Tatani, T. C. Kobayashi, K. Kindo and K. Motoya: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 3729.
- [14] M. Troyer, H. Tsunetsugu and D. Würtz: Phys. Rev. B **50** (1994) 13515.
- [15] J. Kikuchi, K. Motoya, T. Yamauchi and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. 掲載予定.
- [16] P. Millet, C. Satto, J. Bonvisin, B. Normand, M. Albrecht and F. Mila: Phys. Rev. B **57** (1998) 5005.
- [17] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3651. 次近接相互作用の重要性を指摘した論文としては、J. Riera and A. Dobry: Phys. Rev. B **51** (1995) 16098.
- [18] J. Kikuchi, K. Ishiguchi, K. Motoya, M. Itoh, K. Inari, N. Eguchi and J. Akimitsu: J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中, cond-mat/0004213.
- [19] J. Sagi and I Affleck: Phys. Rev. B **53** (1996) 9188.
- [20] Y. Itoh and H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 334.
- [21] 例えば S. Sachdev and K. Damle: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 943.
- [22] M. Azuma, T. Saito, Y. Fujishiro, Z. Hiroi, M. Takano, T. Kamiyama, T. Ikeda, Y. Narumi and K. Kindo: Phys. Rev. B **60** (1999) 10145.
- [23] 菊地他、日本物理学会講演概要集**55-1** (2000年春の分科会) p.392.